

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire

Présenté

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Filière: Chimie

Option: Chimie de l'Environnement

SAKER Salima

Thème

***ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU FER
DANS NaCl 3% PAR UNE NOUVELLE MOLÉCULE
DERIVÉE DE PHOSPHONATE***

Soutenu le : 07 octobre 2010

Devant le jury composé de:

M. B. SAIDANI	Professeur (U.A.M. Béjaïa)	Président
M. B. MESSAOUDI	Maître de conférences (U.A.M. Béjaïa)	Examineur
M ^{lle} . L. CHAAL	Maître de conférences (U.A.M. Béjaïa)	Examinatrice
M. N. BEZZI	Maître de conférences (U.A.M. Béjaïa)	Examineur
M ^m c. H. MAKHLOUFI-HAMMACHE	Maître de conférences (U.A.M. Béjaïa)	Rapporteur
M ^{lle} . N. ALIOUANE	Maître assistante (U.A.M. Béjaïa)	Invitée

RÉSUMÉ

L'inhibition de la corrosion du fer a été étudiée en milieu NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate (l'acide{Méthylènebis[(2-hydroxy-5,1,-phénylène) bisméthylène]} tétraphosphonique).

Les études gravimétriques et électrochimiques ont révélé une inhibition importante de la corrosion en présence de l'ATP. Les courbes de polarisation sont marquées par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques en présence de l'inhibiteur, et une inhibition importante du processus anodique. Les branches cathodiques sont très peu affectées.

Afin de mieux approcher le mécanisme d'inhibition, des spectres d'impédance ont été tracés à différentes concentrations de l'inhibiteur et à différents temps d'immersion. Les spectres d'impédance tracés après 30 minutes d'immersion sont caractérisés par l'apparition d'une nouvelle boucle aux hautes fréquence attribuée au film, ce qui met en évidence une cinétique de formation lente du film.

Les photos MEB montrent la formation d'un film dense et continu sur la surface du fer en présence de l'ATP et l'analyse EDX indique des pics attribués au phosphore et au carbone signe de la présence de la molécule. L'analyse infrarouge révèle la formation d'une liaison P-O...Fe ce qui confirme l'hypothèse de la formation d'un complexe entre le fer et l'ATP.

L'étude de l'effet de la température sur le processus de l'inhibition, révèle que l'inhibiteur est adsorbé physiquement. Ceci est confirmé par les valeurs obtenues des différents paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH , ΔS).

Mots clefs : fer, corrosion, phosphonate, température.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés de l'université ABDRAHMANE MIRA sous la direction de M^{me} **Makhloufi** maître de conférences à l'université de Béjaia. Je prie madame Makhloufi de bien vouloir trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir d'abord accepté de m'encadrer, et aussi, pour m'avoir fait profiter de ses connaissances dans l'électrochimie. Je la remercie pour l'aide constante et efficace qu'elle m'a apportée au cours de la réalisation de ce mémoire sans qui il n'aurait pu être mené à terme. Sa grande simplicité me servira d'exemple dans l'avenir.

Je remercie très sincèrement M^{lle} **Aliouane** d'avoir contribué très efficacement à ce travail en nous fournissant la molécule testée dans cette étude et de la confiance qu'elle m'a témoignée dès mon arrivée au laboratoire, et aussi, pour son aide dans la correction de ce mémoire. Sans elle, rien de cette étude n'aurait été possible.

Je tiens également à exprimer ma plus haute estime à Monsieur B. **Saidani**, professeur à l'université de Béjaia, pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire.

Je remercie vivement Monsieur **B. Messaoudi**, maître de conférences à l'université de Béjaia, pour avoir accepté d'examiner mon travail en faisant partie du jury, qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à M^{lle} **L. Chaal**, maître de conférences à l'université de Béjaia, d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur **N. Bezzi**, maître de conférences à l'université de Béjaia, qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de faire partie du jury de ce travail.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire et tous mes amis surtout Yacine et Ghania.

Je tiens à remercier mes très chers parents en témoignage de tout mon amour et ma reconnaissance, mes frères et sœurs et leurs enfants, Salim et ma belle famille.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
Références bibliographiques	3
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 : CORROSION ET PROTECTION.....	5
I.2 : CORROSION ELECTROCHIMIQUE DU FER EN MILIEUX AQUEUX.....	7
I.2.1 : Réaction de corrosion.....	7
I.2.2 : Facteurs de corrosion.....	9
I.2.2.1 : Influence de la température.....	9
I.2.2.2 : Influence du pH.....	9
I.2.2.3 : Influence des sels dissous.....	10
I.2.2.4 : Influence de la structure de l'échantillon.....	10
I.3 : GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	12
I.3.1 : Historique.....	12
I.3.2 : Définition.....	12
I.3.3 : Classes d'inhibiteurs.....	13
I.3.3.1 : Nature de l'inhibiteur.....	14
I.3.3.1.1 : Inhibiteurs organiques.....	14
I.3.3.1.2 : Inhibiteurs minéraux.....	14
I.3.3.2 : Mécanisme d'action électrochimique.....	14
I.3.3.3 : Mécanisme d'action interfaciale.....	15
I.3.3.3.1 : Adsorption des molécules inhibitrices.....	16
I.3.3.3.2 : Formation d'un film intégrant les produits de corrosion.....	17
I.3.3.4 : Domaine d'application.....	17
I.3.3.5 : Influence de la structure de l'inhibiteur sur le mécanisme d'inhibition.....	17
I.3.3.5.1 : Effet stérique.....	18
I.3.3.5.2 : Effet de synergie.....	18

I.3.3.5.2 : Effet de polymérisation.....	19
I.4 : LES INHIBITEURS DE CORROSION A BASE DE PHOSPHONATES.....	19
I.4.1 : Structure et utilisation des phosphonates.....	19
I.4.2 : Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion.....	20
Références bibliographiques.....	26
CHAPITRE II : MÉTHODES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	
II.1 : CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....	30
II.1.1 : Cellule électrochimique.....	30
II.1.1.1 : Électrode de travail.....	30
II.1.1.2 : Électrode de référence.....	30
II.1.1.3 : Électrode auxiliaire.....	31
II.1.2 : Milieu électrolytique.....	31
II.1.3: Dispositif électrochimique.....	32
II.2 : MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA PROTECTION PAR INHIBITEURS.....	32
II.2.1: Méthode pondérale.....	33
II.2.2: Méthodes électrochimiques stationnaires.....	33
II.2.2.1: La chronopotentiométrie.....	34
II.2.2.2: Méthode des droites de Tafel.....	34
II.2.2.3: Méthode de la résistance de polarisation.....	37
II.3 : MÉTHODES D'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE PROTECTION.....	38
II.3.1: Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	38
II.3.2: Caractérisation de l'état de surface.....	46
II.3.2.1: Microscopie électronique à balayage et EDX.....	46
II.3.2.2: Diffraction des rayons X.....	46
II.3.2.3: Spectroscopie infrarouge.....	47
Références bibliographiques.....	48

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 : NATURE DE L'INHIBITEUR.....	49
III.1.1 : Étude gravimétrique.....	49
III.1.2 : Variation du potentiel libre de corrosion.....	50
III.1.3 : Courbes de polarisation.....	53
III.1.4 : Mesure de la résistance de polarisation linéaire autour de E_{corr}	56
III.2 : MÉCANISME DE FORMATION DU FILM INHIBITEUR.....	58
III.2.1 : Mesure des impédances électrochimiques.....	58
III.2.1.1 : Après 30 minutes d'immersion.....	58
III.2.1.2 : À des temps d'immersion importants.....	64
III.2.2 : Influence du pH.....	68
III.2.3 : Mise en évidence de la contribution des oxydes-hydroxydes de fer dans la construction du film inhibiteur.....	71
III.3 : COMPOSITION ET CARACTERISATION DE LA SURFACE.....	72
III.3.1 : Caractérisation par MEB et EDX.....	72
III.3.2 : Diffraction des rayons X.....	77
III.3.3 : Caractérisation par l'infrarouge.....	79
III.4 : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.....	81
III.4.1 : Influence de la température sur le comportement voltampérométrique.....	81
III.4.2 : Calcul des énergies d'activation.....	86
III.4.3 : Mesure d'impédance.....	89
III.5 : ISOTHERME D'ADSORPTION.....	91
CONCLUSION.....	99
Références bibliographiques.....	101

INTRODUCTION

La protection contre la corrosion du fer et des aciers au carbone, en solution aqueuse neutre ou faiblement alcaline constitue l'une des applications industrielles les plus importantes (les complexes de l'industrie du pétrole, les ouvrages portuaires, les navires, les complexes de dessalement de l'eau de mer, les circuits de refroidissements,...). Compte tenu des risques de rupture de différentes structures exposées aux divers types d'endommagements, préjudiciables aux conditions de sécurité, à la protection de l'environnement, ou au coût de fonctionnement des installations, on comprend l'intérêt de développer des moyens de contrôle des processus de corrosion.

Les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ces derniers sont généralement des molécules minérales ou organiques qui, ajoutées en petite quantité, dans le milieu agressif permettent de réduire sensiblement la corrosivité du milieu en interférant directement sur la réaction de corrosion.

Le nombre de composés en usage va en se restreignant à cause de la toxicité de la plupart des composés efficaces. L'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie; ils sont actuellement préférés aux inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. La recherche de composés organiques potentiellement efficaces incite les chercheurs à s'engager dans la synthèse de nouvelles molécules. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en terme de protection métallique et environnementale. Parmi les plus utilisés figurent les amines, les carboxylates, les acides phosphonique, etc...

Nous proposons dans cette étude une nouvelle molécule non toxique dérivée de phosphonate pour l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3%. Cette molécule a démontré des

propriétés complexantes très importantes vis-à-vis des ions Fe^{3+} et Cu^{+2} [1,2]. En général, en plus de leurs propriétés complexantes, les phosphonates sont importants en biologie et en médecine [3-8]. Ils sont également utilisés dans l'inhibition de la corrosion et de l'entartrage [9-22].

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique relative aux concepts électrochimiques de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion du fer. Une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs à base de phosphonates utilisés dans le cas de la corrosion du fer et de l'acier est également présentée dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est relatif aux conditions et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. On y définit les milieux d'étude et on y décrit les diverses techniques utilisées.

L'ensemble des résultats obtenus relatifs au comportement du fer en présence du composé organique est présenté et discuté dans le troisième chapitre. Le but est d'étudier les propriétés inhibitrices et le mécanisme d'inhibition par cette nouvelle molécule, en utilisant les méthodes électrochimiques transitoires et non transitoires ainsi que différentes méthodes d'analyse et de caractérisation.

Cette étude se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et des perspectives de l'étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **N. ALIOUANE, S. CHAFAA, T. DOUADI, J .J. HELESBEUX, M.A. KHAN, , J. BOUET. O. DUVAL.** « Synthesis of nex benzylic di, tri and tétraphosphonic acids as potential chelating agents ». Phosphorus, Sulfur silicon; Relent. Elem, 2010 (accepté).
- [2] **N. ALIOUANE, S. CHAFAA, T. DOUADI, J .J. HELESBEUX, M.A. KHAN, O. DUVAL, J. BOUET.** « Novel polydentate phosphonic acid : protonation and stability constantes of complexes with (Fe(III) and Cu (II) in aqueous medium ». Heteroatom Chemistry. **21** (2010) 51.
- [3] **H. ALLGEIER, C. ANG, G. BOLD, R. DUTHALER, R. HECKENDORM, A. TOGNI.** Eur. Pat. Appl. EP 302,826, Feb 1989,39 pp ; Chem. Abstr.**122** (1990) 139560
- [4] **H. FLEISCH.** « Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism». Recent Results Cancer Res. **116** (1989) 1.
- [5] **M. HASCIMOTO, T. KAMIYA, K. HEMMI, H. TAKENO.** Tetrahedron Lett, **21** (1980) 99.
- [6] **J. ZHU, X. LU.** Chem. Soc. Commun. (1987) 1318.
- [7] **J. DE KLERK, A. VAN DIJK, AD. VAN HET SCHIP, BA. ZONNENBERG, PP. VAN RIJK.** « Pharmacokinetics of rhenium-186 after administration of rhenium-186-HEDP to patients with bone metastases». J Nucl Med. **33** (1992) 646.
- [8] **H. FLEISCH.** « Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism». Recent Results Cancer Res. **116** (1989) 1.
- [9] **S. RAMESH, S. RAJESWARY .**Corros. Sci **47** (2005) 151.
- [10] **G. CRISTINA,** Thèse de doctorat, université PARIS 6, (2000).
- [11] **RALSTON. P.H, PET.** Chem.Soc (1969) 1029.
- [12] **E. KALMAN,** Corrosion Inhibitors, vol. II, EFC Series, The Institute of Materials, London, (1994)12.
- [13] **I. FRACTEUR, A. CARNOT, S. ZANNA, P. MARCUS.** Appl. Surf. Sci. **252** (2006) 2757.
- [14] **S. MARCINKO, A. FADEEV,** Langmuir, **20** (2004) 2270.
- [15] **J.P. FOLKERS, C.B. GORMAN, P.E. LAIBINIS, S. BUCHHOLZ, G.M WHITESIDES, G. NUZZO,** Langmuir **11** (1995) 813.

- [16] **H. AMAR, A. DERJA, D. VILLEMIN, B. MORCEAU, T. BRAISAZ.** « Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media ». *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6162.
- [17] **H. AMAR, J. BENZAKOUR, A. DERJA, D. VILLEMIN, B. MORCEAU.** « A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution » *Electroanalytical. Chemi*, **558** (2003) 131.
- [18] **H. AMAR, T. BRAISAZ, D. VILLEMIN, B. MORCEAU.** « Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater ». *Mater. Chem. sci*, **110** (2008) 1.
- [19] **A. MARSCHALL, B. GREAVES, G. ENGSTROM.** « An internative low toxicity approach to Corrosion control of corrosion and deposition in cooling water systems ». *Corrosion 87*, San Fransisco, mars (1987).
- [20] **W. NEAGLE.** « Hydroxyphosphonoacetic acid (HPA). A mechanistic investigation of corrosion inhibition under cooling water conditions. *Surf. Interf. Character. Corros.* (1994).
- [21] **A. VERS, G. REINHARD, E. KALMAN.** « Study of the chemical passivation of iron by phosphonates ». *Werkstoffe. Corros.* **43** (1993) 28.
- [22] **I. SEKKIN, Y. HIRAKAWA,** *Corrosion NACE* **5** (1986) 272.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est consacré à une mise au point bibliographique se rapportant au processus de corrosion et d'inhibition de la corrosion. Une revue bibliographique concernant les inhibiteurs de corrosion à base de phosphonates utilisés dans les milieux neutres et faiblement alcalins est également présentée dans ce chapitre.

I.1 : CORROSION ET PROTECTION

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voir souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2].

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres :

- Composition chimique et microstructure du métal ;
- Composition chimique de l'environnement ;

- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.) ;
- Sollicitation mécanique (contraintes, chocs, frottements, etc.) ;

La corrosion est un processus spontané et insidieux qui peut se manifester sous plusieurs formes.

La **corrosion généralisée** est la plus répandue. Elle concerne toute la surface de l'objet exposé à l'environnement. Elle peut être uniforme ou galvanique, faire intervenir un ou plusieurs métaux. On utilise le terme de **corrosion uniforme** afin de définir les phénomènes d'oxydation qui s'étendent à la surface totale exposée du métal, sans présenter de sites préférentiels. Ainsi, un métal qui s'oxyde en se dissolvant de façon généralisée dans le milieu plus ou moins corrosif présente un type de corrosion uniforme. Les conséquences de ce processus se manifesteront par un amincissement du métal et ce, à un rythme dépendant de la vitesse de la réaction d'oxydation. La corrosion uniforme survient aussi lorsqu'il y a formation d'un film d'oxyde s'étendant à la totalité de la surface du métal. Ce film, lorsqu'il est isolant et non poreux provoque la passivation du métal et freine sa dissolution active au sein de la solution. La formation d'un tel film passivant est, la plupart du temps, bénéfique pour la protection du métal lorsqu'il constitue une barrière efficace contre les ions agressifs. Quand à la **corrosion galvanique** (appelée aussi corrosion bimétallique) est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux.

Lorsque la surface d'un métal est passivée ou recouverte d'un film isolant, elle devient sujette à la **corrosion localisée** [3]. Ce type de corrosion englobe entre autres la corrosion par piqûre, la corrosion caverneuse et galvanique, la corrosion intergranulaire et sélective ainsi que la corrosion par érosion et par fatigue. La **corrosion par piqûre** survient lorsqu'un film passivant subit une attaque très localisée par des ions agressifs et l'on assiste à la rupture du film protecteur en cet endroit précis. Une telle rupture sépare la surface exposée en deux zones se comportant électrochimiquement différemment. À la rupture du film, la vitesse de corrosion à la zone d'attaque est accélérée de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la zone passive. Le diamètre d'un site de rupture du film passivant est souvent très petit (quelques dizaines de μm) et il en résulte que la surface cathodique est de grandeur disproportionnée par rapport à la surface anodique. Ainsi, d'énormes densités de courant sont mesurées au site de piqûre et ce courant d'oxydation mène à la formation de trous

possiblement très profonds. Ce type de corrosion provoque souvent une détérioration importante des propriétés mécaniques du métal et les dommages provoqués peuvent conduire à la rupture de la pièce.

La **corrosion caverneuse** est un second type d'attaque localisée que l'on observe sur un métal passivé. Ce type d'attaque se localise aux sites hétérogènes du métal comme par exemple à l'interstice entre deux matériaux différents ou simplement dans un coin. Ce type de corrosion est causé par un séjour de la solution aux sites hétérogènes précédant la rupture de la couche isolante (film d'oxyde). Lorsque la surface est passivée, il subsiste habituellement un lent processus de corrosion provoquant une légère acidification de la solution. Alors, lorsqu'il y a séjour de la solution à un site préférentiel et que la composition de la solution s'y acidifie, ce site est plus vulnérable et devient le siège de l'attaque localisée.

La **corrosion sélective** est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La **corrosion intergranulaire** est une attaque sélective aux joints de grains.

La **corrosion érosion** est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

La **corrosion fatigue** est souvent observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique et bactérienne.

I.2 : CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE DU FER EN MILIEUX AQUEUX AÉRÉS

L'utilisation des aciers dans les milieux marins est très répandue, en particulier dans l'industrie du pétrole. Néanmoins, si la corrosion du fer et des aciers en milieux acides a fait l'objet de plusieurs travaux, un nombre beaucoup plus restreint d'études concerne les milieux neutres. En effet, la formation d'une couche poreuse des produits de corrosion à travers laquelle diffuse l'oxygène dissous, rend l'étude cinétique du système électrochimique plus complexe. Dans les travaux de la littérature [4-6], il est montré que la cinétique de corrosion de l'acier est sous contrôle diffusionnel de l'oxygène dissous ou mixte (activation diffusion)

et ce, selon les conditions hydrodynamiques et le temps de maintien de l'acier au potentiel de corrosion.

I.2.1 : Réaction de corrosion

Dans un milieu agressif, le fer est sujet à des réactions d'oxydation, qui se caractérisent par la création sur sa surface de sites anodiques et cathodiques entre lesquels circule un courant.

L'oxydation du métal a lieu sur les sites anodiques selon la réaction :



Les ions ferreux Fe^{2+} passent en solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Etant donné que la réaction de dissolution du fer est rapide, la vitesse globale ne dépend que de celle de la réaction cathodique qui, elle, est souvent lente.

En milieu non aéré, la réaction cathodique est la réduction de protons H^{+} avec dégagement d'hydrogène :



Si la solution contient de l'oxygène dissous, celui-ci peut être réduit. Selon le pH du milieu :

-en milieu très acide :



-en milieu, neutre ou alcalin :

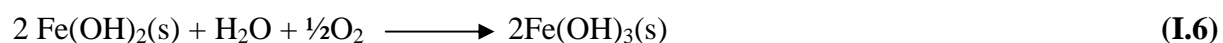


En couplant les réactions (I.1) et (I.4) et en prenant en compte le fait que l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est insoluble, on peut écrire la réaction globale :



A la surface, l'hydroxyde ferreux Fe(OH)_2 ou l'oxyde ferreux hydraté, se dépose en une couche à travers laquelle l'oxygène diffuse.

L'oxygène dissous peut également oxyder l'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique qui est insoluble dans un grand domaine de pH



Selon la vitesse d'oxydation et le pH, on obtient en surface, des oxydes de fer plus ou moins hydratés et de structures cristallographiques différentes.

I.2.2 : Facteurs de la corrosion du fer et des aciers

Les facteurs régissant la corrosion du fer et de l'acier qui ont été les plus étudiés sont la concentration de l'oxygène dissous, la température, le pH, la salinité, la vitesse de circulation du fluide corrosif.

I.2.2.1 : Influence de la température

La température réduit souvent les capacités de lutte anti-corrosion d'un matériau, car les films passifs se forment de plus en plus difficilement et leur stabilité diminue, étant donné que le phénomène de diffusion dans le métal est accéléré à haute température.

I.2.2.2 : Influence du pH

L'influence du pH du milieu sur la corrosion est illustrée par la figure **I.1 [7]**.

Quand le pH est compris entre 4 et 10, la cinétique de la corrosion du fer ne dépend que de la vitesse de diffusion de l'oxygène vers le métal. Les produits de la corrosion formés à la surface du métal constituent une barrière à la diffusion ; elle est souvent constituée d'un hydroxyde ferreux. Pour les pH inférieurs à 4, le film d'oxyde n'est pas stable, l'augmentation de la cinétique de corrosion est due à la réduction des protons et à celle de l'oxygène. Au dessus de pH=10, l'augmentation de la basicité du milieu entraîne l'augmentation du pH de l'interface ; la couche d'oxyde est plus faible et la vitesse de corrosion diminue.

I.2.2.3 : Influence des sels dissous

La figure **I.2 [8]** représente la variation de la vitesse de corrosion d'une électrode de fer immergée dans une solution aérée de chlorure de sodium en fonction de la concentration de celle-ci.

La vitesse de corrosion commence par augmenter avec la concentration du chlorure de sodium puis passe par un maximum à partir de trois pour cent en poids et diminue à des valeurs très faibles. On attribue ce comportement à la diminution de la solubilité de l'oxygène en solution saline concentrée.

Au maximum de la courbe de la figure **I.2**, on considère que le métal se précipite en chlorure ferreux FeCl_2 .

I.2.2.4 : Influence de la structure de l'échantillon

La texture et la structure d'un matériau donné jouent un rôle très important dans la détermination de sa durée de vie. A cet effet, il faut prendre en considération à chaque fois la composition de l'alliage, l'hétérogénéité cristalline, la forme des pièces, les défauts de fabrication, les procédés d'élaboration, les sollicitations mécaniques que va subir le matériau, les procédés d'assemblage (couple galvanique, soudure, etc.), ainsi que l'état de surface de l'échantillon, pour mieux comprendre le comportement du matériau vis-à-vis du milieu agressif auquel il est confronté.

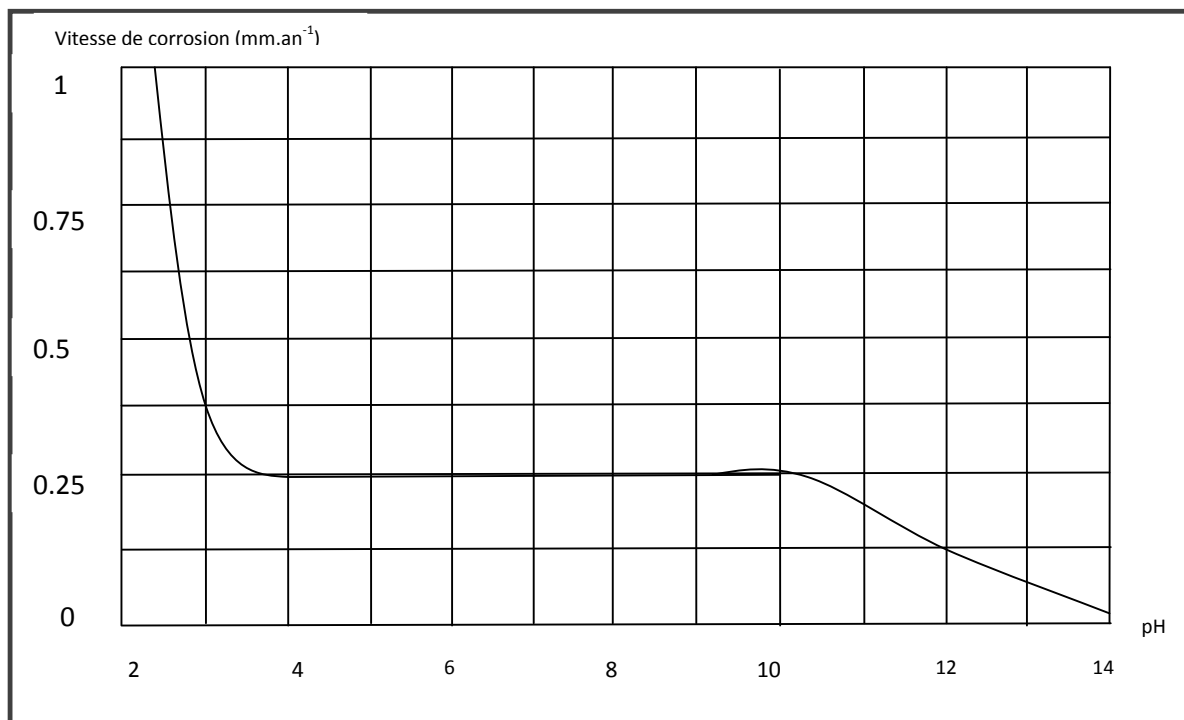


Figure I.1 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu aqueux en fonction du pH [7].

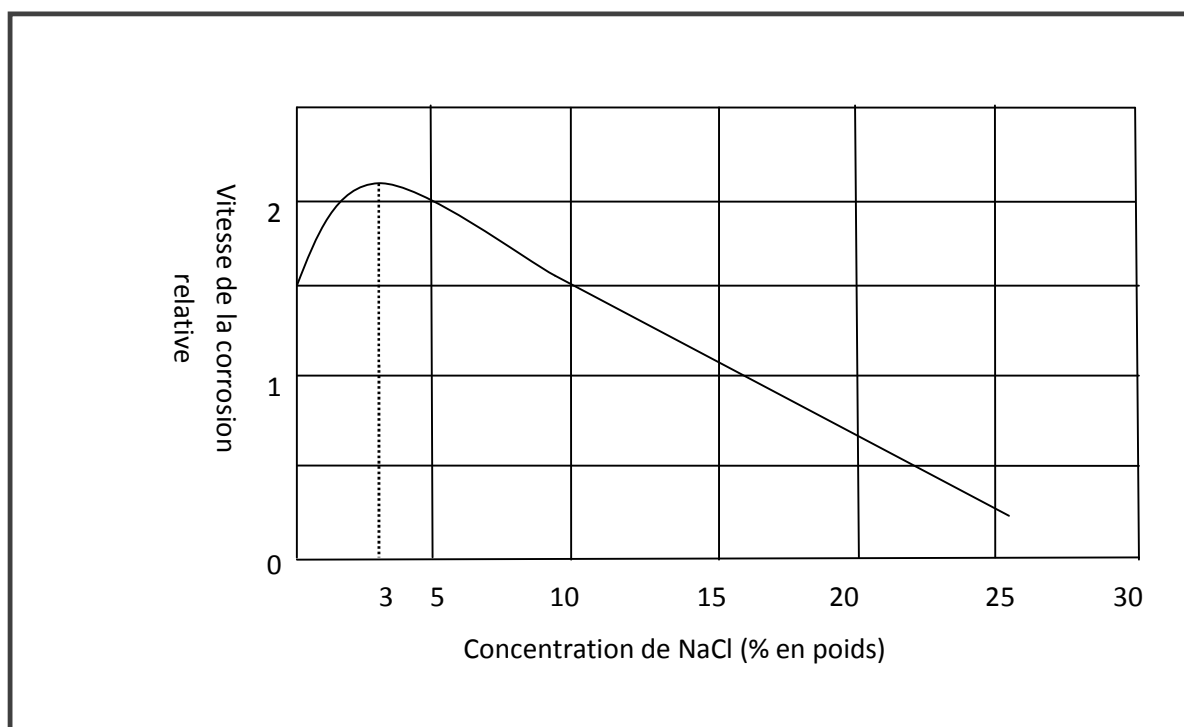


Figure I.2 : Influence de la concentration en ions chlorures sur la corrosion d'une électrode de fer immergée dans une solution aérée à température ambiante [8].

I.3 : GÉNÉRALITÉS SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

I.3.1 : Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs».

Le nombre important d'articles publiés à ce jour témoigne d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [9]. De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers....

Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé.

I.3.2 : Définition

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une *“substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif”* [10].

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

I.3.3 : Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion (figure I.3), généralement ils sont classés par [10,3] :

- Réaction partielle
- Domaine d'application
- Mécanisme réactionnel
- Nature de l'inhibiteur

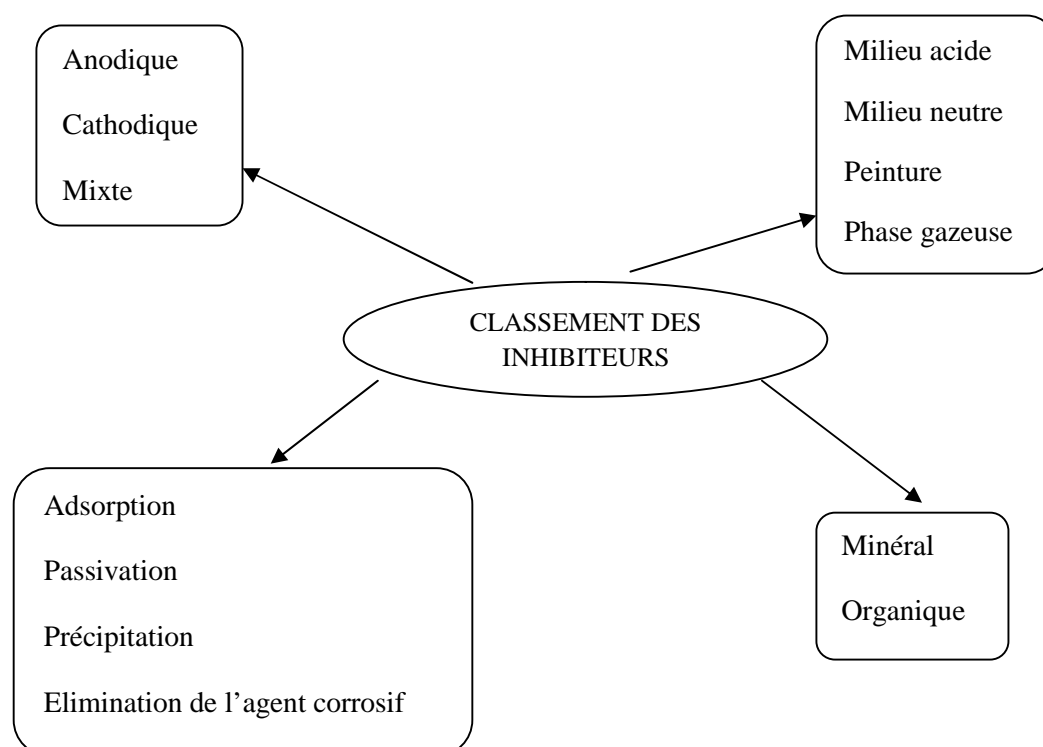


Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion

I.3.3.1 : Nature de l'inhibiteur

I.3.3.1.1 : Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les composés organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [11]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

I.3.3.1.2 : Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{+2} et Zn^{+2} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tel que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... [12-15]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

I.3.3.2 : Mécanisme d'action électrochimique

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (figure I.4). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de

l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

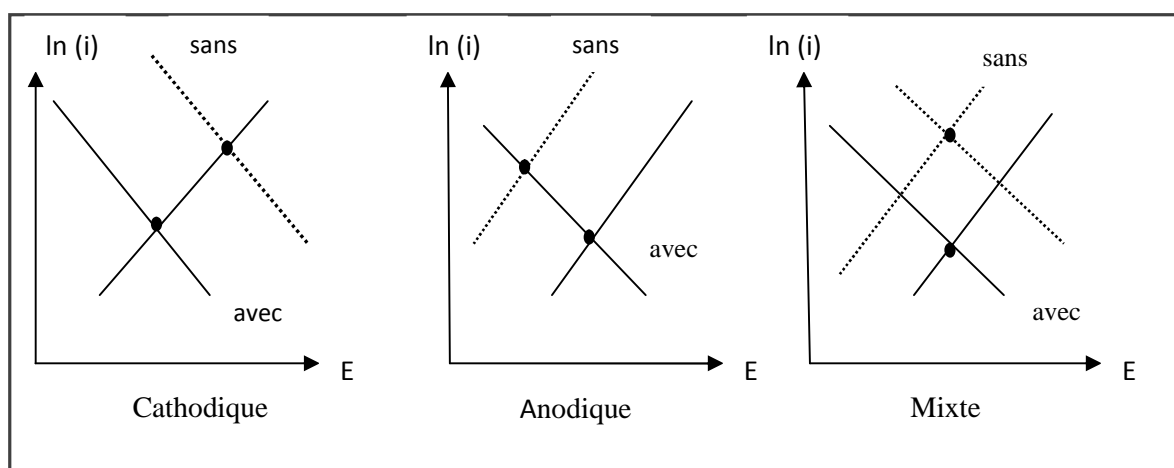


Figure I.4 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.

I.3.3.3 : Mécanismes d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemples, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmantes pour la protection de l'acier [16]) en milieu aqueux de pH neutre.

I.3.3.3.1 : Adsorption des molécules inhibitrices

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de force sont à distinguer :

- les forces de *dispersion* (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal.
- les *liaisons hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine,
- les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électriques (forces électrostatiques).

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{ZC}).

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Elle, au contraire consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées ; la chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

I.3.3.2 : Formation d'un film intégrant les produits de corrosion

Cette forme d'inhibition, appelée également « inhibition d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [17-19]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.3.3.4 : Domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [19]:

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits de refroidissement et dans le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- En milieu organique de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des peintures qui sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

I.3.3.5 : Influence de la structure de l'inhibiteur sur le mécanisme d'inhibition

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, notamment les molécules aromatiques et les macromolécules à chaînes linéaires ou branchées contiennent une partie apolaire

hydrophobe qui est relativement volumineuse (constituée principalement d'atomes d'hydrogène et de carbone), et une partie polaire, hydrophile, faisant intervenir généralement des atomes d'azote, de soufre, d'oxygène et parfois de sélénium ou de phosphore.

Généralement, la molécule s'adsorbe à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.5).

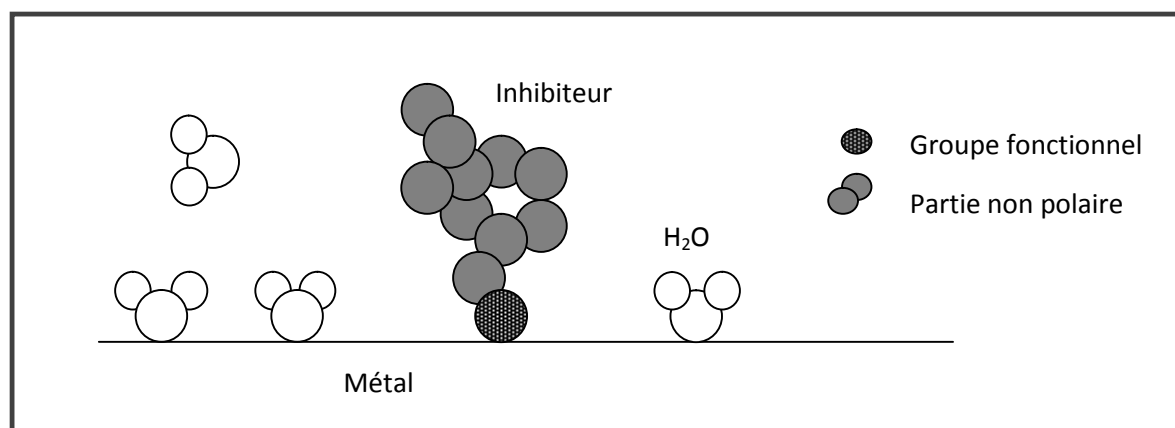


Figure I.5: Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux.

I.3.3.5.1 : Effet stérique

L'effet stérique de recouvrement de substrat par la molécule organique intervient dans l'efficacité inhibitrice. Ainsi, par exemple, lorsque la chaîne latérale du disulfure aliphatique (R_1-S-R_2) augmente, l'efficacité inhibitrice augmente aussi. Cet effet peut être attribué à l'effet inductif donneur des groupements alkyl. En revanche, lorsque la chaîne continue de s'allonger, l'efficacité inhibitrice diminue suite à l'effet d'écran sur le pouvoir d'adsorption de l'atome de soufre.

I.3.3.5.2 : Effet de synergie

L'effet de synergie est le résultat de la présence de deux inhibiteurs dans la solution ; dans ce cas l'efficacité est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément. Ainsi, la présence de deux composés organiques de type « phosphonate » et « silicate » [20] et de type « amine » et « azole » [21] donne un grand effet inhibiteur.

I.3.3.5.2 : Effet de polymérisation

Certains inhibiteurs sont très efficaces suite à une polymérisation pendant l'inhibition. Cette polymérisation entraîne la répétition de groupements fonctionnels identiques qui conduisent à une meilleure adsorption sur le métal.

I.4 : LES INHIBITEURS DE CORROSION À BASE DE PHOSPHONATE

On assiste actuellement à une intensification de la recherche de nouvelles molécules, justifiée entre autre par le besoin de protection de l'environnement. Les performances recherchées s'évaluent donc en terme de protection métallique et environnementale.

Parmi ceux qui sont les plus utilisés et possédant des propriétés inhibitrices de corrosion, figurent les amines, les polyacrylates, et les dérivés phosphorés tels que les acides aminophosphoniques, les phosphonates, les acides phosphocarboxyliques.

Un certain nombre d'articles ont évoqués l'utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion des métaux.

I.4-1 : Structure et utilisation des phosphonates

De structure voisine des polyphosphates, mais avec un squelette contenant des liaisons P-C au lieu des liaisons P-O, les phosphonates sont de ce fait beaucoup moins sensibles que les polyphosphates à l'hydrolyse, donc à la décomposition en orthophosphates eutrophisants. Les liaisons C-P présentes dans les phosphonates sont beaucoup plus fortes que les liaisons P-O dans les polyphosphates. [22, 23].

Les anions correspondants aux acides phosphoniques sont appelés phosphonates. Ceux qui sont les plus utilisés ont une structure analogue à celle des aminocarboxylates tel que l'éthylenediaminetetraacétate (EDTA) et la nitrilotriacétate (NTA).

Ils sont caractérisés par leur bonne stabilité chimique et leur solubilité dans l'eau, ce qui permet leur usage dans la production de l'huile, dans la formulation de détergents et dans l'inhibition de la corrosion et de l'entartrage [24].

Selon l'IUPAC les phosphonates sont de bons agents chélatants, ils ont des applications variées, tel que l'industrie du textile, du papier, pour complexer les métaux lourds dans les solutions décolorantes exemptes de chlore. Ce sont des composés importants d'un point de vue biologique [25, 26], leur utilité clinique dans la lutte contre l'activité microbienne leur confère un intérêt croissant [27, 28]. Ils sont notamment utilisés en médecine, pour chélater les radionucléides dans le traitement du cancer osseux [29] et dans l'hypercalcémie osseuse [30]. Ces composés ne sont pas seulement des agents chélatants, mais sont aussi très utilisés dans les circuits de refroidissement des eaux comme inhibiteurs d'entartrage.

Dans les détergents, les phosphonates sont utilisés comme une combinaison d'agent chélatant, d'inhibiteur d'entartrage et de stabilisateur d'agents blanchissants [31].

La consommation mondiale en phosphonates était de 56,000 tonnes en 1998 [32], dont 16,000 en Europe [33] en 1998. Les phosphonates les plus utilisés en volume sont le HEDP (acide 1-Hydroxyethane(1,1-diylbisphosphonique)) et le DTPMP (acide Diethylenetriaminepentakis (méthylénephosphonique)).

Une revue bibliographique [34] sur le sort des phosphonates dans l'environnement a montré que leur toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques est faible [34-35], leur facteur de bioconcentration dans les poissons est très faible, ils sont très peu absorbés par l'appareil gastro-intestinal et une très grande quantité de la dose absorbée est excrétée par les reins. Leur toxicité vis-à-vis de l'être humain est elle aussi très faible, vu que les phosphonates sont utilisés dans le traitement de plusieurs maladies [30,36].

Dans le milieu naturel, les bactéries jouent un rôle primordial dans le processus de biodégradation des phosphonates. Le premier phosphonate naturel identifié était l'acide 2-aminoethylphosphonique [37]. Il a été trouvé dans les membranes des plantes et des animaux. Grâce à la présence des phosphonates naturels dans l'environnement, les bactéries ont développé le pouvoir de métaboliser les phosphonates en sources nutritives.

I.4.2 : Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion

L'examen de la bibliographie consacrée au phénomène d'inhibition de la corrosion par les molécules organiques amène à constater que les phosphonates sont en général de bons agents inhibiteurs. Utilisés comme inhibiteurs de corrosion depuis 1960 [38, 39], ils inhibent surtout dans les milieux neutres et légèrement alcalins en présence de l'oxygène dissous et agissent

généralement sur la réaction anodique. Etant de bons agents complexants, ils forment facilement des complexes avec différents ions métalliques. La constante de solubilité de ces complexes étant généralement faible leur formation à l'interface peut inhiber la dissolution métallique.

L'influence de quelques composés contenant des fonctions phosphoniques sur la corrosion de l'acier en milieu neutre a été étudiée par divers auteurs [40-42]. Ainsi, la formation d'une liaison stable M-O-P a déjà été mise en évidence notamment dans le cas d'alkyl-N aminodiméthylphosphonate sur l'acier [40]. Par ailleurs, les groupements phosphoniques réagissent fortement avec les oxydes, essentiellement par la formation des liaisons stables M-O-P [41, 42].

AMAR et coll [43, 44], ont étudié l'action inhibitrice sur la corrosion du fer de deux molécules à savoir l'acide piperidin-1-yl-phosphonique (APP) et de l'acide (4-phosphonopiperazin-1-yl) phosphonique (APPP) dans NaCl3%. Les auteurs ont évalué le pouvoir des deux composés en utilisant la perte de poids et des techniques électrochimiques à savoir, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été démontré que les composés agissent essentiellement comme inhibiteur cathodique et que l'adsorption sur la surface du fer ARMCO se fait selon l'isotherme de Langmuir. Ils ont constaté que l'efficacité augmente lorsqu'un deuxième centre actif est additionné à la position para à la molécule APP pour obtenir la molécule APPP.

Plus récemment, ces auteurs ont étudié l'effet de l'acide thiomorpholin-4-phosphonique (ATMP) et l'acide morpholin-4-méthyl-phosphonique (AMP) sur l'acier dans l'eau de mer naturelle par différentes techniques [45]. Les courbes de polarisation montrent qu'ils agissent comme inhibiteurs mixtes, néanmoins le caractère anodique est plus marqué. Ces auteurs conclut que l'efficacité inhibitrice est due à la formation d'un complexe sur la surface de l'acier à travers l'identification par infrarouge de la liaison P-O...Fe.

D'autres auteurs [46, 47] ont rapporté que l'acide hydroxyphosphonoacétique (AHP), peut induire l'inhibition de la corrosion. Il agit à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques. L'inhibition est attribuée à la formation d'un film protecteur de complexe entre le fer (II) et l'acide phosphonique.

A. VERS et coll [48] ont montré que l'acide 1 hydroxy-éthane-1,1-diphosphonique (HEDP), à faible concentration, dissout la couche d'oxyde présente sur la surface sans initier de corrosion par piqûration. A forte concentration, l'action de l'acide se limite à la dissolution des oxydes déposés sur la surface, sans aucun effet inhibiteur de la corrosion.

SEKINE et coll [49] ont examiné l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3% par l'HEDP. Il a été observé que l'efficacité de l'inhibiteur augmentait avec la concentration. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du composé testé obéit à l'isotherme de Langmuir jusqu'à 50 mg/l.

L'efficacité des phosphonates augmente considérablement en présence du cation métallique de zinc, de calcium et de magnésium [39, 49-53].

L'étude de KALMAN et coll [39] sur l'action de l'HEDP seul a révélé qu'il existe une concentration optimale d'utilisation de ce produit en tant qu'inhibiteur de corrosion (10^{-4} mol/l). Au dessous de cette concentration l'HEDP inhibe la corrosion et au-delà de cette concentration l'activité inhibitrice diminue. Ils ont également montré que la présence des ions Ca^{+2} et Zn^{+2} augmente considérablement l'efficacité inhibitrice de l'HEDP, formant un film lisse et dense, plus épais que pour l'HEDP seul.

Y. GONZALEZ [51], a montré que pour un acier immergé dans une solution de NaCl 0.5 M, l'acide ATMP agit comme un inhibiteur anodique, son action protectrice est favorisée pour un pH plus basique. Le pouvoir inhibiteur de l'ATMP a été amélioré en le combinant avec du chlorure de zinc (98%). Ce résultat traduit un effet de synergie entre l'ATMP et les ions de zinc. Le même effet de synergie a été observé par RAJENDRAN et coll. entre un sel de zinc et l'acide phenyl phosphonique (APP) [54], l'ATMP [55] et l'HEDP [56].

M.C LAFONT et coll [57], ont étudié l'efficacité de produits dérivés de phosphonates en association avec des sels de zinc sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu chloruré, la détermination des courants cathodiques et anodiques de corrosion a permis aux auteurs de conclure que le mélange d'inhibiteurs à une concentration de 200 mg/l, réduit de 97% la vitesse de corrosion de l'acier dans ce milieu.

SALASI et coll [20] ont étudié l'effet de synergie entre l'HEDP et le silicate de sodium. Les spectres d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation ont révélé un effet de synergie important à faible concentration en HEDP.

OCHOA et coll. [58] ont étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des mélanges de composés organiques pour le traitement des eaux des circuits de refroidissement. Les résultats permettent de mieux comprendre le mécanisme d'action d'une formulation inhibitrice de corrosion constituée d'amines grasses (AG) et de sels d'acide phosphonocarboxylique (SAPC). Le tracé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées afin de caractériser le mode d'action de chaque inhibiteur et d'optimiser les concentrations de chacun des composés dans le mélange. Des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons ont mis en évidence la formation d'un chélate entre les molécules de SAPC et la couche superficielle d'oxyde/hydroxyde de fer. Un mécanisme d'adsorption compétitive a été proposé pour rendre compte de l'effet de synergie observé. Le mécanisme d'inhibition du mélange inhibiteur dépend de la vitesse de rotation qui est relié à l'influence des conditions hydrodynamiques sur la cinétique anodique.

Les dérivés des phosphonates ont été utilisés également dans les traitements de surface en tant que revêtement. Ils possèdent un excellent pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion des métaux.

Dans ce contexte, T. Hang [59], a développé un traitement de surface associé à la formation d'un film organique par des composés phosphatés et phosphonés pour la protection contre la corrosion des aciers au carbone. Parmi les trois dérivés phosphonés retenus, un diacide laurylphosphonique (ALP), un monoacide l'éthyllaurylphosphonate (ELP) et un diester diéthyllaurylphosphonate (DELP) possédant la même longueur de la chaîne carbonée, seul (ELP) avec un groupement OH forme un film protecteur. Le diacide (ALP), peut également conduire à la formation d'un film favorisée par une augmentation de la température de la solution de traitement. La même étude a montré que le film formé par le phosphonate (ELP) est beaucoup plus résistant à la corrosion que le film formé par l'acide phosphate tridécyle (APT). Ainsi à partir des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge, l'auteur a montré que le film formé sur un acier au carbone par l'éthyllauryl-phosphonate (EPL) est dû à la formation d'un complexe de surface de type $\text{Fe}(\text{ELP})_2$.

Auparavant, il a été rapporté que les films inhibiteurs se forment après plusieurs heures et même après des jours dans certains cas, tout dépend du degré de corrosivité du milieu [39].

Les couches minces d'acides-alkyle phosphoniques ont déjà été utilisées comme des films protecteurs contre la corrosion des différents métaux tels que le fer [60, 61], l'aluminium [61, 62], et le zinc [62, 63].

La formation des films phosphonates est un processus spontané qui peut s'accomplir par une simple immersion dans une solution aqueuse contenant des composés phosphoniques. Une inhibition importante de la corrosion par ces produits a été observée, marquant une diminution importante du courant de dissolution anodique du substrat métallique. Le film d'inhibiteur est supposé avoir une structure dense et continue, il a déjà été observé que l'oxyde joue un rôle important dans le processus d'adsorption des phosphonates sur le fer [60, 64]. Pour les études des métaux ferreux en milieu neutre ou alcalin, les phosphonates les plus utilisés sont répertoriés dans le tableau I.1

Auteurs	Phosphonates utilisées	Techniques utilisées
I. FELHOSI, E. KALMAN, J. TELEGDI, G. PALINKAS [61,65]	Acide α,ω -diphosphonique $H_2O_3P-(CH_2)_n-PO_3H_2$; n=7,8 et 9 ; n=5-10 Acide 1-phosphonique $(H-CH_2)_n-PO_3H_2$ n=6,7, 8, et 10	Chronopotentiométrie, impédancemétrie, courbes de polarisation, Chronoampérométrie.
M. DUPRAT, M.C. LAFONT, F. DABOSI, Y. GONZALEZ, N. PEBERE, F. MORAN, TO X.H, N. PELAPRAT, B. BOUTEVAIN, Y. HERVAUD. [4, 65, 66].	ATMP + amine grasse, ATMP + Zn^{+2} , Phosphonates organiques à longue chaîne	Courbes de polarisation, impédancemétrie, gravimétrie, XPS, spectroscopie infrarouge.
H. AMAR, J. BENZAKOUR, D. VILLEMEN, B. MORCEAU, T. BRAISAZ [43, 44].	APP et PPPA	Courbe de polarisation, gravimétrie, chronopotentiométrie, SAA, impédancemétrie, MEB.
P. J. SULLIVAN, B. J. HEPBURN [67].	ATMP, HEDP, PBTC, HPA	Courbes de polarisation, perte de masse
T. HANG [59]	ALP, ELP, DELP	Impédancemétrie, courbes de polarisation, MEB, XPS, infrarouge.

Tableau I.1 : Études sur les phosphonates en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

ATMP : acide amino-triméthyl phosphonique

APP : Acide piperidin-1-yl-phosphonique

APPP : l'acide 4-phosphono-piperazin-1-yl-phosphonique

HEDP : acide 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonique

PBTC : acide 2-phosphono-butane-1,2,4-tricarboxylique

AHP : acide hydroxy-phosphono acétique

ALP : acide l'aurylphosphonique

ELP: l'éthyllauryl-phosphonate

DELP: diéthyllaurylphosphonate

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **D. LANDOLT**, Traité des matériaux- 12. Corrosion et chimie de surface des métaux, presses polytechniques et universitaire Romande (1993).
- [2] **J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J.TALBOT**, Métallurgie générale, Masson Editeurs (1969).
- [3] **J. BENARD, A. MICHEL, R. PHILIBERT et J. TALBOT**. Métallurgie générale. 2^{ème} édition. Masson. Paris. Chapitre 13 (1991).
- [4] **M. DUPRAT, M.C. LAFONT, F. DABOSI**, « Study of corrosion and inhibition process of carbon steel in a low conductivity medium by electrochemical methods». Electrochem. Acta, **30** (1985) 353.
- [5] **M.DUPRAT** thèse de Doctorat d'Etat INP, Toulouse (1981).
- [6] **L. CHAAL**, mémoire de Magister, Bejaia (2001).
- [7] **F.LAQUE**, corrosion Handbook , John WILEY, New York (1948).
- [8] **J.PERRAIS, C.MARTIN, J.LEDION**, Matériaux et technique, septembre-octobre (1990) 19.
- [9] **H.E. WALDRIP**, Corrosion, **4** (1948) 611.
- [10] **C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE**. « Corrosion et anticorrosion », chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [11] **C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE**. « Inhibiteurs de corrosion ». In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [12] **I.L. ROZENFELD**, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [13] **C.C. NATHAN**, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [14] **M. KOUDELA, J. SANCHEZ, J. AUGUSTINSKY**, J. Electrochem. Soc., **129** (1982) 1186
- [15] **G.H. NANCOLLAS**, Corrosion, **39** (1983) 77.
- [16] **N. TSUJI, K. NOZAWA**, Corros. Sci., **42** (2000) 1523.
- [17] **P. LORBEER, W.J. LORENZ**, Electrochim. Acta, **25**, 375 (1980).

- [18] **F. MANSFELD, M.W. KENDING, W.J. LORENZ**, *Electrochem. Soc.*, **32** (1985) 290.
- [19] **F.H. KARMAN, E. KALMAN, I.CSERNY, L. KOVER**, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 69.
- [20] **M. SALASI, T. SHAHRABI, E. ROAYAEI, MA. ALIOFKHAZRAEI**. *Mater. Chem Phys.* **104** (2007) 183.
- [21] **V. V. PANASYUK, L. V. RATYCH**. *Mater. Sci*, **30** (1995) 10
- [22] **A. HARRIS, A. MARSHALL**. « Corrosion prevention et control », August, (1980) 17.
- [23] **E. KALMAN**. Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion inhibitors (7SEIC) *Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N°1* .**91** (1990) 583.
- [24] **S. RAMESH, S. RAJESWARY** .*Corros. Sci* **47** (2005) 151.
- [25] **H. ALLGEIER, C. ANG, G. BOLD, R. DUTHALER, R. HECKENDORM, A. TOGNI**. *Eur. Pat. Appl. EP 302,826*, Feb 1989,39 pp ; *Chem. Abstr.***122** (1990) 139560
- [26] **T. KAMIYA, K. HEMMI, H. TAKENOUTI, M. HASCIMOTO**. *Tetrahedron Lett*, **21** (1980) 95.
- [27] **M. HASCIMOTO, T. KAMIYA, K. HEMMI, H. TAKENO**. *Tetrahedron Lett*, **21** (1980) 99.
- [28] **J. ZHU, X. LU**. *Chem. Soc. Commun.* (1987) 1318.
- [29] **J. DE KLERK, A. VAN DIJK, AD. VAN HET SCHIP, BA. ZONNENBERG, PP. VAN RIJK**. « Pharmacokinetics of rhenium-186 after administration of rhenium-186-HEDP to patients with bone metastases ». *J Nucl Med.* **33** (1992) 646.
- [30] **H. FLEISCH**. « Bisphosphonates: a new class of drugs in diseases of bone and calcium metabolism ». *Recent Results Cancer Res.* **116**(1989) 1.
- [31] **H. MAY, H. NIJS, V. GODECHARLES**. « Phosphonates. Multifunctional ingredients for laundry detergents ». *Household Pers Prod Ind*, **23** (1986) 50.
- [32] **B. DAVENPORT, A. DEBOO, F. DUBOIS, A. KISCHI**. CEH report: chelating agents. SRI Consulting, Menlo Park, CA, USA, 2000.
- [33] **T. KNEPPER, H. WEIL**. « Study on the entry of synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties into the aquatic environment ». *Vom Wasser.* **97** (2001) 193
- [34] **B. NOWACK**. « Environmental chemistry of phosphonates ». *Water . resea.* **37** (2003) 2533.

- [35] **E. VAN HULLEBUSCH, P. CHAZAL, V. DELUCHAT.** « Influence of phosphonic acids and EDTA on bacterial copper toxicity ». *Toxicol Environ Chem.* **82** (2002) 75.
- [36] **M. FRANCIS, R. CENTENE.** « The development of diphosphonates as significant health care products ». *Chem Educ.* **55** (1978) 760.
- [37] **M. HORIGUCHI, M. KANDASTU.** «Isolation of 2-aminoethane phosphonic acid from rumen protozoa». *Nature.* **184** (1959) 901
- [38] **RALSTON. P.H, PET.** *Chem.Soc* (1969) 1029.
- [39] **E. KALMAN,** *Corrosion Inhibitors*, vol. II, EFC Series, The Institute of Materials, London, (1994)12.
- [40] **I. FRACTEUR, A. CARNOT, S. ZANNA, P. MARCUS.** *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 2757.
- [41] **S. MARCINKO, A. FADEEV,** *Langmuir*, **20** (2004) 2270.
- [42] **J.P. FOLKERS, C.B. GORMAN, P.E. LAIBINIS, S. BUCHHOLZ, G.M WHITESIDES, G. NUZZO,** *Langmuir* **11** (1995) 813.
- [43] **H. AMAR, A. DERJA, D. VILLEMIN, B. MORCEAU, T. BRAISAZ.** « Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media ». *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6162.
- [44] **H. AMAR, J. BENZAKOUR, A. DERJA, D. VILLEMIN, B. MORCEAU.** « A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution » *Electroanalytical. Chemi,* **558** (2003) 131.
- [45] **H. AMAR, T. BRAISAZ, D. VILLEMIN, B. MORCEAU.** « Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater ». *Mater. Chem. sci,* **110** (2008) 1.
- [46] **A. MARSCHALL, B. GREAVES, G. ENGSTROM.** « An internative low toxicity approach to Corrosion control of corrosion and deposition in cooling water systems ». *Corrosion* 87, San Fransisco, mars (1987).
- [47] **W. NEAGLE.** « Hydroxyphosphonoacetic acid (HPA). A mechanistic investigation of corrosion inhibition under cooling water conditions. *Surf. Interf. Character. Corros.* (1994).
- [48] **A. VERS, G. REINHARD, E. KALMAN.** « Study of the chemical passivation of iron by phosphonates ». *Werkstoffe. Corros.* **43** (1993) 28.
- [49] **I. SEKKIN, Y. HIRAKAWA,** *Corrosion NACE* **5** (1986) 272.
- [50] **S. BERANGER,** *Hermes science publicitaires,* (2002).LIEU

- [51] **Y. GONZALEZ** . Thèse de doctorat de l'INP Toulouse (1995).
- [52] **H.S. AWAD, S. TURGOOSE**, Corros. **40** (2004) 1168.
- [53] **H.S. AWAD**, Anti corros.Methods Mater. **52** (2005) 22.
- [54] **S. RAJENDRAN, B.V APPARAO, N. PALANISWAMY**, « influence of carboxymethyl cellulose on the inhibition of 1-hydroxy ethane-1,1-diphosphonic acid, Zn⁺² system » . Eurocorr (1999).
- [55] **T. GALKIN, O. FORSEN, Y. KOTENEV, M. ARPONE, S. YLASAARI**, Proc. Of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibition (8 SEIC, Ann.Univ.Ferrara, (1995) 475.
- [56] **S. RAJENDRAN, B.V. APPARAO, A. MANI, N. PALANISWAMY**, « Corrosion inhibition by ATMP molybdate-Zn⁺² system in low chloride media », Anti. Corros. Metho. Mater, **45** (1998) 25.
- [57] **M.C. LAFONT, N. PEBERE, F. MORAN, P. BERLIOT**. Revue de la science de l'eau, **6** (1993) 97.
- [58] **N. OCHOA**. Thèse de doctorat, INP, Toulouse (2004).
- [59] **T. HANG**. Thèse de doctorat, Toulouse (1997).
- [60] **I. FELHOSI, J. TELEGDI, G. PALINKAS, E. KALMAN**. Electrochim. Acta. **47** (2002) 2335.
- [61] **J.G. VAN ALSTEN**. Langmuir **15** (1999) 7605.
- [62] **T.H. FESER SCHMID-HANSBERG**, Symp.Eurocorr 97, Trondheim, 2 (1997) 291.
- [63] **A. PILBATH, I. FELHOSI, G. TOLNAI, E. KALMAN**, J. Solid State Electrochem. **10** (2006) 721.
- [64] **I. FELHOSI, E. KALMAN**. Corros. Sci. **47** (2005) 695.
- [65] **Y. GONZALEZ, M.C LAFONT, N. PEBERE, G. CHATAINIER, J. ROY, T. BOUISSOU**. Corros. Sci. **37** (1995) 1823.
- [66] **T. HANG, N. PEBERE, N. PELAPRAT, B. BOUTEVIN, Y. HERVAUD**. Corros. Sci, **39** (1997) 1925.
- [67] **P.J. SULLIVAN, B.J. HEPBURN**, Corrosion95-Paper N° 496.

CHAPITRE II

MÉTHODES ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

II : MÉTHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

La première partie de ce chapitre a pour but de présenter les conditions et méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. La deuxième partie est consacrée à la présentation des méthodes d'étude de la protection par inhibiteurs. En premier lieu, on présente la technique gravimétrique, ainsi que les techniques électrochimiques, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. En second lieu, nous complétons l'étude par les méthodes d'analyse chimique et de caractérisation de surface qui permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1: CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

II.1.1 : Cellule électrochimique

Les tests de corrosion ont été réalisés dans une cellule en verre, à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée, qui contient l'électrolyte où sont introduites les trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

II.1.1.1 : Électrode de travail

Les essais électrochimiques ont été menés à l'aide d'une électrode de fer à disque tournant de surface 0.196 cm^2 ; la vitesse de rotation était fixée à 1000 trs/min.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier émeri de grade 600-1200 sous circulation d'eau, puis nettoyée avec de l'eau distillée et séchée, elle est ensuite plongée dans la solution agressive.

II.1.1.2 : Électrode de référence

Nous utilisons dans ce travail, une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) et son potentiel à 25°C est de 0,244 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

II.1.1.3 : Électrode auxiliaire

La contre électrode est constituée d'une plaque en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très dense au voisinage de l'électrode de travail.

II.1.2 : Milieu électrolytique

La solution des études de corrosion est une solution aérée de chlorure de sodium à 3%, de pH initial égal à 5.7 et ajusté à 7 avec du NaOH à 10^{-4} mol/l.

La molécule utilisée au cours de ce travail, l'acide {Méthylènebis[(2-hydroxy-5,1,-phénylène) bisméthylène]} tétraphosphonique a été synthétisée par Aliouane et coll [1-2] est représentée en figure II.1. Dans la suite du travail cette molécule sera désigné par le nom d'acide tétraphosphonique (ATP).

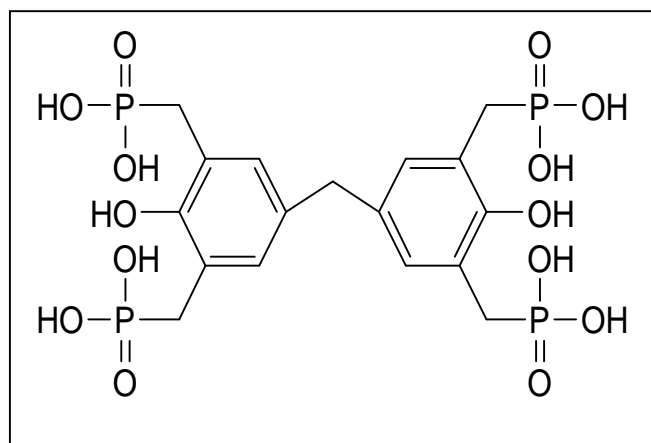


Figure II.1: Formule développée de la molécule d'acide tétraphosphonique.
(ATP).

Le composé a été rajouté à la solution corrosive à des concentrations allant de 5×10^{-5} à 10^{-3} M. Le pH de la solution est systématiquement ajusté à 7 par l'ajout de NaOH à 10^{-3} mol/l.

II.1.3 : Dispositifs électrochimiques

Le dispositif expérimental permettant de tracer les courbes courant-tension et les diagrammes d'impédance est un montage classique à trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence).

Pour tracer les courbes courant-tension et celles de variation du potentiel libre, ce montage est branché à un potentiostat de type Voltalab PGP 201. Ce dernier est piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Voltamaster 4 (figure II.2).

Pour tracer les diagrammes d'impédance, le montage est relié à un Autolab qui permet de choisir le mode de travail, gouverné par un micro-ordinateur doté d'un logiciel FRA (figure II.2).

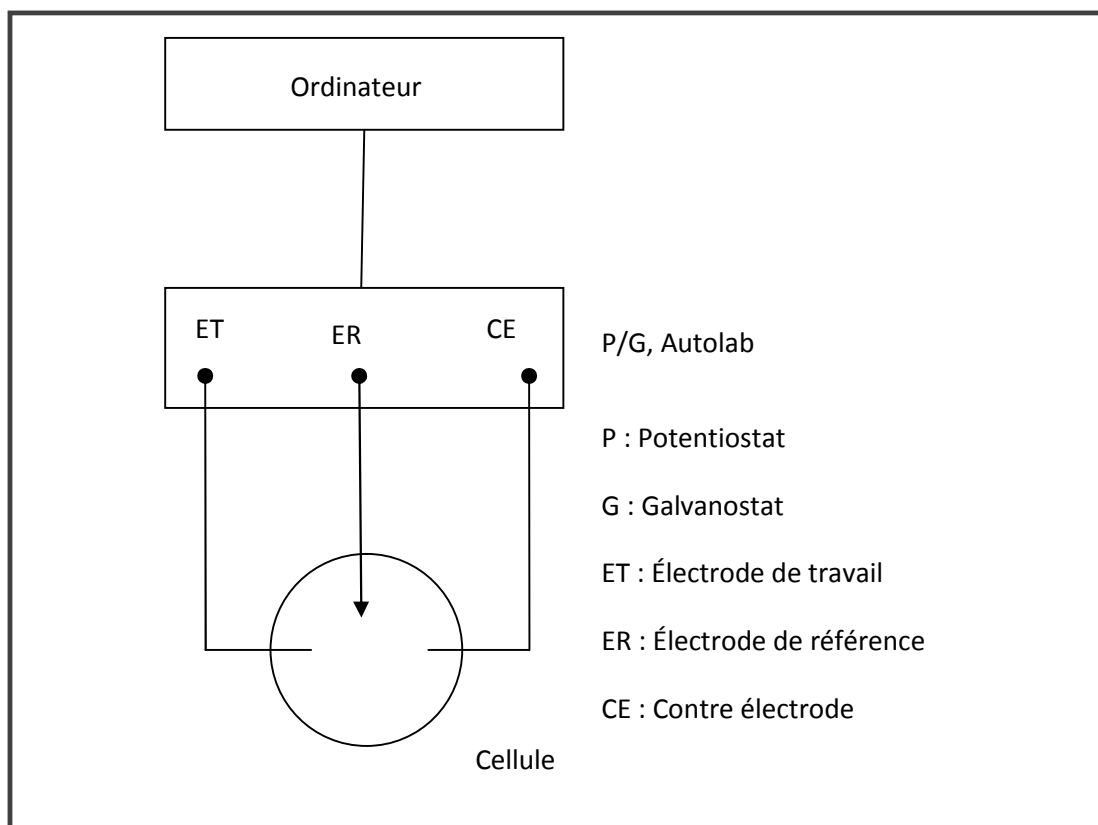


Figure II.2: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.2 : MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA PROTECTION PAR INHIBITEURS

Le principe général des méthodes d'étude de la protection par inhibiteurs est la mesure comparative des vitesses de corrosion dans un milieu donné, en absence et en présence d'inhibiteur. Il est intéressant de déterminer le taux d'inhibition apporté par un composé, qui est défini par :

$$T\% = (A_0 - A_1) \times 100 / A_0$$

Selon la méthode choisie, A_0 représente la perte de poids, la quantité d'hydrogène dégagée, l'intensité du courant de corrosion, ou encore la vitesse de germination des piqures d'un métal exposé à un environnement exempt d'inhibiteur. A_1 étant la grandeur correspondante lorsque le même milieu contient un inhibiteur. Les valeurs de A_0 et A_1 sont reportées à l'unité de surface.

II.2.1 : Méthode pondérale (ou gravimétrique)

C'est la méthode de mesure de la vitesse de corrosion la plus ancienne et qui reste encore très utilisée. L'efficacité d'un inhibiteur est exprimée par le pourcentage inhibiteur que la substance confère au milieu. Ce pourcentage est estimé par la détermination de la perte de poids d'un échantillon, en l'absence (A_0) et en présence d'un inhibiteur (A_1). Il peut varier de 0 à 100 selon la qualité de l'inhibiteur. Dans certains cas, lorsque la substance ajoutée active la corrosion, il peut prendre des valeurs négatives. Cette technique est proche de la réalité mais les mesures doivent durer souvent très longtemps pour donner une évaluation fiable. De plus, elle ne permet pas d'avoir accès à la vitesse de corrosion instantanée, contrairement aux méthodes électrochimiques.

II .2.2 : Méthodes électrochimiques stationnaires

Les techniques électrochimiques, permettent d'avoir une vision instantanée du processus de corrosion et permettent la caractérisation des réactions de surface limitantes du phénomène. De plus, elles sont facilement adaptables au système expérimental que nous avons choisis pour cette étude.

II.2.2.1 : La chronopotentiométrie (suivi du potentiel d'abandon)

La chronopotentiométrie consiste à mesurer le potentiel d'abandon E_{abandon} de l'électrode en fonction du temps. Le potentiel d'abandon, appelé encore potentiel de repos, est le potentiel correspondant à la situation de circuit ouvert, où le courant traversant l'électrode est nul. Dans le cas d'une électrode métallique susceptible de subir un phénomène de corrosion, E_{abandon} porte le nom de potentiel de corrosion, désigné par E_{corr} . Le métal est alors dans les conditions de corrosion spontanée. La mesure de E_{corr} en fonction du temps d'immersion peut nous renseigner d'une façon qualitative sur l'évolution de l'électrode suivant les conditions expérimentales auxquelles elle est soumise.

II.2.2.2 : Méthode des droites de Tafel

Dans certains cas, le potentiel que prend un métal dans un milieu donné (E_{corr}), peut varier fortement en présence d'inhibiteurs. L'extrapolation jusqu'à ce potentiel de la droite de Tafel, obtenue par le tracé du diagramme d'Evans $\log(i)=f(E)$, donne l'intensité du courant (i_{corr}).

On peut donc évaluer l'efficacité d'un inhibiteur à partir de la connaissance du courant de corrosion du métal dans une solution corrosive exempte d'inhibiteur (i_0) et contenant une quantité connue en inhibiteur (i).

L'efficacité est alors définie par :

$$E = (i_0 - i) \times 100 / i_0 \quad \text{(II.1)}$$

Cette méthode fournit une technique de mesure rapide des vitesses instantanées de corrosion. Par ailleurs, la détermination des potentiels et courants de corrosion permet de renseigner sur la nature de l'inhibition : cathodique, anodique et mixte.

La relation de Butler-Volmer [3] nous donne la relation entre le potentiel et la densité de courant :

$$i = i_{\text{corr}} \cdot 10^{\frac{E - E_{\text{corr}}}{b_a}} - i_{\text{corr}} \cdot 10^{\frac{E - E_{\text{corr}}}{b_c}} \quad \text{(II.2)}$$

Le premier terme correspond au processus anodique et le deuxième au processus cathodique. Pour un potentiel assez éloigné du potentiel de corrosion, on néglige une des réactions partielles. Les courbes élémentaires anodique (i_a) et cathodique (i_c) se confondent alors avec la courbe globale (i), qui peut être exprimée sous la forme d'une droite en fonction du log (i), que l'on appelle la loi de Tafel :

$$E = a + b \log i \quad (\text{II.3})$$

Avec pour la partie anodique de la courbe :

$$b_a = 2.3 \frac{RT}{\alpha_a n_a F}$$

et pour la partie cathodique :

$$b_c = -2.3 \frac{RT}{\alpha_c n_c F}$$

Où α_a et α_c sont respectivement les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique et n_a et n_c le nombre d'électrons échangés dans chaque réaction partielle du processus de corrosion.

En général, pour déterminer la vitesse de corrosion à partir de la courbe $\text{Log } i = f(E)$, il est nécessaire de définir une zone linéaire sur la partie anodique et cathodique à des potentiels proches de E_{corr} , puis de tracer le prolongement de ces droites. L'intersection correspond alors à $\log(i_{corr})$.

Cependant, l'extrapolation des droites de Tafel n'est pas aisée, plusieurs cas peuvent être envisagés.

Cas 1 : contrôle cinétique d'activation (ou transfert de charge)

Les réactions aux électrodes sont limitées par le transfert de charge et on peut appliquer la loi de Tafel définie précédemment.

Cas 2 : contrôle cinétique de diffusion (ou de transfert de matière)

La vitesse de la réaction électrochimique au potentiel de corrosion est limitée par le transport de matière au sein de la solution. La loi de Tafel ne s'applique plus et le courant de corrosion est égal au courant du palier de diffusion.

Cas 3 : contrôle cinétique mixte d'activation- diffusion

La vitesse de réaction au potentiel de corrosion est limitée à la fois par le transfert de charge et le transport de matière. Il n'y a pas de méthode directe pour déterminer i_{corr} . Mais il est néanmoins possible de l'obtenir en effectuant une correction de la diffusion :

$$1/i = 1/i_k + 1/i_L \quad (II.4)$$

Dans laquelle i_k représente la densité de courant correspondant au seul transfert de charge, i la densité de courant mixte et i_L la densité de courant de diffusion.

Dans la figure. II.3, sont représentées les allures des courbes $\log(i) = f(E)$ pour les trois types de contrôle cinétique.

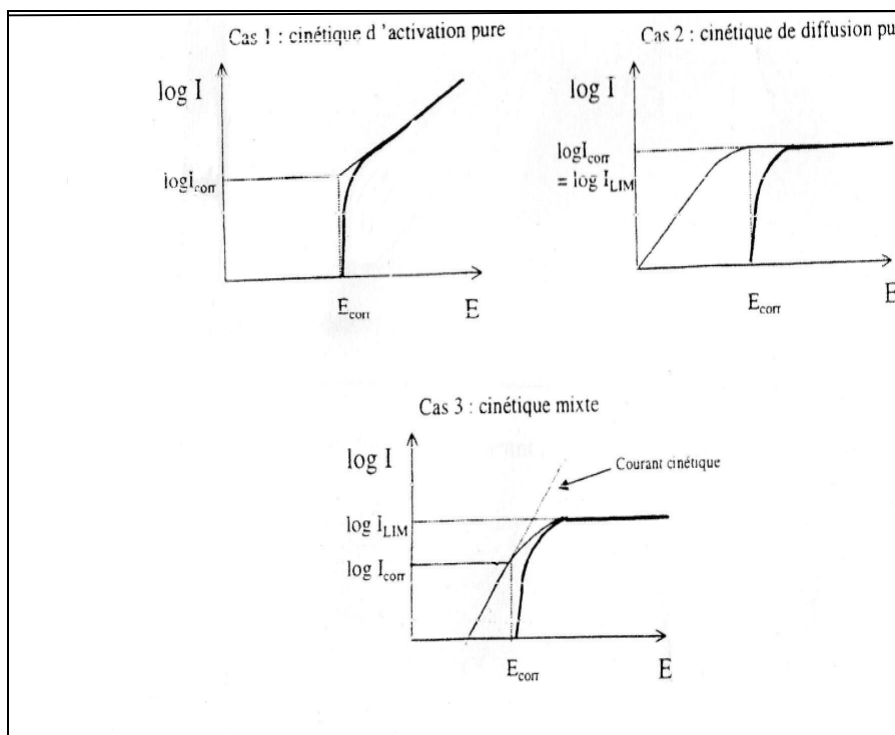


Figure II.3: Détermination de I_{corr} suivant les différents contrôles cinétiques.

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques sont tracées après une demi heure d'immersion au potentiel de corrosion, temps jugé suffisant pour avoir une stabilité du potentiel à une vitesse de balayage de 1mV/s et une vitesse de rotation de 1000 tr/mn. Le montage à trois électrode est relié à un potentiostat de type PGP 201. Ce dernier est piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Voltmaster 4 (figure II.2)

II.2.2.3 : Méthode de la résistance de polarisation

Au voisinage du potentiel de corrosion, les courbes $i=f(E)$ présentent une partie linéaire dont l'inverse de la pente a les dimensions d'une résistance appelée « résistance de polarisation » R_p .

Pour des polarisations $\Delta E = E - E_{corr}$ inférieures à 10 mV, Stern et Geary [4] ont montré que :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) \times i_{corr}} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (\text{II.5})$$

Où b_a et b_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

Dans le cas où les cinétiques sont contrôlées par le transfert de charge pour la réaction anodique et par diffusion pure pour la réaction cathodique, l'expression de B se simplifie et l'on a :

$$B = \frac{b_a}{2.3}$$

L'utilisation de la méthode de la résistance de polarisation, évite la destruction de l'échantillon métallique par une trop forte polarisation. Toutefois, bien que l'extrapolation de potentiel soit faible, on peut provoquer des modifications de l'interface pendant la mesure et il est alors difficile de trouver une relation linéaire entre le potentiel et le courant.

Dans notre travail, cette mesure a été obtenue expérimentalement en réalisant un balayage en potentiel autour de E_{corr} , dans un intervalle très faible (± 10 mV), ce qui ne perturbe pas les processus de corrosion spontanés. Le montage utilisé est le même que celui utilisé pour la méthode des droites de Tafel.

II.3 : MÉTHODES D'ÉTUDE DES MÉCANISMES DE PROTECTION

II.3.1 : Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes électrochimiques stationnaires permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. La simultanéité des phénomènes interfaciaux rend plus complexe l'étude d'un processus électrochimique (cas de l'inhibition

dans NaCl) par les méthodes stationnaires qui s'avèrent alors insuffisantes. Il faut alors recourir aux méthodes dites transitoires ou non stationnaires.

L'analyse des diagrammes d'impédances complexes paramétrés en fréquences peut permettre une identification des étapes élémentaires impliquées dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension [5]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation **II.6**, avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

$$E(t) = E_s + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité (figure **II.4**), la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II.7})$$

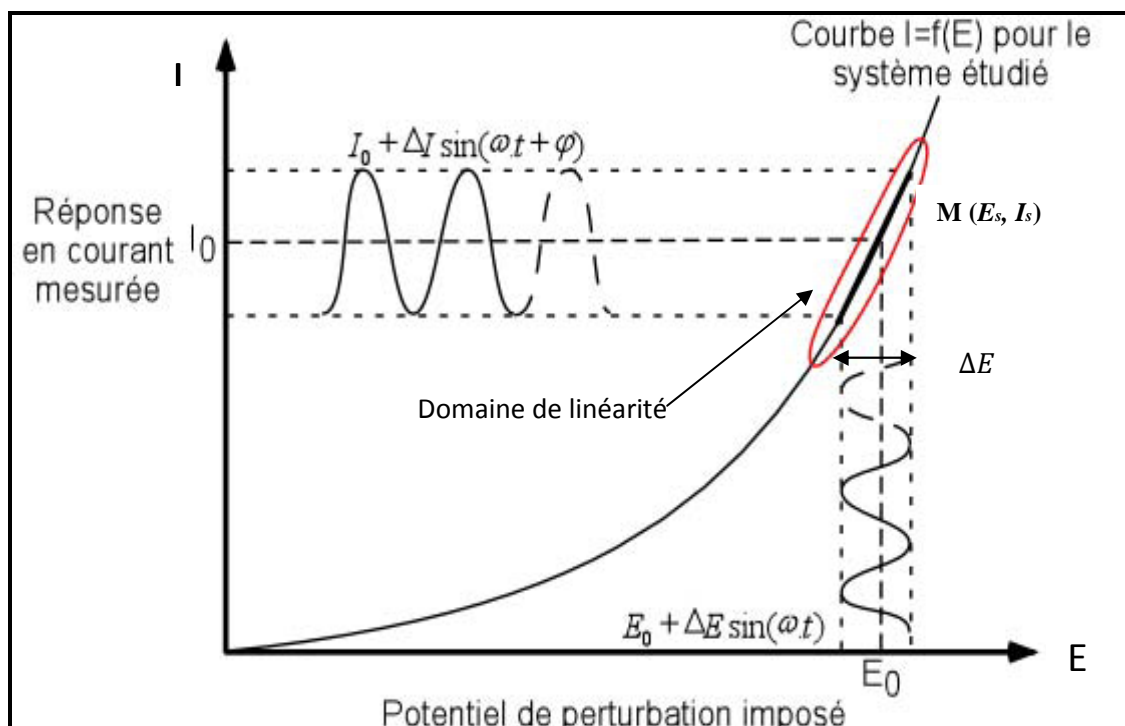


Figure II.4 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_s; I_s)$.

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système (figure II.5) qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.8})$$



Figure II.5: Schéma d'une fonction de transfert.

Dans l'équation (II.8), $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance et ϕ l'angle de déphasage. L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes [3]. Dans la représentation de Nyquist (figure II.6.a), on reporte la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans le cas où ces étapes ont des vitesses suffisamment différentes, elles apparaîtront de façon différenciée sur le diagramme sous forme de boucles capacitives ou inductives. Par ailleurs ces diagrammes permettent d'évaluer la valeur de la résistance de transfert de charge qui correspond au diamètre de la boucle correspondant à l'étape d'activation, et qui est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion.

Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (figure II.6b).

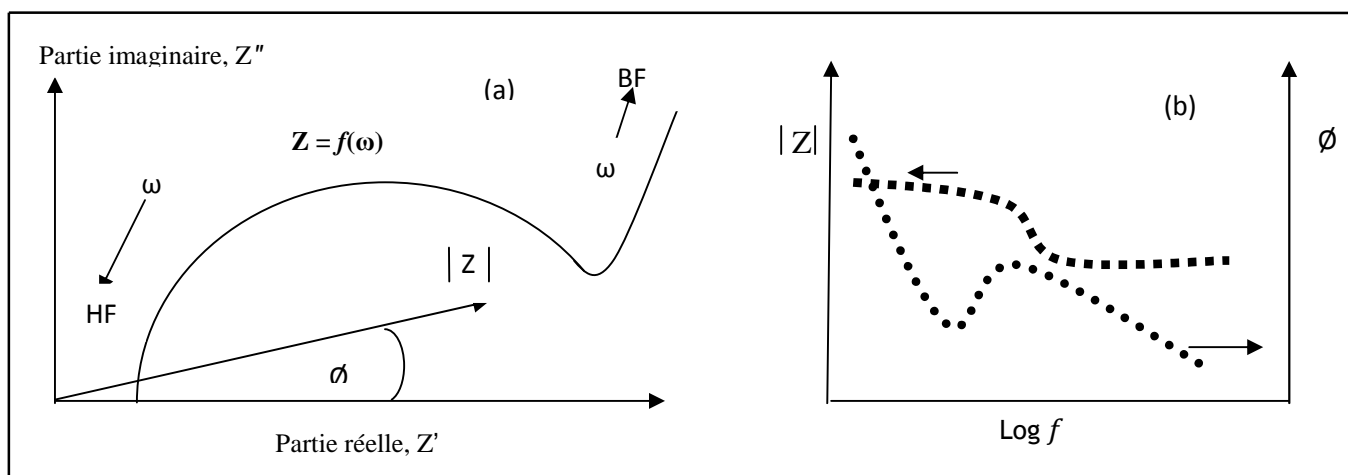


Figure II.6: Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).

- Généralement, le transport de matière est le plus lent et apparaît dans le domaine des basses fréquences (autour de quelques Hz).

- les transferts de charges sont plus rapides et apparaissent dans le domaine des plus hautes fréquences (supérieures à quelques dizaines de Hz).

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad \text{où } \Phi \text{ présente le potentiel} \quad (\text{II.9})$$

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, la chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e [6]. L'impédance de la chute ohmique est:

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (\text{II.10})$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions (figure II.7) [7]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_c(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{avec} \quad C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{II.11})$$

Où C est la capacité, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

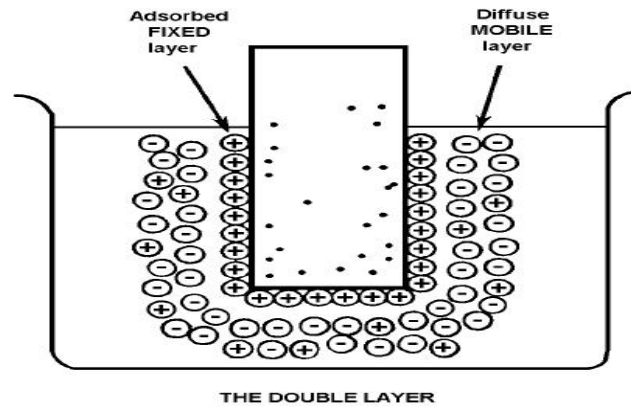


Figure II.7 : Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [8].

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel. Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc} \quad (\text{II.13})$$

Avec

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad \text{quand le système est à l'équilibre,}$$

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[-\alpha k_f \overline{c_{ox}} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) - (1 - \alpha) k_b \overline{c_{red}} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) \right] \quad (\text{II.14})$$

dans un cadre plus général

Dans les équations précédentes, R représente la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, $\overline{C_{ox}}$ et $\overline{C_{red}}$ les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et $V = (E - E^0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E^0 le potentiel standard du système étudié. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [9].

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma (1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{Avec } \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega\delta_n^2/D}}{\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}} \quad (\text{II.16})$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension

$I=f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E_{corr} donne R_p (équation **II.5**).

Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.

- *Utilisation des schémas électriques équivalents*

L'analyse qualitative (détermination des mécanismes) et quantitatives (estimation de l'efficacité inhibitrice) conduit à la modélisation de l'interface métal-solution en terme de circuit électrique équivalent. Ceci permet de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode et de comprendre le mode d'action des inhibiteurs. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = jL\omega \quad \text{(II.17)}$$

qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes. D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg vue précédemment ou le CPE (l'élément à phase constante).

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0

(figure II.7.a) ou un CPE (Q_0, α) si le comportement est non idéal (figure II.7.b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, ... Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure II.7.c. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. La capacité de double couche est reliée à la résistance de transfert par la relation suivante :

$$C_d = 1 / 2\pi f_0 R_t \quad (\text{II.18})$$

Où f_0 est la fréquence maximale.

Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la figure II.7.d. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [10]. Il est présenté sur la figure III.7.e. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

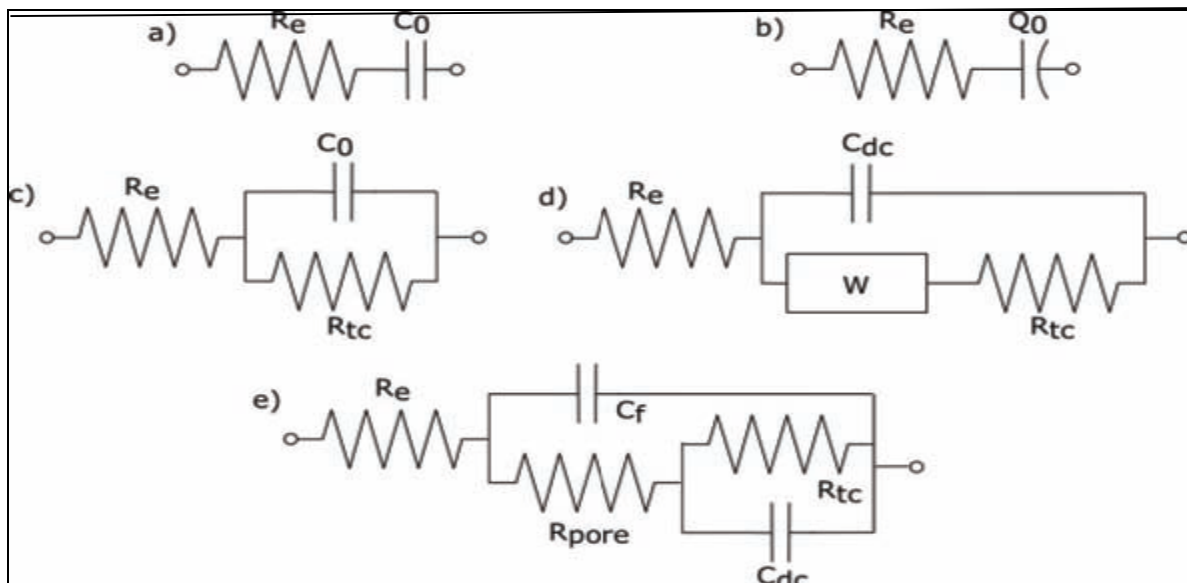


Figure II.7 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés :
 a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture [10].

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles (figure **II.7d**), seul R_e est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_{tc} sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{dc} (ou Q_{dc}).

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après une demi-heure d'immersion au potentiel de corrosion avec une faible amplitude (10 mV). Pour tracer les diagrammes d'impédance, le montage à trois électrodes utilisé dans les mesures de polarisation est relié à un Autolab qui permet de choisir le mode de travail, gouverné par un micro-ordinateur doté d'un logiciel FRA.

II.3.2 : Méthodes d'analyse et de caractérisation de surface

Les méthodes d'analyse et de caractérisation de surfaces sont souvent indispensables pour étudier le mécanisme d'action d'un inhibiteur. Le principe général des méthodes d'analyse consiste à envoyer un rayon qui interagit avec la surface. L'échantillon renvoie alors des rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés de différentes façons.

Différentes méthodes sont utilisées, nous citerons celles que nous avons utilisées au cours de notre étude.

II.3.2.1 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'observation de la morphologie de la surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

L'appareil de microscopie électronique à balayage utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). Cet appareil nous permet, par la même occasion, de faire une analyse qualitative par rayons X des divers éléments présents dans l'échantillon.

Des plaques en acier de dimensions (2x1) cm² ont été immergées dans les solutions agressives avec et exemptes d'inhibiteurs pour différents temps d'immersion. Des images ont ensuite été prises ainsi que leur microanalyse à l'aide d'un microscope de type FEI QUANTA commandé par un micro-ordinateur.

II.3.2.2 : Diffraction de rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction de rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (\text{II.19})$$

Où λ la longueur d'onde des rayons X utilisés,

d : la distance entre les plans réticulaires,

θ : l'angle du faisceau incident et n l'ordre de diffraction (nombre entier).

Le rayonnement incident est diffracté par les plans réticulaires si le matériau est cristallin et le rayonnement converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage d'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire v , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse $2v$. Le tube à rayons X reste fixe pendant toute la durée de l'expérience.

II.3.2.3 : Spectroscopie infrarouge

On peut étudier la nature et l'arrangement des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal grâce à la spectroscopie infrarouge. Ainsi les spectres obtenus donnent des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de la molécule d'inhibiteurs.

Les spectres infrarouges sont obtenus pour la poudre de la molécule pure et pour le film des produits de corrosion gratté après séjour dans la solution aggressive. Les plaques en fer de (2x 1) cm², ont été immergées dans la solution de NaCl 3% contenant $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Après 24 heures, les échantillons ont été séchés et le film gratté a été mélangé avec KBr et préparé sous forme de pastille. Les analyses infrarouge sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type IR AFFINITY SHIMADZU.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **N. ALIOUANE, S. CHAFAA, T. DOUADI, J .J. HELESBEUX, M.A. KHAN, J. BOUET. O. DUVAL.** « Synthesis of nex benzylic di, tri and tétraphosphonic acids as potential chelating agents » . Phosphorus, Sulfur silicon; Relent. Elem, 2010 (accepté).
- [2] **N. ALIOUANE, S. CHAFAA, T. DOUADI, J.J. HELESBEUX, M.A. KHAN, O. DUVAL, J. BOUET.** « Novel polydentate phosphonic acid : protonation and stability constantes of complexes with (Fe(III) and Cu (II) in aqueous medium ». Heteroatom Chemistry. **21** (2010) 51.
- [3] **D. LANDOLT,** Traité des matériaux- 12. Corrosion et chimie de surface des métaux, presses polytechniques et universitaire Romande (1993).
- [4] **M. STERN, A.L. GEARY,** J.Electrochem. Soc, **104** (1957) 56.
- [5] **I. EPELBOIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI,** Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP **727** (1981).
- [6] **J. NEWMAN.** « Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode ». Electrochem. Soc, 117(2) (1970) 198.
- [7] **S. AMOKRANE, J. P. BADIALI.** « Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface ». Plenum press, **22** (1992)91.
- [8] **A. M. KAUFFMAN.** « Understanding Electrochemical Cells ». Rapport technique 17, Solar-tron, 1997.
- [9] **C. GABRIELLI.** « Identification of electrochemical processes by frequency response analysis ». Rapport technique 004/83, Solartron, 1998.
- [10] **L. BEAUNIER, I. EPELBOIN, J.C. LESTRADE, H. TAKENOUTI.** « Etude électrochimique, et par microscopie électronique a balayage, du fer recouvert de peinture ». Surf. Tech, 4(3) (1976) 237.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement électrochimique du fer dans une solution de NaCl 3% à pH = 7 et ce en présence et en absence de l'inhibiteur. Pour ce faire, nous avons estimé les efficacités inhibitrices par la méthode gravimétrique, et nous avons ensuite mesuré les courants de corrosion (i_{corr}) du fer dans NaCl 3% en absence et en présence de l'ATP par les méthodes voltampérométriques (approximation de Tafel et résistance de polarisation linéaire). Dans un deuxième temps, nous avons approché le mécanisme d'inhibition de la molécule testée par l'utilisation de la méthode des impédances électrochimiques. Ce chapitre se terminera par une étude de l'influence de la température sur les courbes voltampérométriques, et nous avons aussi tracé les isothermes d'adsorption afin de calculer les différents paramètres thermodynamiques caractérisant notre système.

III.1 : NATURE DE L'INHIBITEUR

III.1.1 : Étude gravimétrique

Les mesures de la perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. L'efficacité inhibitrice calculée à partir de cette méthode est donnée par la relation :

$$E(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

Où W_0 et W représentent respectivement les valeurs de la perte de masse du fer, obtenues sur des plaques immobiles, après un jour d'immersion dans la solution NaCl 3% en absence et en présence de la molécule d'ATP. Le tableau **III.1** donne les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations en ATP.

Concentration en inhibiteur (mol/l)	0	5×10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}
Efficacité inhibitrice (%)	-	60,85	75,64	90,1	95

Tableau III.1 : Évaluation des efficacités inhibitrices à partir des mesures gravimétriques pour le fer dans NaCl 3% avec addition de l'ATP à différentes concentrations.

L'analyse des résultats du tableau **III.1** montre clairement que l'ATP possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion du fer en milieu NaCl 3% dans ces conditions d'agitation nulle. Cette efficacité croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ce qui est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules d'ATP adsorbées. L'évaluation de l'efficacité inhibitrice par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes d'inhibition mis en jeu.

III.1.2 : Variation du potentiel libre de corrosion

La connaissance de l'évolution du potentiel d'un métal dans une solution permet de prévoir sa tendance à se corroder. Même si les renseignements ne sont que qualitatifs, nous pouvons observer des comportements très différents entre la solution à blanc et celle contenant le composé organique à différentes concentrations.

Les courbes chronopotentiométriques $E_{(i=0)} = f(t)$ sont obtenues pour trente minutes d'immersion. Cette mesure permet de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire.

La figure **III.1** présente l'évolution du potentiel en fonction du temps en absence et en présence de différentes concentrations du composé d'ATP sur une électrode à disque tournant à 1000 trs/min.

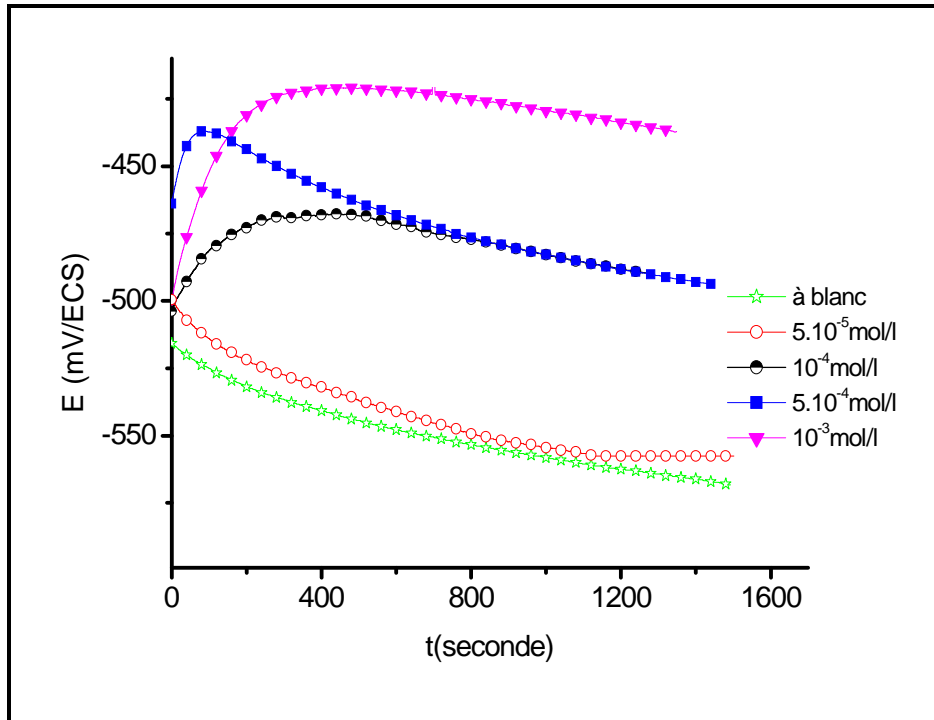


Figure. III.1. Évolution du potentiel d'abandon d'une électrode de fer dans une solution NaCl3% en présence et en absence d'ATP à température ambiante, vitesse de rotation 1000 trs/min.

En absence du composé d'ATP, la courbe indique une évolution du potentiel vers des valeurs de plus en plus négatives, signe de la dégradation continue et de la dissolution du métal. L'évolution du potentiel est généralement attribuée à la modification de l'état de surface de l'échantillon. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce aux produits de corrosion.

Le phénomène de corrosion est dû au déroulement simultané à l'interface électrode/solution des deux réactions d'oxydation du fer et de la réduction de l'oxygène dissous, alors la tension d'abandon mesurée doit se situer entre la tension thermodynamique des deux couples redox impliqués à savoir Fe^{+2}/Fe et O_2/OH^- . Pour vérifier cela, nous procédons au calcul suivant :

La tension thermodynamique d'oxydation du fer en ions ferreux est de la forme :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Fe^{2+}}$$

En prenant la valeur de la tension standard $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.68$ V/ECS et en assimilant l'activité des ions ferreux à la concentration $[Fe^{+2}] = 10^{-6}$ M, on calcule à la température ambiante une tension égale à -0.86 V / ECS.

En ce qui concerne la réduction de l'oxygène dissous, la tension thermodynamique du couple O_2/OH^- est donnée par la relation :

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

On sait que la tension standard $E_{O_2/OH^-} = 0,16$ V/ECS et que la pression de l'oxygène $p_{O_2} = 0,21$ atm

La tension thermodynamique à la température ambiante et à $pH = 7$ est donc égale à $E_{O_2/OH^-} = 0.56$ V / ECS

Nous constatons alors que la valeur stable de la tension d'abandon prise par le fer en milieu aéré NaCl 3% mesuré à partir des courbes chronopotentiométriques (tableau **III.2**) qui est égale à -0.56 V/ ECS, est effectivement comprise entre les deux tensions thermodynamiques de réduction de l'oxygène dissous et d'oxydation du fer en ions ferreux.

La consultation par ailleurs du diagramme tension – pH relatif au système Fe/Cl/H₂O à 25°C [1] montre que cette tension d'abandon est située dans le domaine de corrosion.

En présence du composé organique, le potentiel de corrosion évolue vers les valeurs positives, cet anoblissement est d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. Un déplacement du potentiel vers le sens positif peut être associé soit à une accélération de la réaction de réduction (réaction cathodique), soit à une inhibition de la réaction d'oxydation (réaction anodique). À l'inverse, le déplacement du potentiel d'abandon dans le sens négatif peut correspondre soit à une accélération de la réaction d'oxydation, soit à une inhibition de la réaction de réduction. Cependant, il est généralement observé qu'une évolution du potentiel dans le sens positif correspond à la formation d'une couche protectrice, alors que le déplacement vers des valeurs négatives est souvent associé à la réorganisation de la couche superficielle dans une configuration moins résistante vis-à-vis de la corrosion. L'évolution des

courbes chronopotentiométriques suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption du phosphonate.

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon semblent montrer que la surface métallique est progressivement protégée dans le cas de la solution contenant l'inhibiteur, alors que pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion. Ces constatations restent qualitatives et doivent, par la suite, être confirmées par d'autres mesures

Concentration de l'ATP mol.l ⁻¹	E _{corr} en mV/ECS
0	-560
5×10 ⁻⁵	-555
10 ⁻⁴	-517
5×10 ⁻⁴	-510
10 ⁻³	-450

Tableau III.2 : E_{corr} (30min) pour chaque concentration en inhibiteur dans NaCl 3% déduit des courbes chronopotentiométriques.

III.1.3 : Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation anodiques et cathodiques en absence et en présence de l'ATP a été effectué en mode potentiostatique sur une électrode à disque tournant à 1000 trs/min.

Les courbes obtenues sont donc tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s, en partant du potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs pour les branches cathodiques et vers des potentiels plus positifs pour les branches anodiques. Avant toute manipulation, l'électrode est maintenue préalablement immergée une demi-heure au potentiel de corrosion pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire. Nous avons adopté cette procédure pour nous rapprocher le plus possible des conditions réelles de fonctionnement de l'électrode de fer et en prenant compte de l'effet des produits de corrosion. Les courbes de polarisation

obtenues pour le fer en présence de l'ATP pour une vitesse d'agitation égale à 1000 trs/min sont montrées sur la figure III.2.

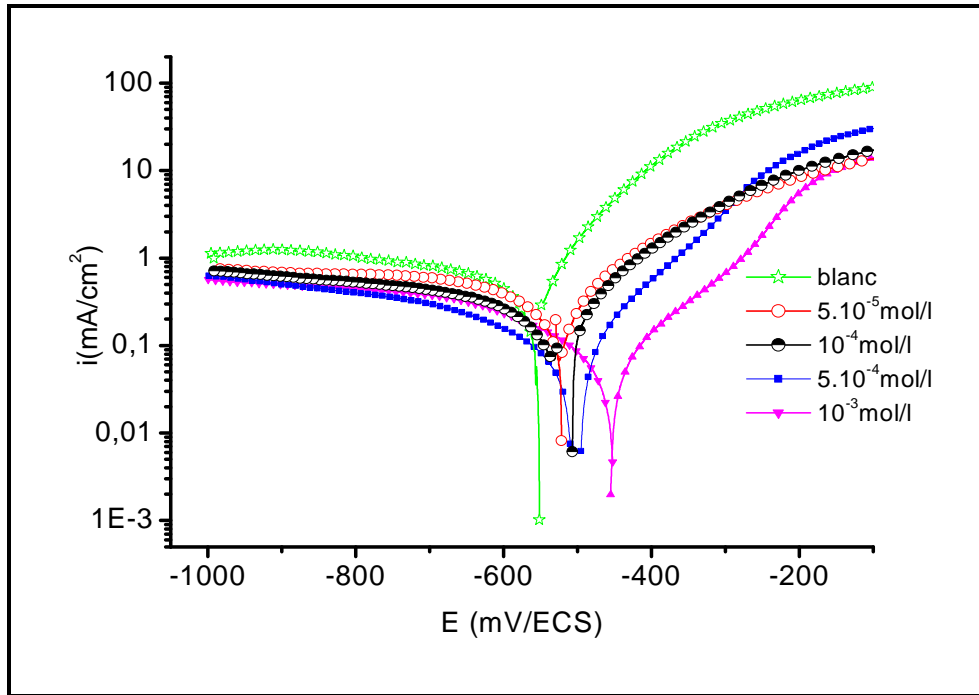
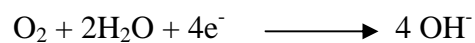
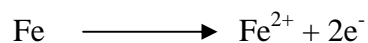


Figure III.2 : Courbes de polarisation obtenues après 30min d'immersion au potentiel de corrosion en présence et en absence de l'ATP (mol/l). Vitesse de rotation 1000 trs/min, Vitesse de balayage 1 mV /s.

En absence de l'ATP, la courbe cathodique fait apparaître un plateau de courant dans un large domaine de potentiel, de -600 à -1000 mV. Ce palier est attribuable à la réaction de réduction de l'oxygène :



La courbe anodique traduit la dissolution du métal par une cinétique de transfert de charge selon la réaction :



L'ajout du composé induit une diminution importante du courant anodique et s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodique. Par ailleurs nous observons que les courbes cathodiques ne sont pas tellement affectées par la présence de l'ATP, ce qui met en évidence le caractère anodique de ce dernier. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par chronopotiométrie. Nous constatons également l'existence d'un palier de passivité autour de -400 et -250 mV notamment aux fortes concentrations, signe de la formation d'un film protecteur par adsorption des molécules organiques à la surface du métal. Au-delà de -250 mV environ, on assiste à une augmentation du courant qui peut être expliqué par la désorption de l'inhibiteur [2,3].

Pour les faibles concentrations en ATP, on a remarqué le développement de la corrosion localisée. Ce comportement est observé habituellement pour les inhibiteurs anodiques et il s'intensifie dans des solutions contenant des ions agressifs comme les chlorures.

Les pouvoirs inhibiteurs peuvent être calculés à partir de la relation **II.1**, rappelée ici :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_0 - i}{i} \times 100$$

Où i_0 et i correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques ainsi que les efficacités inhibitrices sont reportés dans le tableau **III.3**.

Concentration en ATP (mol/l)	i_{corr} (mA /cm ²)	b_a (mV/déc)	b_c (mV/déc)	E (%)
0	0,416	109	412	–
5×10^{-5}	0,201	141	280	51,68 %
10^{-4}	0,176	83	230	57,69 %
5×10^{-4}	0,094	119	301	77,4 %
10^{-3}	0,051	130	185	87,74 %

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques du fer dans NaCl 3% en absence et en présence d'ATP à différentes concentrations.

Nous constatons que la densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'ATP alors que les rendements augmentent pour atteindre une valeur maximale de 87.74% à 10^{-3} mol/l. L'examen des valeurs des pentes anodiques et cathodiques reportées sur le tableau **III.3** montre une légère augmentation des pentes anodiques et une diminution des pentes cathodiques, signe d'une modification des cinétiques des processus anodiques et cathodiques en présence de l'inhibiteur.

III.1.4 : Mesure de la résistance de polarisation linéaire autour de E_{corr}

Les mesures de polarisations linéaires ont été effectuées pour différentes concentration en inhibiteur dans la solution NaCl 3%. Nous avons tracé les courbes $I = f(E)$ à 10 mV de part et d'autre du potentiel de corrosion, et ce après un maintien préalable de 30 minutes au potentiel de corrosion. Dans ce faible domaine de potentiel la courbe intensité-potentiel est une droite (**Figure III.3**) dont la pente est égale à la résistance de polarisation.

L'efficacité de l'inhibiteur à chaque concentration peut être calculée par la méthode de la résistance de polarisation par la formule :

$$E (\%) = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} \times 100$$

Telle que :

R_p : résistance de polarisation avec inhibiteur

R_{p0} : résistance de polarisation pour la solution exempte d'inhibiteur

Le courant de corrosion peut être déterminé par application de la relation de Stern et Geary en considérant que la résistance de polarisation est égale à [4] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c) \times i_{corr}}$$

Les valeurs de R_p , b_a et b_c , i_{corr} ainsi que les efficacités inhibitrices sont reportées dans le tableau **III.4**

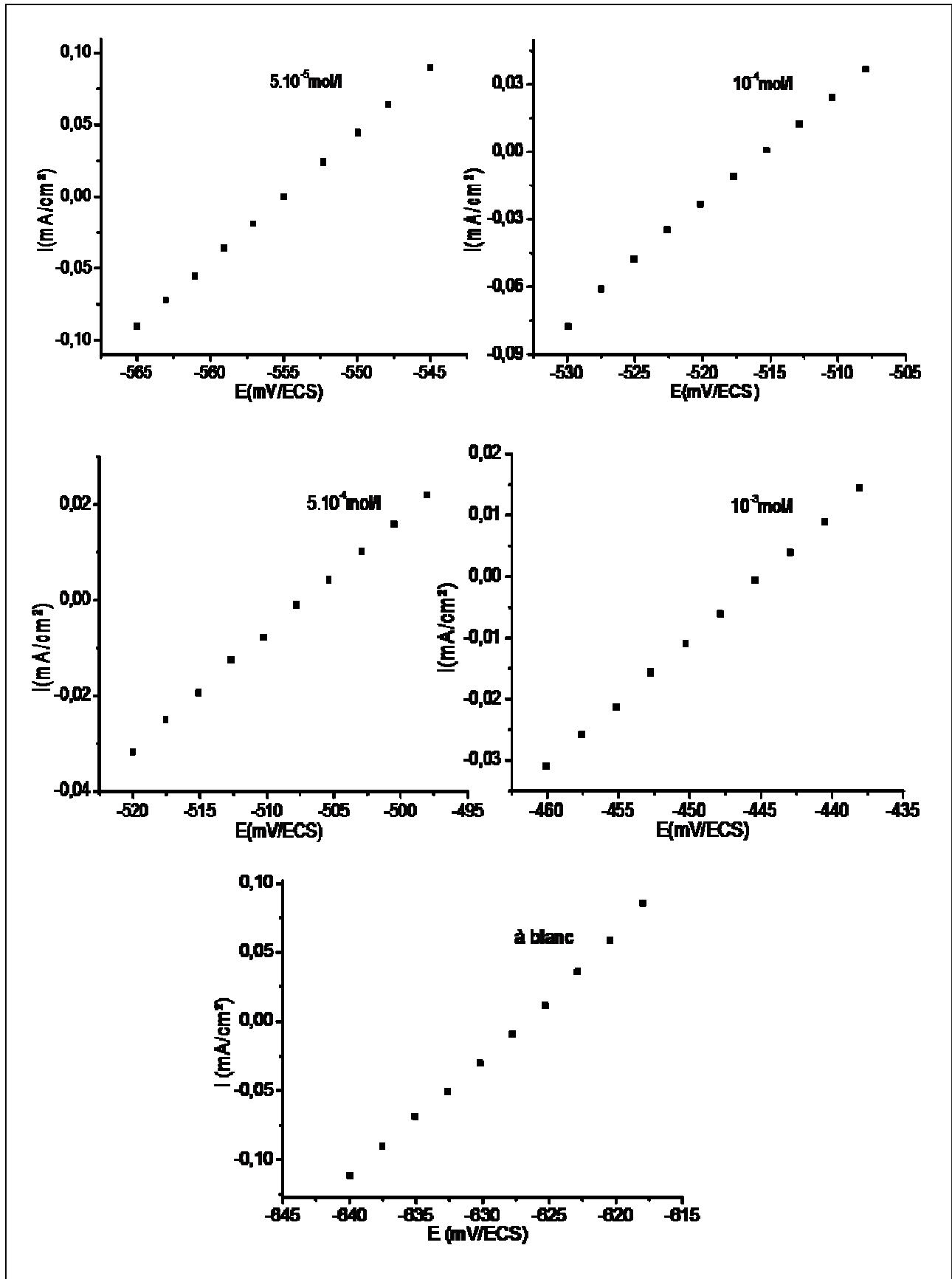


Figure III.3 : Courbes intensité-potential autour du potentiel de corrosion avec et sans inhibiteur. Vitesse de balayage 1 mV/s ; vitesse de rotation 1000 trs /min.

Concentration en ATP (mol.l ⁻¹)	R _p (Ω.cm ²)	b _a (mV/déc)	b _c (mV/déc)	i _{corr} (mA/cm ²)	Efficacité (%)
0	101,57	109	412	0,368	–
5×10 ⁻⁵	175	141	280	0,232	42,28
10 ⁻⁴	180	83	230	0,150	44
5×10 ⁻⁴	371,56	119	301	0,099	72,66
10 ⁻³	439,75	130	185	0,075	77

Tableau III.4 : R_p mesurée par la méthode de polarisation linéaire autour de E_{corr} et les efficacités inhibitrices obtenues à partir de ces mesures pour les différentes concentrations en ATP dans une solution de NaCl 3%.

III.2 : MÉCANISME DE FORMATION DU FILM INHIBITEUR

III.2.1 : Mesure des impédances électrochimiques

III.2.1.1 : Après 30 minutes d'immersion

Afin d'approfondir notre étude, nous avons fait appel à la méthode des impédances électrochimiques. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdale d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 0.01Hz. Les diagrammes d'impédance en coordonnées de Nyquist et de Bode sont représentés sur les figures III.4 et III.5 respectivement. À titre comparatif, le diagramme obtenu dans NaCl en absence du composé organique est également représenté sur ces courbes. Comme indiqué dans la bibliographie [5-7], en l'absence de l'inhibiteur, on distingue deux boucles plus ou moins bien définies, une boucle capacitive aux hautes fréquences et une deuxième boucle aux faibles valeurs de la fréquence. La première boucle est représentative du transfert de charge et la deuxième est attribuée au transport de matière à travers la couche de produits de corrosion.

(a)

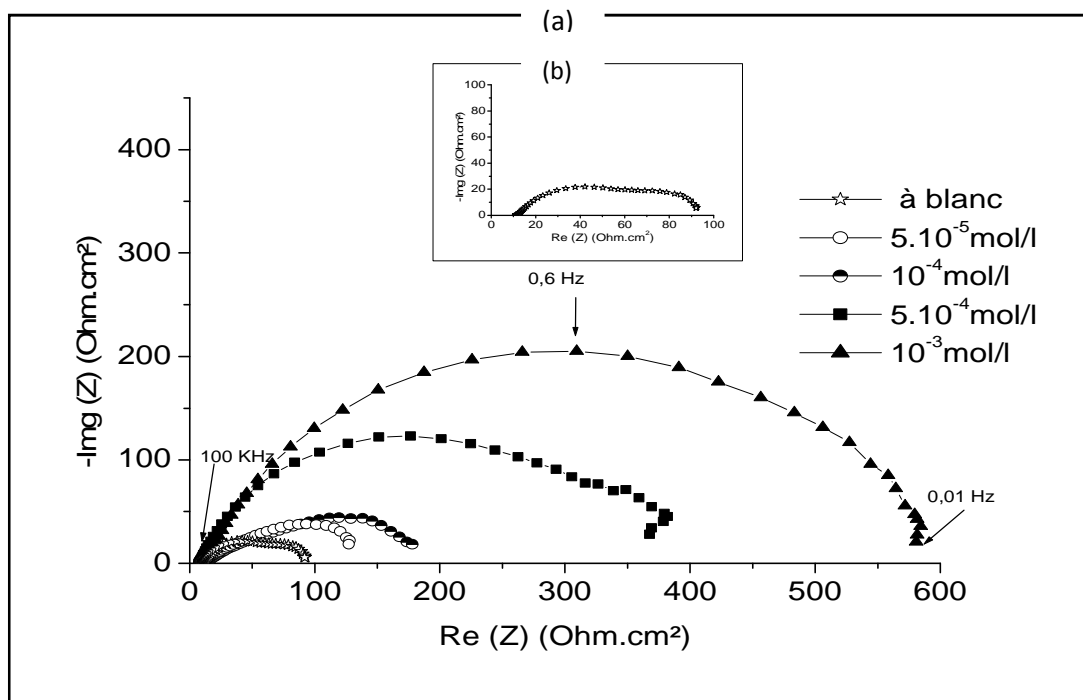


Figure III.4: Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist relevés au potentiel de corrosion après 30 minutes d'immersion (a) dans NaCl 3% sans et avec inhibiteur à différentes concentrations, (b) dans NaCl 3%. Vitesse de rotation 1000 trs/min.

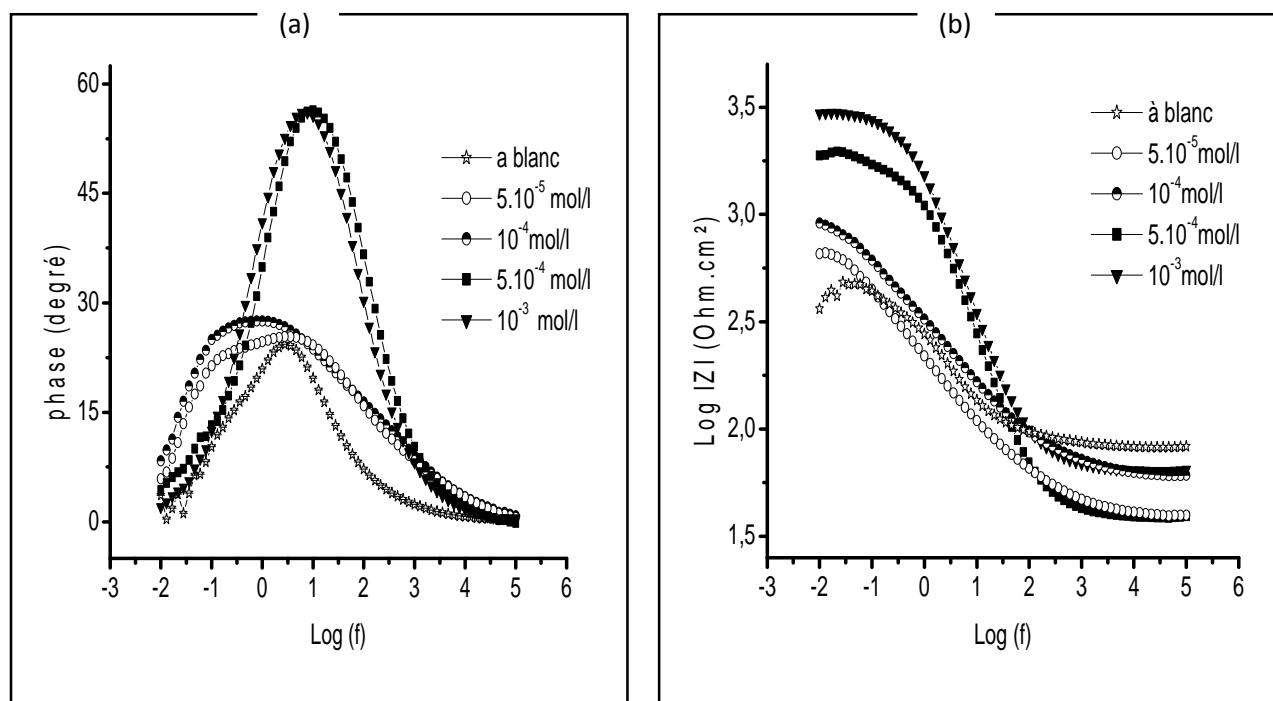


Figure III.5: Diagrammes d'impédance en représentation de Bode relevés au potentiel de corrosion après 30 minutes dans NaCl 3% sans et avec inhibiteur à différentes concentrations ; Vitesse de rotation 1000 trs/min.

(a) représentation de la phase en fonction de la fréquence

(b) représentation du module en fonction de la fréquence.

En présence de l'ATP, nous constatons une augmentation de l'impédance totale signe de l'inhibition de la corrosion. Les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une seule boucle capacitive signe d'une modification de la cinétique de corrosion. En effet, la boucle basse fréquence relative au processus de diffusion de l'oxygène dissous n'est pas observable notamment aux fortes concentrations signe de la modification de la nature de la couche de produits de corrosion. Ceci laisse croire que la couche de produits de corrosion est plus compacte en présence de l'inhibiteur. Nous constatons également que le diamètre de la boucle HF augmente avec la concentration en ATP ajoutée ; la résistance de polarisation, définie par la limite basse fréquence des diagrammes d'impédance augmente aussi. Ceci est le signe de l'adsorption du composé organique sur la surface de l'électrode conduisant à une diminution de la vitesse de corrosion lorsque le film protecteur a une épaisseur et une morphologie adéquate.

Les diagrammes de Bode mettent en évidence deux constantes de temps en absence de l'inhibiteur et aux faibles concentrations. Aux fortes concentrations, une seule constante de temps dû à la capacité d'interface est mise en évidence. Dans ces conditions, les valeurs de la phase demeurent très élevées dans un large domaine de fréquence. Ce qui indique la formation d'un film uniforme et protecteur sur la surface du fer. On constate que la courbe se déplace vers la droite ce qui traduit le fait qu'en présence de l'inhibiteur l'influence de la fréquence sur l'angle de la phase aux hautes fréquences diminue. Un résultat semblable a été constaté par KALMAN [8].

Nous avons analysé les mesures d'impédance de la figure III.4, en appliquant la méthode de Boukamp [9], au moyen du logiciel FRA. Les circuits électriques proposés sont représentés sur la figure III.6. Afin de tenir compte de l'aplatissement des demi-cercles lié à l'inhomogénéité de la surface, nous avons remplacé la capacité pure par l'élément à phase constante (CPE), noté Q_{dl} . La méthode de Boukamp est bien adaptée aux éléments à phase constante. Pour un temps d'immersion égale à 30 minutes, la meilleure concordance entre les diagrammes expérimentaux et simulés (figure III.7) est obtenue avec un circuit équivalent simple (figure III.6a) constitué d'un élément Q_{dl} en parallèle avec la résistance de polarisation R_p , l'ensemble étant en parallèle avec la résistance de l'électrolyte R_e . La capacité de la double couche est donnée indirectement par n et Q_{dl} , où n est un coefficient qui caractérise différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultants des rugosités, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation d'une couche poreuse [10]. Nous avons calculé les valeurs de n en

reportant les valeurs du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (figure III.8). Les valeurs tirées de l'ajustement des paramètres par le logiciel FRA sont regroupées dans le tableau III.5.

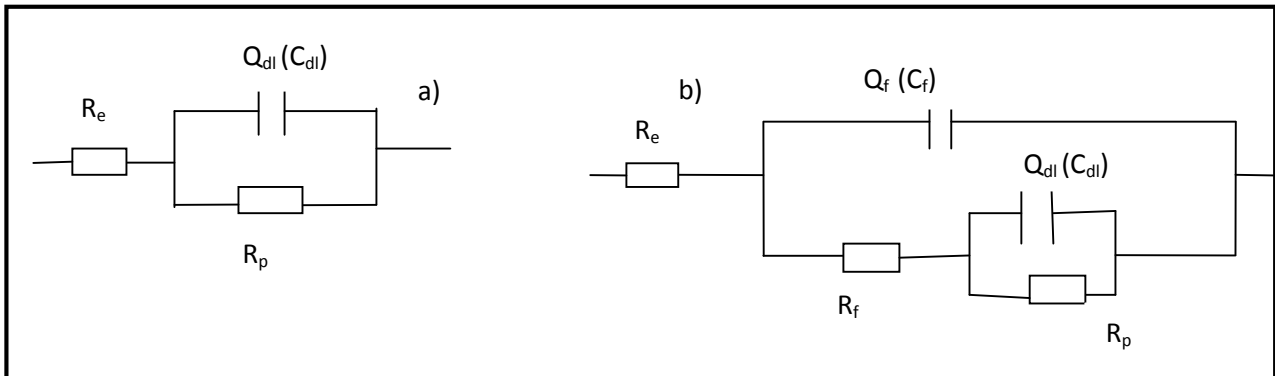


Figure III.6 : Circuits équivalents proposés comme modèles pour l'impédance du fer. R_e , résistance de l'électrolyte ; R_p , résistance de polarisation ; R_f , résistance du film ; Q_{dl} , CPE de la double couche ; Q_f , CPE de la surface du film.

En absence de l'inhibiteur, la faible valeur de R_p obtenue pour le fer dans la solution corrosive témoigne de la corrosion du métal. En présence du composé organique, nous constatons une nette augmentation de R_p avec l'augmentation de la concentration d'ATP en solution signe de l'inhibition du processus de corrosion. Les taux d'inhibition ont été estimés en utilisant l'équation suivante :

$$E (\%) = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} \times 100$$

Telle que :

R_p : résistance de polarisation avec inhibiteur

R_{p0} : résistance de polarisation pour la solution exempte d'inhibiteur

Concentration en ATP (mol/l)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	n	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	E(%)
0	7,82	82	0,63	349,48	-
5×10^{-5}	7,84	196	0,49	223,97	58,16
10^{-4}	11,4	226.5	0,5	131,63	63,79
5×10^{-4}	12	372.4	0,92	63,77	77,98
10^{-3}	12,66	566.44	0,70	43,87	85,52

Tableau III.5 : Paramètres électrochimiques déduits par ajustement des paramètres du circuit équivalent.

En absence du composé organique et aux faibles concentrations, les valeurs de n sont nettement inférieures à 1 et rendent compte de la forme très aplatie des diagrammes d'impédance. Aux fortes concentrations, les valeurs de n augmentent indiquant la réduction de l'inhomogénéité de surface due à l'adsorption de l'ATP. Les valeurs de C_{dl} sont supérieures à celle observées habituellement pour les métaux (quelques dizaines de μF) et sont attribuées à la couche des produits de corrosion poreuse et conductrice [6]. En présence de l'ATP, ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la concentration indiquant un changement de la texture de la surface de l'électrode dû à une variation du taux de recouvrement. Ces résultats sont en accord avec la présence d'un film protecteur à la surface du métal par adsorption du composé organique. D'un point de vue électrique, la diminution de C_{dl} est due au déplacement des molécules d' H_2O et des ions initialement adsorbés sur la surface du métal par les molécules organiques.

La valeur faible de la résistance de l'électrolyte dans NaCl 3% exempte d'inhibiteur, est liée à l'apport d'ions Fe^{+2} en solution résultants de la dissolution métallique. Cette valeur qui augmente en présence de l'ATP, est directement liée à l'augmentation de la résistance de polarisation, indiquant que si la résistance de polarisation augmente, le phénomène de corrosion est moins important et la quantité d'ions Fe^{+2} qui passe en solution, plus faible.

Les mesures d'impédance confirment les résultats obtenus par polarisation potentiodynamiques.

À titre de comparaison, nous donnons dans la figure **III.9**, les efficacités inhibitrices calculées à partir des résistances de polarisation déduites des spectres d'impédance ainsi que les efficacités calculées par les droites de Tafel, par polarisation linéaire autour du potentiel d'abandon et par la formule de Stern et Geary (équation **II.5**). Les résultats obtenus par les différentes méthodes sont en bon accord comme on peut le constater sur la figure **III.9**, notamment aux fortes concentrations.

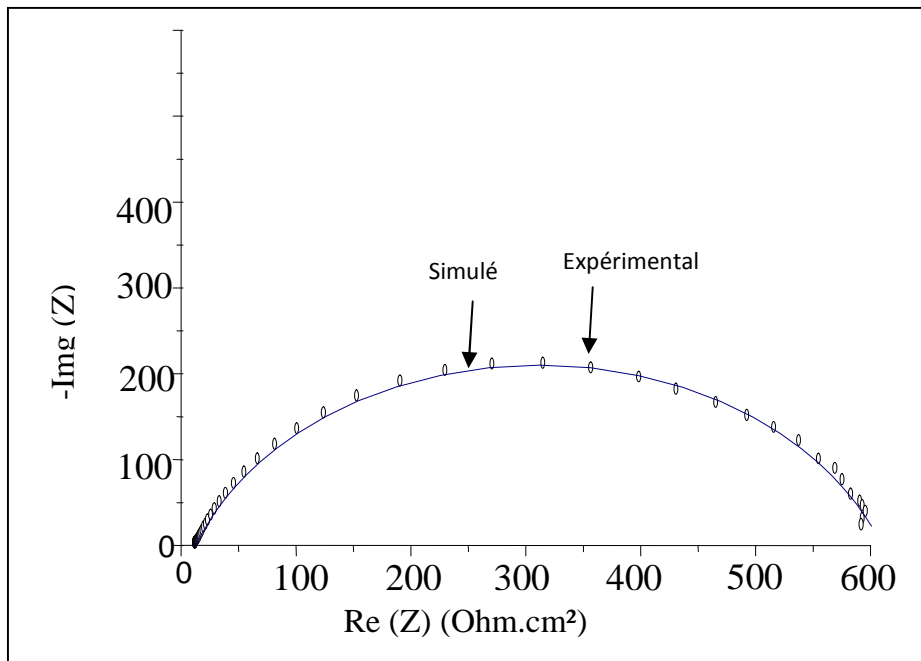


Figure III.7: Résultat de la modélisation des diagrammes d'impédance, en représentation de Nyquist pour une concentration de 10^{-3} mol/l en ATP.

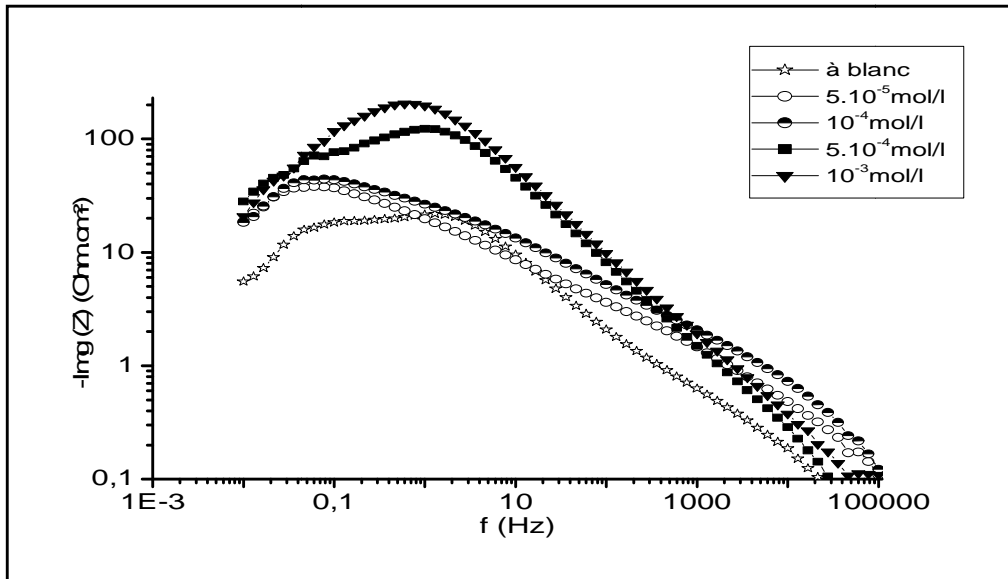


Figure III.8 : variation de la composante imaginaire de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence, en coordonnées Log-Log dans NaCl 3% en absence et en présence de l'ATP ; vitesse de rotation 1000 trs/min.

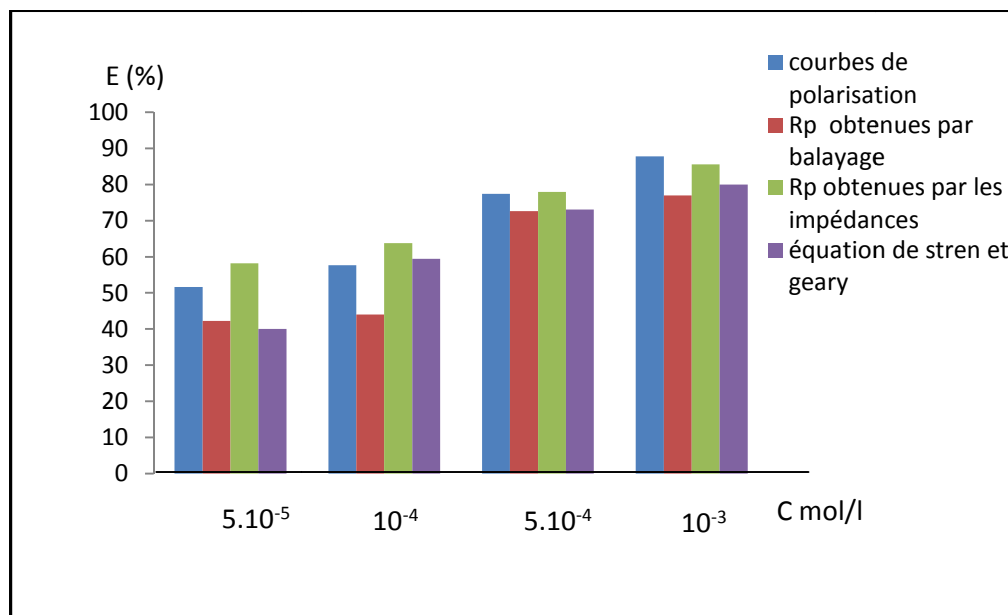


Figure III.9: Efficacités inhibitrices obtenues par les différentes méthodes utilisées.

III.2.1.2 : À des temps d'immersion importants

La méthode des impédances électrochimiques est très adaptée pour l'étude de l'influence du temps d'immersion sur un système électrochimique, car elle ne perturbe pas le système et permet donc de suivre son évolution dans le temps.

Les figures III.10 et III.11 présentent l'évolution des diagrammes d'impédance tracés au cours du temps d'immersion en coordonnées de Nyquist et Bode respectivement en présence de l'ATP à la concentration 10^{-4} mol/l.

Avec le temps de maintien de l'électrode de travail dans NaCl 3%, on remarque d'une part l'augmentation de la taille des boucles capacitives, et d'autre part le déplacement de l'impédance vers des valeurs de plus en plus basses en fréquence. Ceci nous amène à déduire une augmentation de la résistance de polarisation caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence d'un film inhibiteur : ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active du fer.

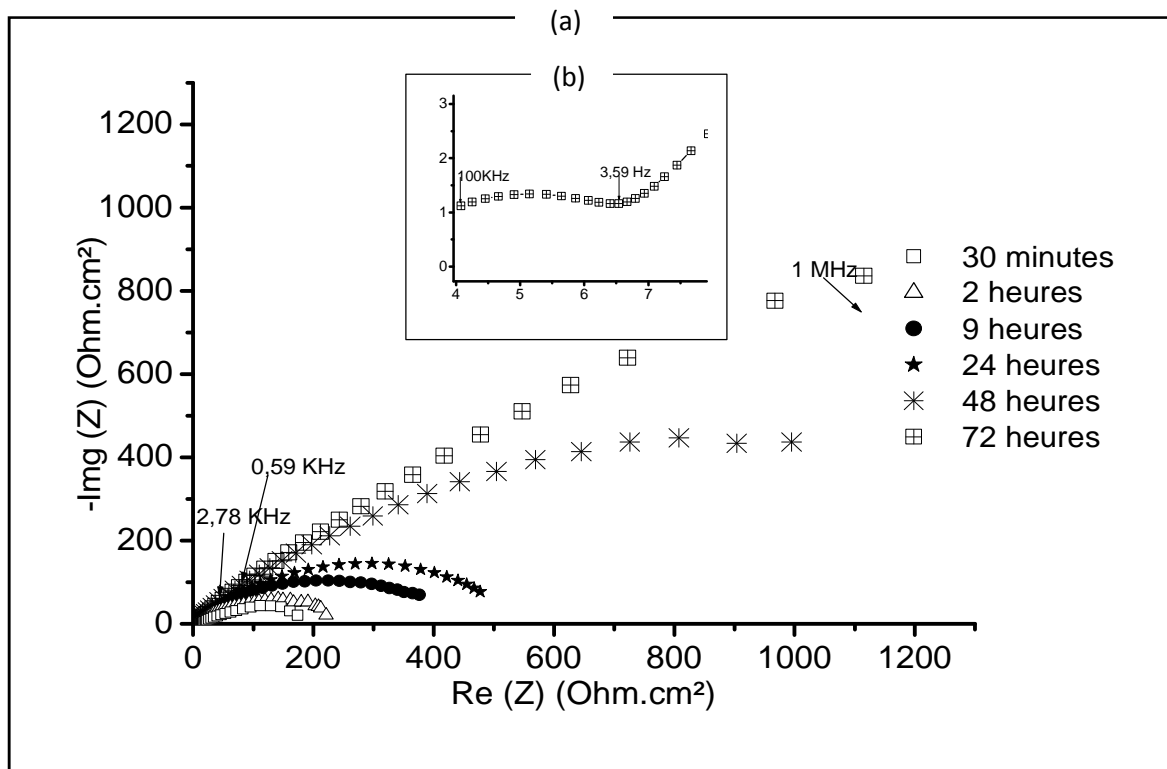


Figure III.10: a) Évolution des diagrammes d'impédance pour le fer immergé dans NaCl 3% + 10^{-4} mol/l en ATP, en coordonnées de Nyquist pour différents temps d'immersion, vitesse de rotation 1000 trs/min. b) boucle hautes fréquences pour le temps d'immersion de 72 heures.

La représentation de Bode (figure III.11) permet de distinguer deux constantes de temps, celles-ci sont difficilement discernables pour les temps d'immersion égale à 24 et 48 heures, mais clairement distinguées pour le temps d'immersion égale à 72 heures, mettant en évidence la contribution du film d'inhibiteur. Ainsi la boucle qui apparait aux hautes fréquences et qui augmente avec l'augmentation du temps d'immersion serait caractéristique de l'effet filmant. L'allure des courbes obtenues dans ces conditions est similaire à celle des revêtements à base de phosphonate [11-13].

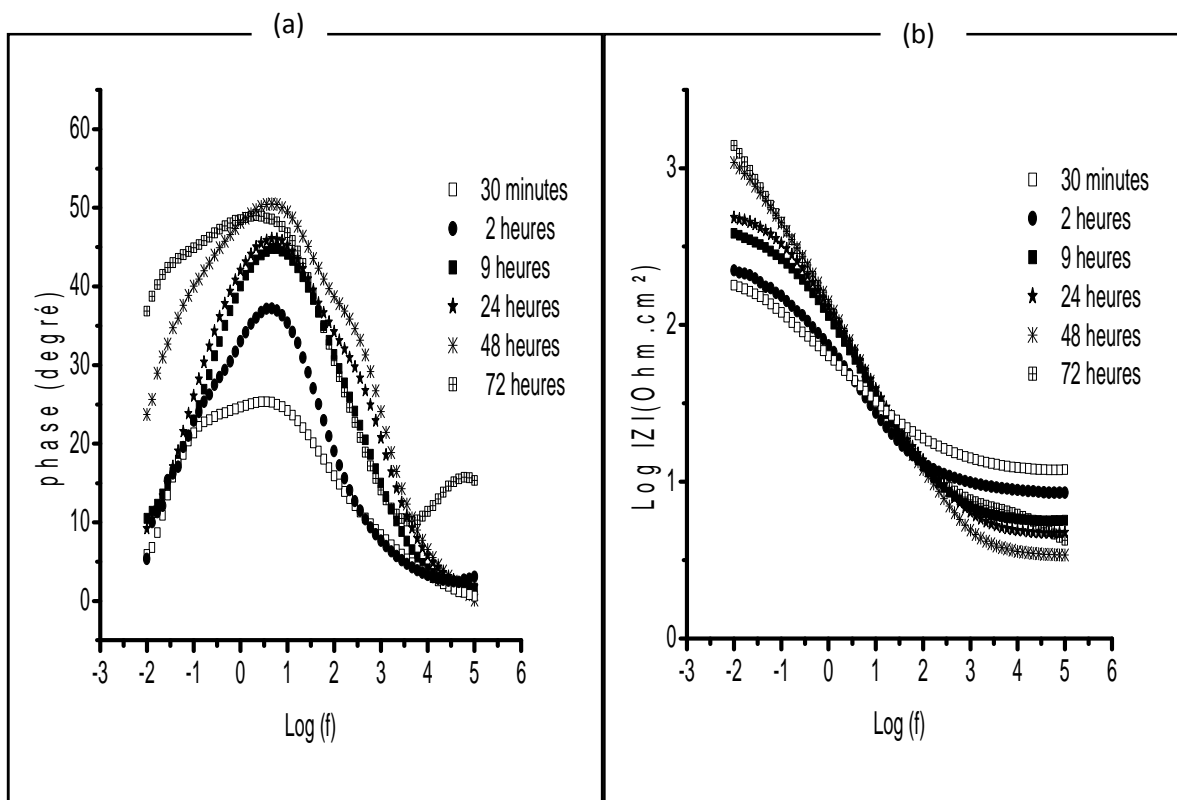


Figure III.11: Évolution des diagrammes d'impédance pour le fer immergé dans NaCl 3% en présence de 10^{-4} mol/l en ATP, en coordonnées de Bode pour différents temps d'immersion, vitesse de rotation=1000 trs/min

(a) représentation de la phase en fonction de la fréquence

(b) représentation du module en fonction de la fréquence.

La modélisation de l'interface métal/solution pour les temps d'immersion égale à 30 minutes a été réalisée avec le circuit équivalent classique (figure III.6a) déjà utilisé pour la modélisation

des spectres d'impédance obtenus à 30 minutes d'immersion. Pour des temps d'immersion supérieurs à 30 minutes, l'application de ce modèle, fait ressortir des écarts importants entre les diagrammes expérimentaux et simulés. Cela, nous a amené à revoir le modèle et à adopter le circuit équivalent proposé dans la figure **III.6b**, qui est généralement utilisé pour les études des revêtements [14]. Il est constitué d'éléments décrivant les propriétés du film inhibiteur (capacité du film donnée indirectement par Q_f et n_2 et résistance du film R_f) et d'autres éléments relatifs au processus de corrosion (capacité de double couche donnée indirectement par Q_{dl} et n_1 et résistance de polarisation R_p) à la surface métallique. Les différentes valeurs des éléments constituant les deux circuits tirées de l'ajustement des paramètres sont reportées dans le tableau **III.6**.

Temps d'immersion (heure)	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_f ($\mu F/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)
0,5	-	-	226,5	131,63
2	57,31	19,51	242,6	22,09
9	65,7	14,43	423,16	17,34
24	70,9	7,76	581,728	11,53
48	50,7	3,65	1540,56	6,42
72	32,25	0,49	2369,64	4,97

Tableau III.6 : Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance à différents temps d'immersion pour le fer immergé dans solution de NaCl 3% contenant 10^{-4} mol/l de l'ATP.

Nous constatons que la résistance de polarisation augmente progressivement au cours du temps alors que la capacité diminue (tableau **III.6**).

Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface du fer [14]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue, ce qui est traduit par l'expression de la capacité de la

double couche présentée dans le modèle d'Helmholtz par l'équation **II.12** déjà citée est rappelée ici:

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e} A$$

Où C est la capacité, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

Cette diminution de C_{dl} peut également traduire soit un recouvrement plus homogène conduisant à une diminution de la surface de travail, soit à une modification des propriétés diélectrique du film formé du à l'incorporation du composé d'ATP dans la couche des produits de corrosion.

Dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'action inhibitrice des groupements phosphoniques ($R-PO_3H_2$). Il est probable qu'ils forment un complexe avec les cations métalliques de la couche d'oxyde : ce film n'étant pas homogène, les porosités sont comblées par le phosphonate [8,15]. Cette évolution au cours du temps en présence de cet inhibiteur plaide en faveur d'une cinétique de formation lente d'un film homogène et protecteur à la surface métallique.

D'autre part, la valeur très faible de la capacité du film nous mène à conclure que l'ATP forme à la surface de l'électrode un film très compact de type « peinture ». Cependant, la réapparition de la boucle BF peut indiquer une prise en eau du film formé.

III.2.2 : Influence du pH

Les figures **III.12** et **III.13** présentent les diagrammes d'impédance obtenus pour différentes valeurs de pH sans et avec inhibiteur respectivement. Avant chaque essai, l'électrode a été maintenue pendant deux heures au potentiel libre de corrosion.

Dans le tableau **III.7** sont reportées les valeurs des paramètres tirées de la modélisation des spectres d'impédance avec et sans inhibiteur.

Ces diagrammes tracés en coordonnées de Nyquist pour la solution sans inhibiteur (figure **III.12**) se caractérisent quelque soit la valeur du pH, par la présence des deux boucles capacitatives.

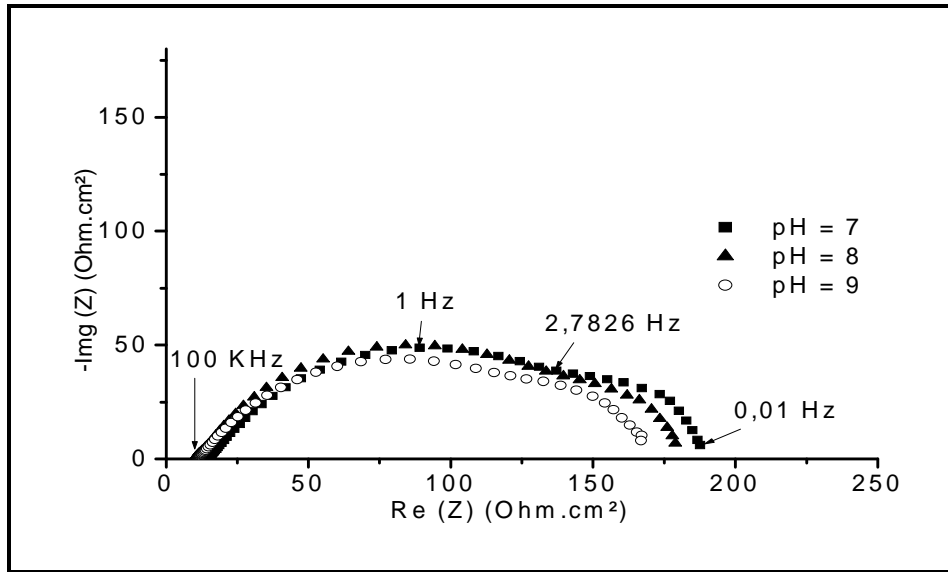


Figure III.12 : Évolution des diagrammes d'impédance pour le fer immergé dans NaCl 3% en absence de l'inhibiteur, pour différentes valeurs de pH, temps d'immersion de 2heures, vitesse de rotation 1000 trs/min.

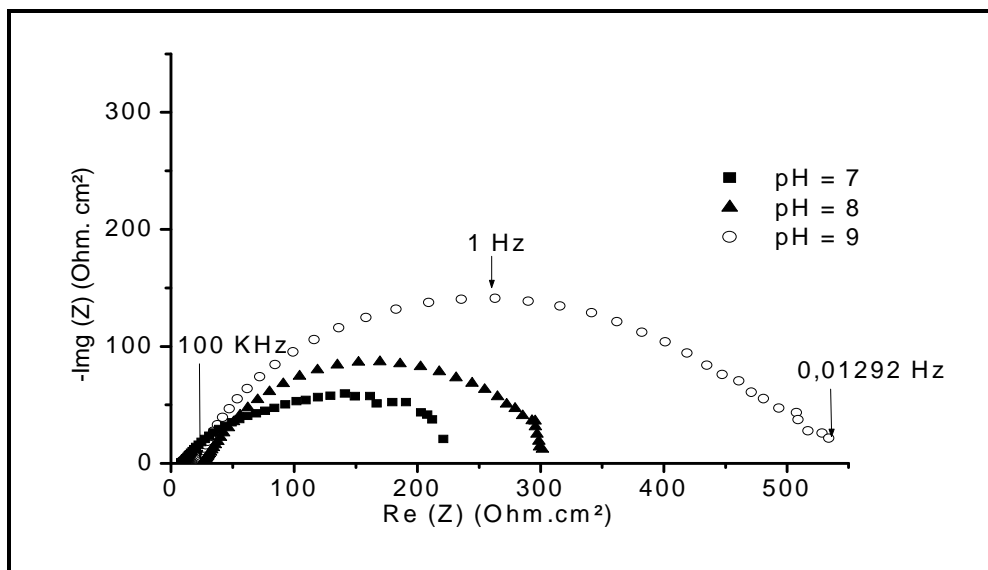


Figure III.13 : Évolution des diagrammes d'impédance pour le fer immergé dans NaCl 3%+ ATP (10^{-4} mol/l), pour différentes valeurs de pH, pour un temps d'immersion de 2heures, vitesse de rotation 1000 trs/min.

En présence de l'inhibiteur à la concentration 10^{-4} mol/l, les diagrammes obtenus pour les valeurs de pH 8 et 9 (figure **III.13**) à deux heures d'immersion sont caractérisés par une seule boucle capacitive. En effet, on constate que la boucle capacitive relative à la diffusion de l'oxygène dissout a tendance à disparaître avec l'augmentation du pH. Les valeurs comparées de la résistance de polarisation (tableau **III.7**) confirment la meilleure protection apportée par l'ATP pour les solutions plus basiques. Ces résultats indiquent que l'augmentation du pH favorise l'adsorption du film organique. Par ailleurs il a été montré par potentiométrie [16] que dans ce domaine de pH le complexe formé avec les ions Fe^{3+} est de type $(Fe ATP)^{7-}$ qui correspond à une forme totalement déprotonée.

Plus le pH est basique, plus la formation d'un complexe est favorisée. Ce mécanisme met en jeu les ions Fe^{+2} libérés lors de la réaction anodique conduisant à la diminution de l'aire disponible pour cette réaction, et donc à une diminution de la vitesse de corrosion. En effet, lorsque le pH est basique, l'ATP subit un processus de déprotonation des groupements phosphonates ce qui engendre l'augmentation du nombre d'oxygène susceptible de former des liaisons avec le fer ou les ions fer par la formation de complexe.

pH	7	8	9
En absence de l'ATP R_{p0} ($\Omega.cm^2$)	135	130.6	129
En présence de l'ATP R_p ($\Omega.cm^2$)	242,2	286 ,43	484,31

Tableau III.7 : Évolution des valeurs de la résistance de polarisation en fonction du pH pour le fer immergé dans NaCl 3% + 10^{-4} mol/l d'ATP, vitesse de rotation 1000 trs/min.

III.2.3 : Mise en évidence de la contribution des oxydes-hydroxydes de fer dans la construction du film inhibiteur

Une étude en milieu désaéré a permis de recueillir des informations supplémentaires sur la nature du film formé à l'interface. Ces informations ont pu être recueillies grâce à l'évolution du potentiel libre en milieu désaéré en présence de l'inhibiteur (figure **III.14**).

Comme cela a été vu précédemment (voir figure **III.1**), en milieu aéré le potentiel en circuit ouvert diffère totalement lorsque l'ATP est en solution (que ce soit au niveau de son évolution dans le temps ou de la différence de potentiel de l'ordre de 110 mV obtenue après une demi heure d'immersion).

L'évolution du potentiel pour l'essai mené avec le composé organique reflète l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique, lui conférant cette allure caractéristique vers des valeurs de potentiel plus noble [12]. Au contraire, en milieu désaéré, les allures des potentiels dans la solution NaCl en présence ou non d'inhibiteur, suivent la même tendance dans le temps, témoignant du même état de surface de l'électrode dans les deux cas, en particulier, d'aucune formation de film.

Ainsi, l'oxygène en solution est un facteur essentiel pour la formation du film inhibiteur. Ce dernier nécessiterait, pour sa formation, des oxydes-hydroxydes de fer issu de la dissolution de l'électrode métallique.

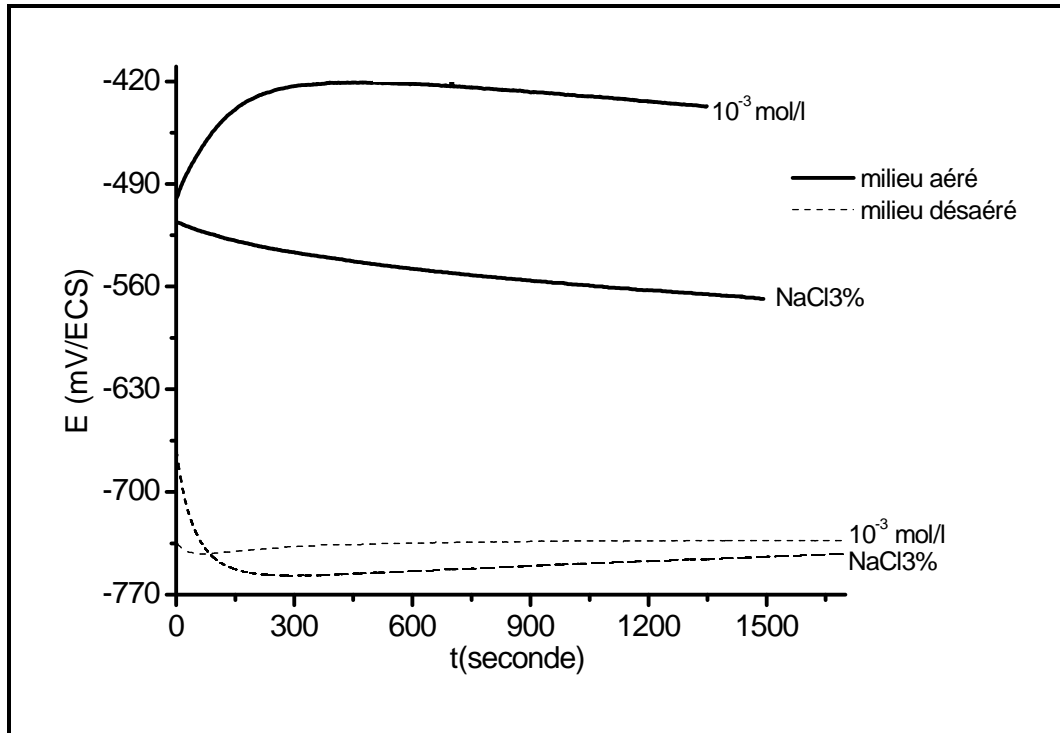


Figure II.14 : Évolution du potentiel d'abandon d'une électrode de fer dans NaCl 3% avec et sans inhibiteur, en milieu aéré et désaéré. Vitesse de rotation 1000 trs/min.

III.3 : COMPOSITION ET CARACTÉRISATION DE LA SURFACE

III.3.1 : Caractérisation par MEB et EDX

La photomicrographie MEB et l'analyse EDX de l'état de surface de la plaque de fer après opération de polissage au papier abrasif à grosseur de grains dégressifs ainsi que sa composition sont présentées sur la figure **III.15**. L'examen du cliché MEB montre uniquement les rayures de polissage mécanique et le spectre EDX montre que la couche extérieure est composée de fer pur.

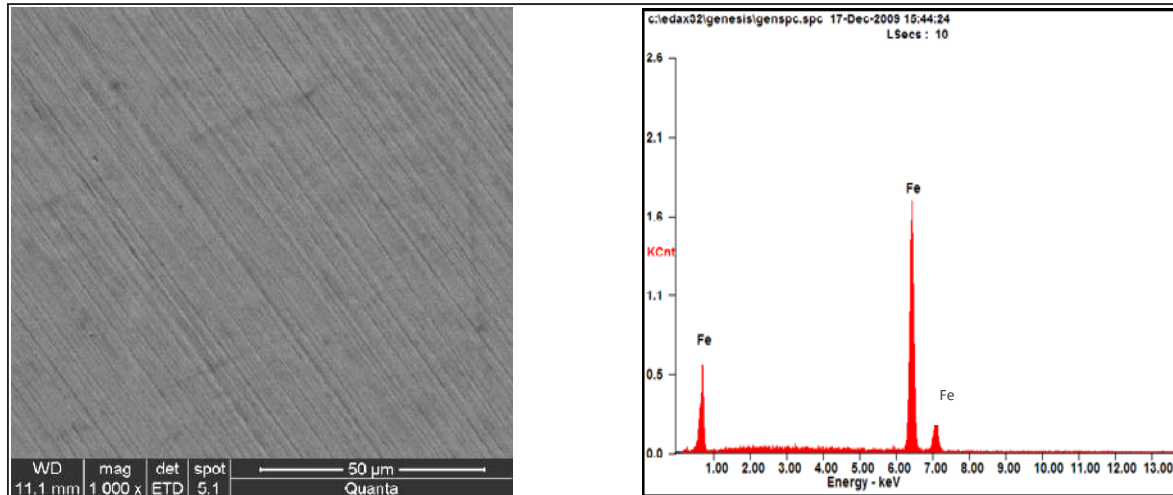


Figure III.15: Photographie MEB et spectre EDX d'une plaque de fer avant manipulation.

Après avoir pris connaissance de la morphologie de la plaque de fer exempte de toute forme d'attaque de corrosion, nous avons examiné l'état de surface des plaques ayant séjourné dans le milieu agressif en absence et en présence de l'inhibiteur pour différents temps d'immersion. Nous avons également analysé l'état de surface par EDX pour rechercher les éléments présents sur la surface des électrodes.

Les figures **III.16** et **III.17** montrent les photographies de la surface des plaques en fer après une journée (figure **III.16**) et quatre jours (figure **III.17**) d'immersion dans la solution NaCl 3% exempte et avec inhibiteur à la concentration 5.10^{-4} mol/l.

Les figures **III.16a** et **III.17a** montrent la morphologie de la couche de produits de corrosion formée après une journée et quatre jours d'immersion dans la solution de NaCl 3% exempte d'inhibiteur. On peut observer sur la surface des zones noires correspondant à des cratères due à une corrosion localisée. On observe également des zones grises et blanches qui elles, correspondent aux pellicules d'oxydes de fer. Ceci indique que la surface du fer est attaquée. La couche d'oxyde développée sur la surface du fer n'est pas homogène présentant un dépôt à caractère poreux, typique de la formation de rouille. L'analyse EDX réalisée sur cette zone révèle la présence d'oxygène et de fer (figure **III.18a**). Ceci doit correspondre à la structure d'un composé d'oxyde/hydroxyde de fer.

Les figures **III.16b** et **III.17b** montrent la morphologie de la couche formée après une journée et quatre jours d'immersion dans la solution contenant 5.10^{-4} mol/l de l'ATP. Nous constatons que l'état de surface est totalement différent de celui obtenu en absence de l'ATP ; celui-ci est plus homogène ce qui indique clairement que la surface est recouverte d'un film inhibiteur sous forme d'un gel dense et continu. Nous remarquons qu'à 72 heures d'immersion le film formé à la surface du substrat est moins homogène, ce qui pourrait être le signe d'une prise en eau du film. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les phosphonates sont solubles dans l'eau.

L'analyse EDX réalisée en différentes zones révèle la présence de phosphore, de carbone, de fer, d'oxygène et de chlorure de sodium (figure **III.18b**). La présence du phosphore et du carbone sont témoins de la présence de la molécule sur la surface du métal. Le signal relatif à l'oxygène est beaucoup plus important en présence de l'ATP, ce qui est certainement dû au nombre important d'oxygène dans la molécule. La présence de NaCl laisse penser que le film inhibiteur bloque l'attaque par les ions chlorures qui s'accumulent sur la surface du film. La présence d'oxygène et de fer suggère une structure composée d'oxyde de fer ce qui confirme les résultats obtenus dans le paragraphe III.2.3 sur la contribution des oxydes-hydroxydes de fer dans la construction du film inhibiteur. La présence du fer sur le spectre EDX peut également être expliquée par la formation d'un complexe entre la molécule d'ATP et les ions issus de la dissolution du fer

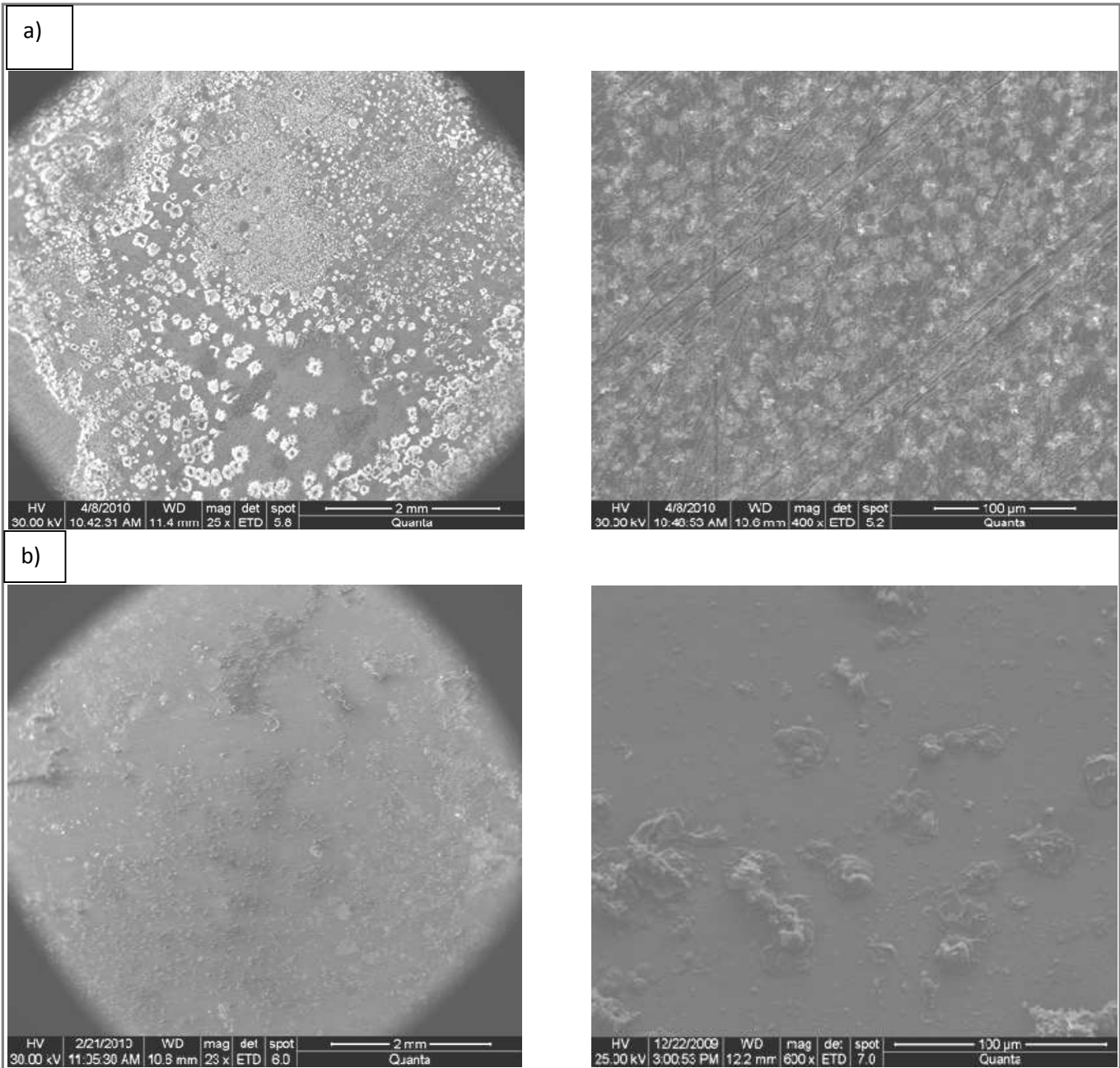


Figure III.16 : Photographies MEB des plaques de fer observées après une journée d'immersion à différents grossissements dans NaCl 3% (a) sans inhibiteur et (b) avec inhibiteur ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

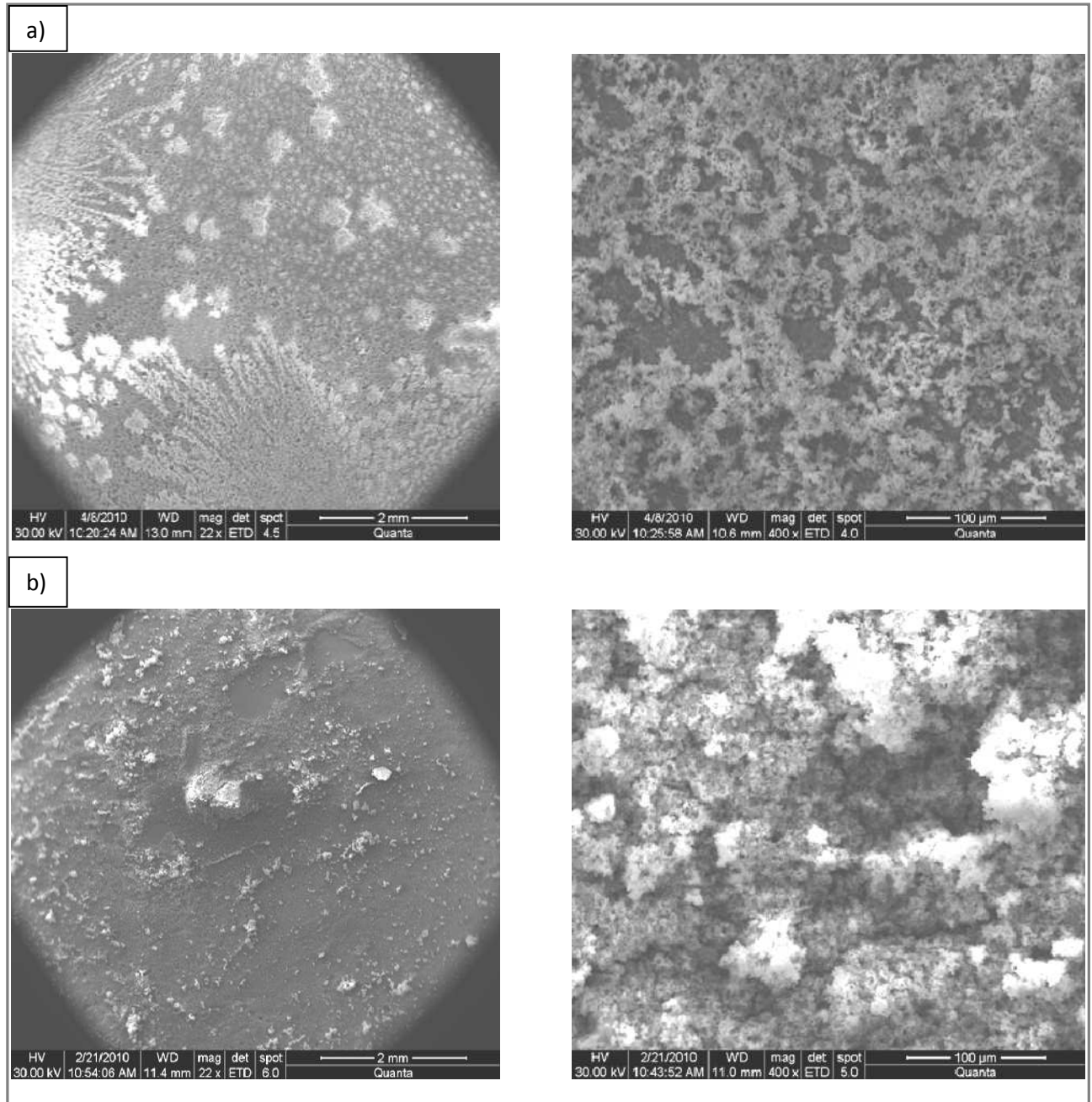


Figure III.17 : Photographies MEB des plaques de fer obtenues après quatre jours d'immersion à différents grossissements dans NaCl 3% (a) sans inhibiteur et (b) avec inhibiteur($5 \cdot 10^{-4}$ mol/).

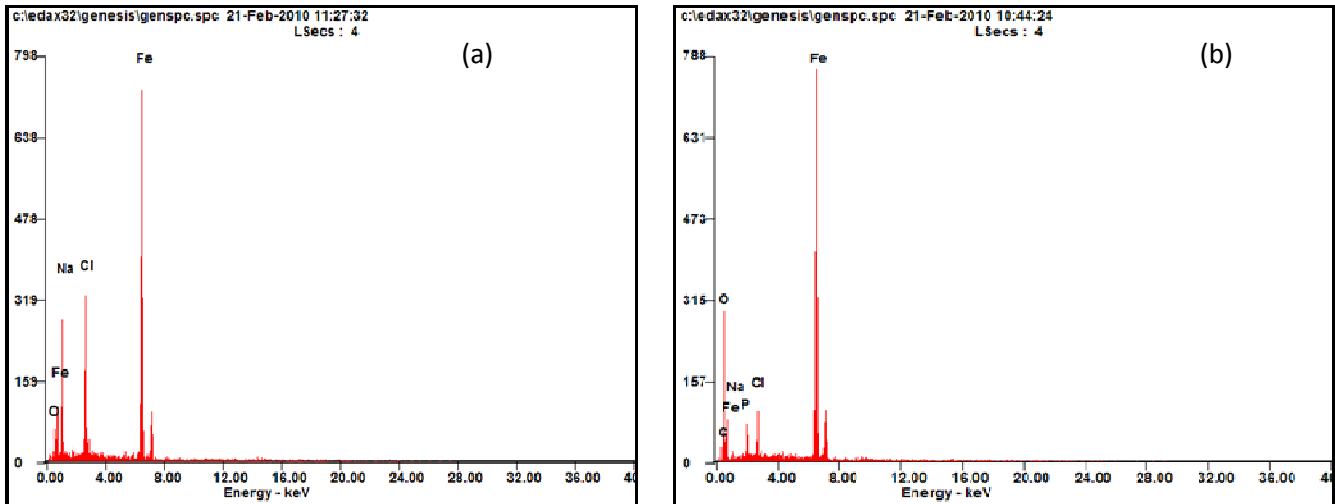


Figure III.18 : Spectres EDX des plaques en fer immergées pendant 4 jours dans les solutions (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur (5.10^{-4} mol/l).

III. 3.2 : Diffraction des rayons X

La diffraction par rayon X est une technique employée dans l'étude des caractéristiques des composés et de leurs formes cristallisées. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur une plaque d'acier immergée dans NaCl 3% pendant 72 heures en absence et en présence du composé organique d'ATP sont respectivement présentés sur les figures III.19 et III.20.

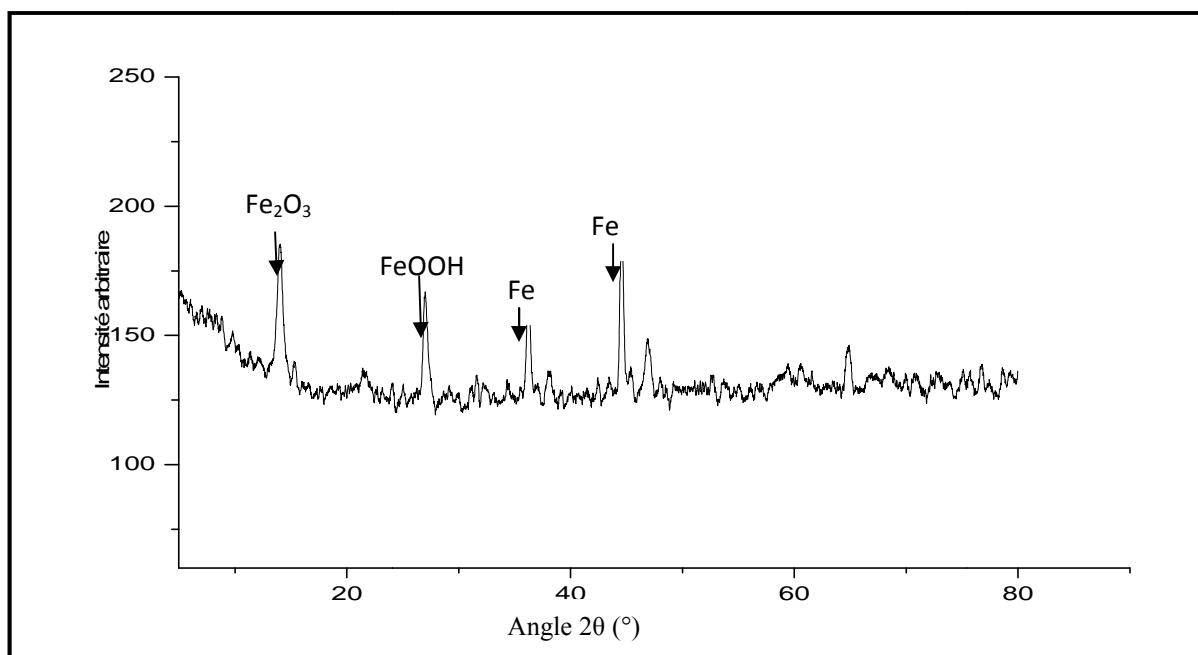


Figure III.19 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une plaque en fer immergée dans NaCl 3%.

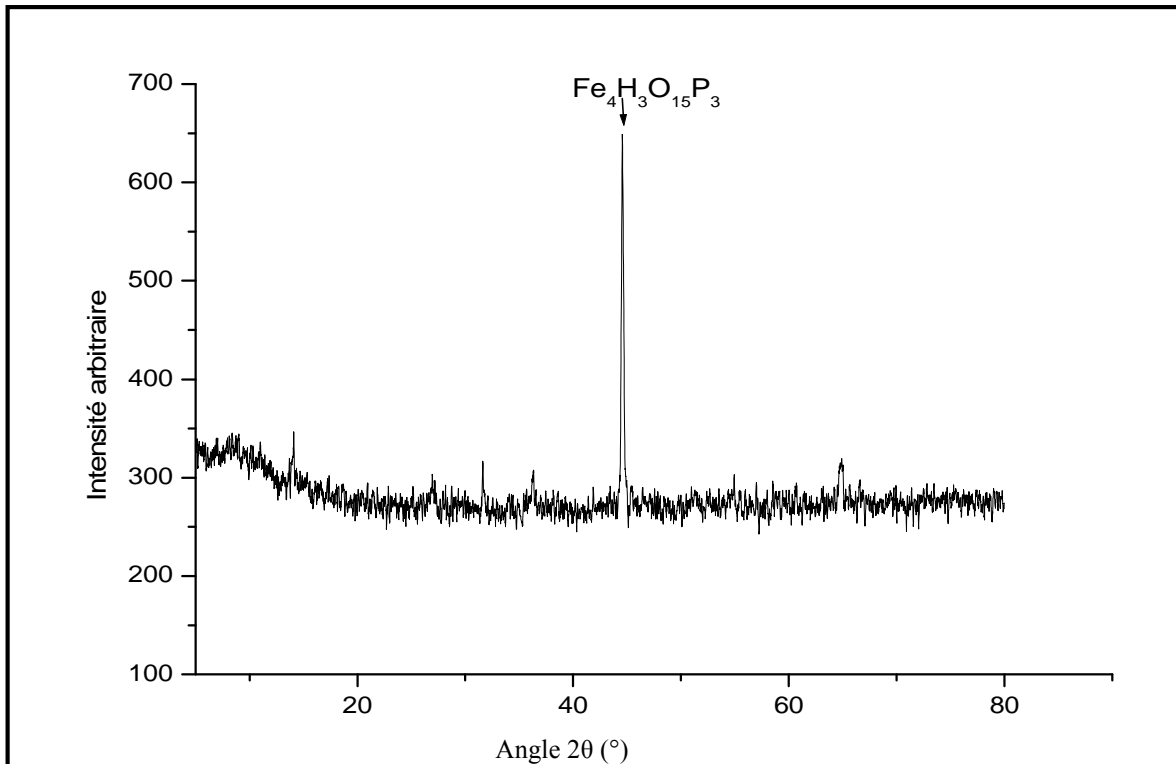


Figure III.20: Diagramme de diffraction des rayons X d'une plaque en fer immergée dans NaCl 3% en présence de l'ATP à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Sans inhibiteur (figure **III.19**), le diagramme des rayons X obtenu comporte des raies de diffraction correspondant à chaque forme cristallisée des composés du fer. D'après les fiches ASTM, les pics observés aux angles 2θ égaux à $36,29^\circ$ et $44,5^\circ$ sont caractéristiques du fer, et ceux observés à 14° et 27° sont caractéristiques de l'oxyde de fer. Ainsi, la couche des produits de corrosion est constituée de la magnétite (Fe_2O_3) et de lépidocrite ($FeOOH$) respectivement.

En présence de l'inhibiteur (figure **III.20**), on constate une diminution de la cristallinité du dépôt, signe de la diminution des produits de corrosion ou par leur masquage par le film organique amorphe. Néanmoins, il y'a apparition à l'angle 2θ égal à $44,5^\circ$ d'un pic attribué d'après les fiches ASTM à un composé de forme $Fe_4H_3O_{15}P_3$. La comparaison avec la formule du composé organique d'ATP permet de mettre en évidence trois groupements phosphoniques (PO_3) qui vraisemblablement forment des complexes de surface avec le fer.

Ceci confirme l'effet efficace de l'inhibiteur vis-à-vis de la protection de la corrosion par une action d'adsorption en surface.

III.3.2 : Caractérisation par l'infrarouge

Les plaques en fer ont été immergées dans la solution NaCl 3% contenant 5.10^{-4} mol/l. Après 72 heures, elles ont été séchées, grattées puis mélangées avec KBr et préparées sous forme de pastilles et enfin analysées par infrarouge. Le spectre obtenu est présenté sur la figure **III.21**.

Le spectre de la molécule d'ATP pur a été également enregistré (figure **III.22**). Celui-ci présente les bandes de vibration caractérisant la fonction du phosphore. Ainsi deux bandes sont observées à 1652 cm^{-1} et à 1218 cm^{-1} caractérisant respectivement les fonctions P-OH et P=O; Les bandes de vibrations observées à 1106, 930 et 994 caractérisent la fonction P-OH.

Le spectre obtenu pour le film formé sur le fer n'est pas très différent de celui de la molécule pure. On remarque cependant la disparition du pic correspondant à la liaison P=O et l'apparition d'un nouveau pic à 1014 attribuable selon la littérature à la liaison P-O-Fe [17]. Ceci suggère le transfert du doublet de la liaison P=O vers les ions Fe^{+2} et Fe^{+3} , conduisant à la formation de complexes à la surface métallique [18-19].

Nous observons également que les bandes caractéristiques des liaisons P-OH sont déplacées de 1652 à 1755 et 1641.

ATP pur (cm^{-1})	Film gratté (cm^{-1})	vibration
1218	-	P=O
1652	1755, 1641	P-OH
994	-	P-OH
-	1014	P-O-Fe

Tableau III.8 : Bandes infrarouges caractéristiques du film d'ATP gratté et de l'ATP pur.

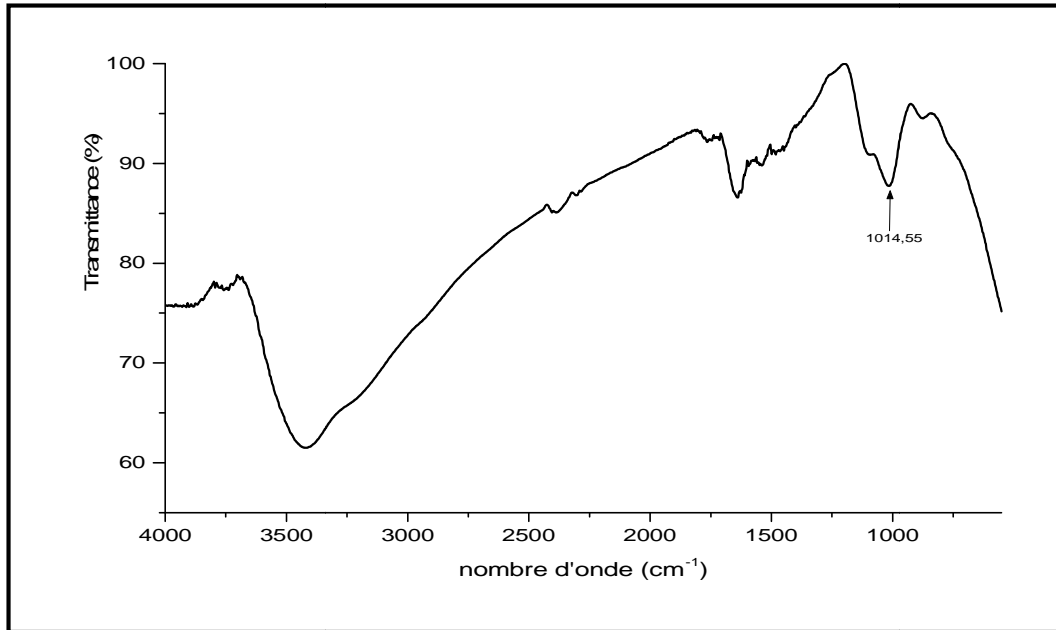


Figure III.21 : Spectre infrarouge du film gratté.

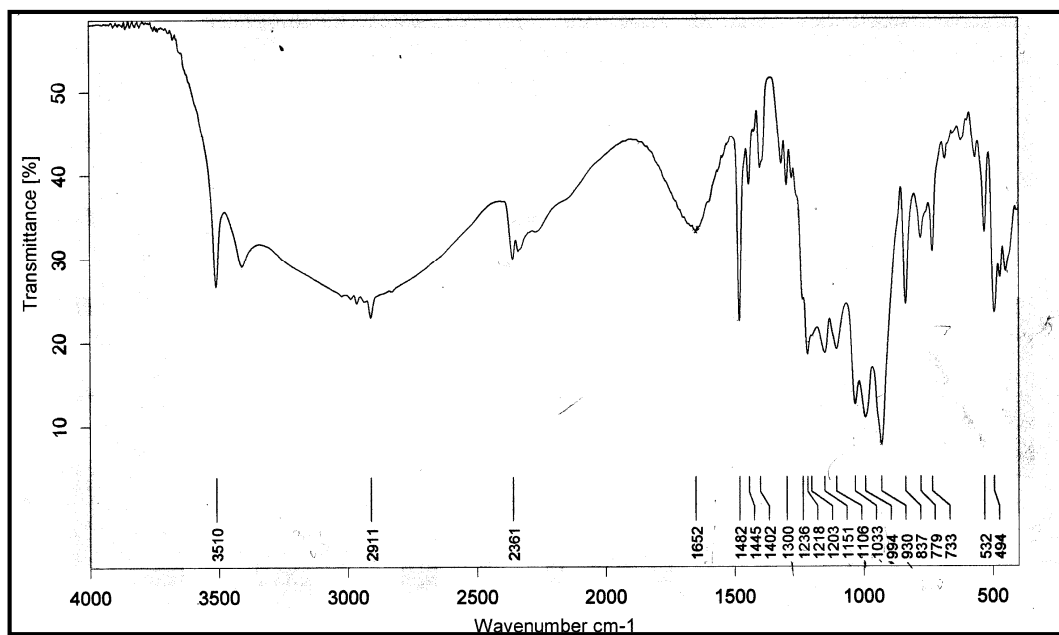


Figure III.22 : Spectre infrarouge de l'ATP pur.

En conclusion, nous pouvons dire, sans doute, que le composé organique s'adsorbe sur l'électrode en formant des complexes de surface avec les ions issus de la dissolution du fer.

III.4 : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

III.4.1: Influence de la température sur le comportement voltampérométrique

La température du milieu corrosif est l'un des facteurs pouvant modifier l'efficacité inhibitrice d'un composé ainsi que le comportement des substrats dans un milieu agressif donné. Par exemple, une élévation de la température facilite la dissolution des composés organiques, fait augmenter la vitesse de diffusion.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs à base de phosphonates a fait l'objet de quelques travaux dans la littérature. A titre d'exemple, citons H.AMAR et coll [20] qui ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acide piperidin-1-yl phosphonate et l'acide 4-phosphono-piperazin-1-yl dans NaCl 3% dans l'intervalle 25-70 °C. Cette étude a révélé une diminution importante du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température passant 73,3% à 25°C à 39,2% à 70°C pour l'acide piperidin-1-yl- phosphonate.

Pour obtenir des éclaircissements sur la nature de l'adsorption de l'inhibiteur, l'effet de la température dans l'intervalle (20-50°C) sur le comportement du fer a été étudié pour différentes concentrations (10^{-3} , 5×10^{-4} , 10^{-4} , 5×10^{-5} mol/l en ATP). Les courbes de polarisation obtenues sont présentées sur la figure **III.23**.

On constate que les courants anodiques augmentent avec l'augmentation de la température signe de l'activation de la corrosion. Le palier de passivité enregistré dans le domaine anodique diminue avec l'augmentation de la température ce qui est signe de la désorption de l'inhibiteur. Par contre dans le domaine cathodique, l'effet de la température est négligeable.

Les valeurs des densités de courant et celles des efficacités inhibitrices estimées à partir des courbes de Tafel à différentes concentrations et à différentes températures sont regroupées dans les tableaux **III.9** et **III.10**. L'évolution de ces paramètres est représentée en figure **III.24** et **III.25**. Nous constatons que l'efficacité du composé reste appréciable même à haute température notamment pour les plus fortes concentrations considérées.

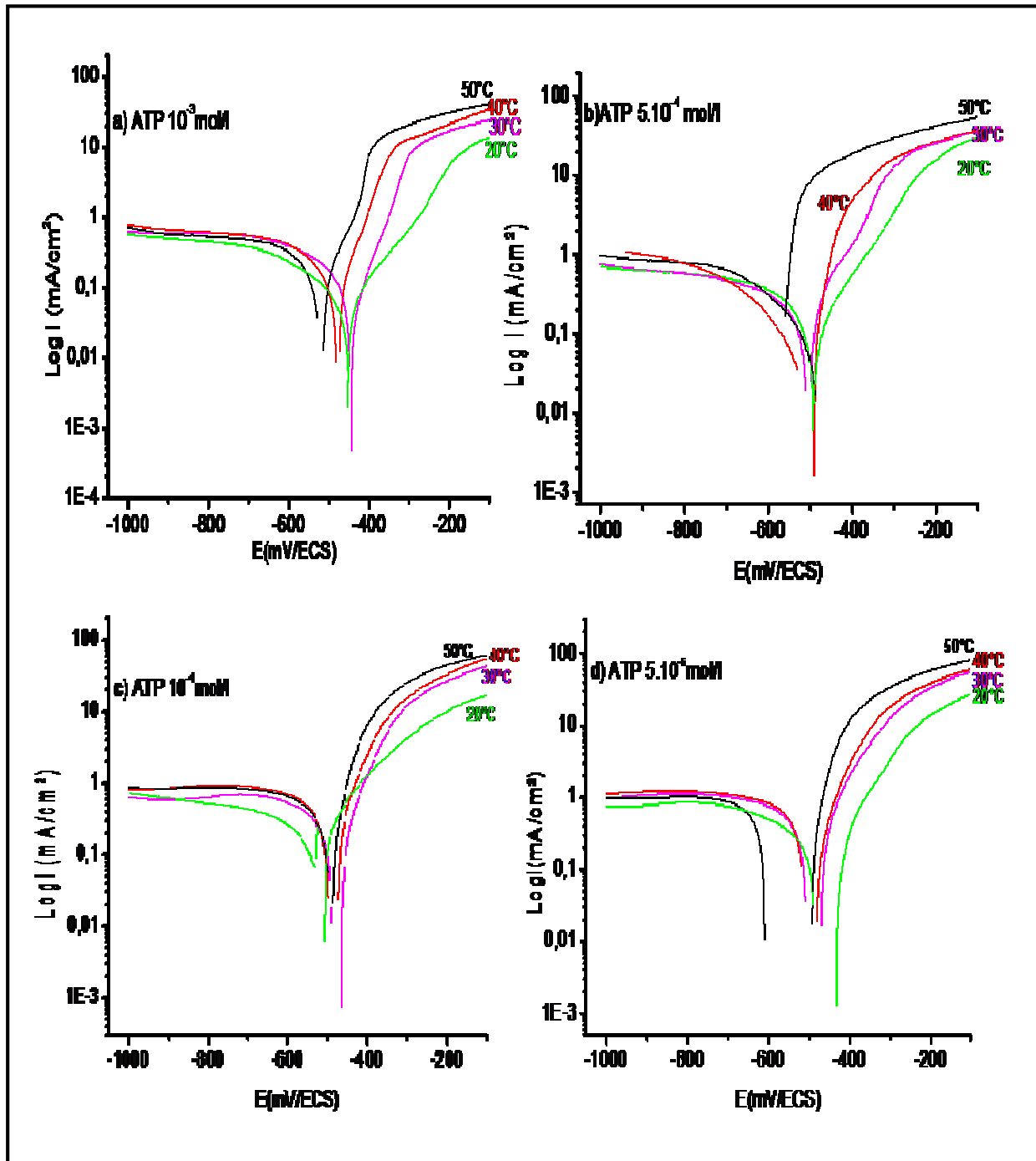


Figure III.23 : Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodique et anodique du fer dans NaCl 3% contenant (a) 10^{-3} , (b) $5 \cdot 10^{-4}$, (c) 10^{-4} (d) $5 \cdot 10^{-5}$

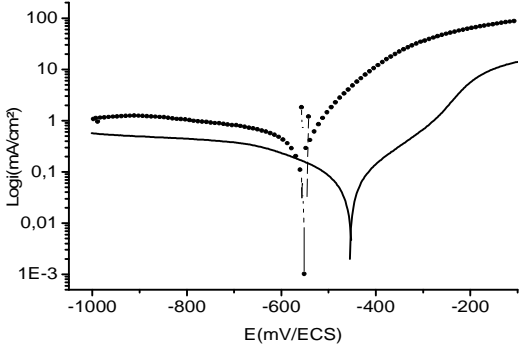
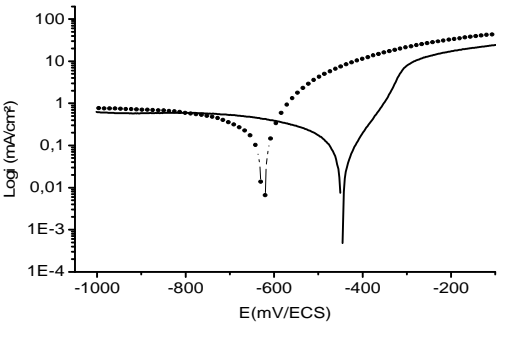
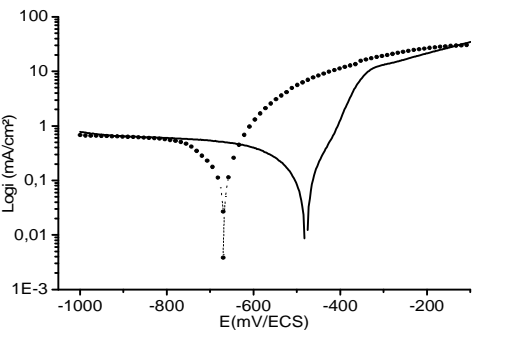
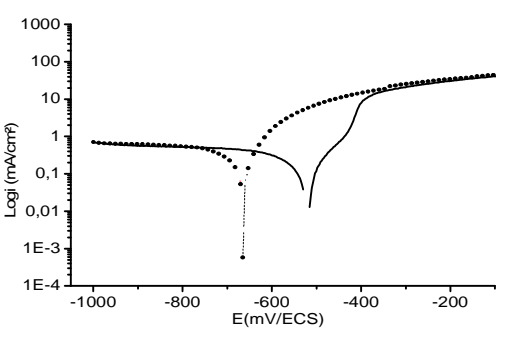
Température (°C)	Courbes de polarisationA blanc — ATP(10^{-3}) mol/l	i_0 (mA/cm ²)	i (mA/cm ²)	E (%)
20		0,416	0,051	87,74
30		0,437	0,058	86,72
40		0,445	0,123	72,35
50		0,473	0,154	67,44

Tableau III.9 : Influence de la température sur les courbes de polarisation à la concentration (10^{-3} mol/l) en ATP, valeurs des densités de courant et valeurs des efficacités inhibitrices.

Température (°C)	Concentration (mol/l)	i_{corr} (mA/cm ²)	Efficacité inhibitrice (%)
20	0	0,416	-
	5×10^{-5}	0,201	51,68
	10^{-4}	0,176	57,69
	5×10^{-4}	0,094	77,4
	10^{-3}	0,051	87,74
30	0	0,437	-
	5×10^{-5}	0,299	31,57
	10^{-4}	0,197	54,91
	5×10^{-4}	0,120	72,54
	10^{-3}	0,058	86,72
40	0	0,445	-
	5×10^{-5}	0,384	13,70
	10^{-4}	0,340	23,6
	5×10^{-4}	0,208	53,25
	10^{-3}	0,123	72,35
50	0	0,473	-
	5×10^{-5}	0,386	17
	10^{-4}	0,346	26,84
	5×10^{-4}	0,227	52
	10^{-3}	0,154	67,44

Tableau III.10 : Évolution des densités de courants et des efficacités inhibitrice en fonction de la température pour différentes concentrations en ATP.

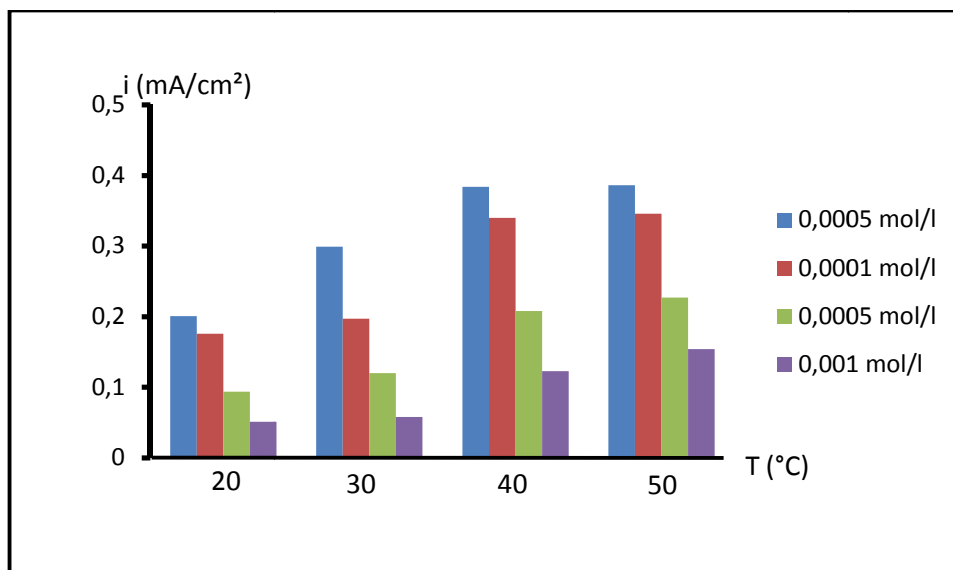


Figure III.24 : Évolution des densités de courant avec la température à différentes concentrations en ATP.

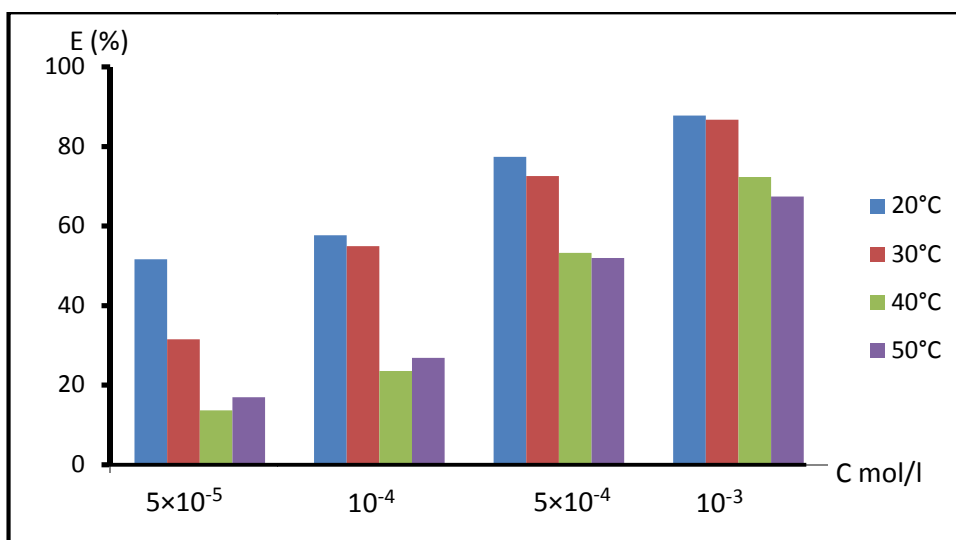


Figure III.25 : Évolution des efficacités inhibitrice avec la température à différentes concentrations en ATP.

Nous avons vérifié la stabilité du composé organique vis-à-vis de la température par analyse calorimétrique (DSC). Ainsi le composé reste stable jusqu'à une température de 250 °C, comme on peut le constater sur la figure III.26. Par conséquent le composé est stable et reste assez efficace ; tout au moins dans l'intervalle de température considéré.

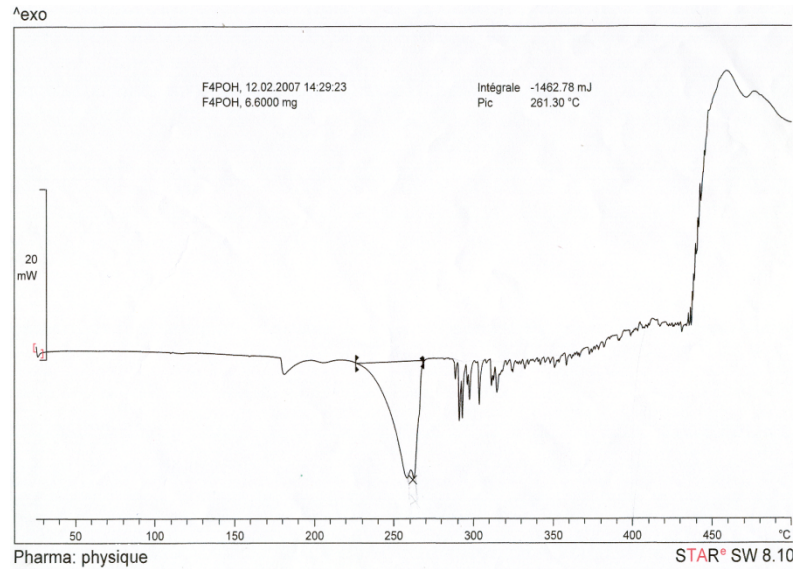


Figure III.26 : Spectre DSC de l'ATP pur.

III.4.2 : Calcul de l'énergie d'activation

Les phénomènes d'adsorption peuvent être expliqués en utilisant les paramètres thermodynamiques. Deux principaux types d'interaction décrivent souvent l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface des métaux à savoir : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Il a été suggéré [21] que les molécules physisorbées se joignent à la partie cathodique et retardent la dissolution du métal en étouffant la réaction cathodique alors que celles chimisorbées protègent les zones anodiques et réduisent la réactivité du métal.

En 1965, Radovici [22], propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^i) ou non (E_a), il distingue :

- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatiques (liaisons faibles). Ce type de liaison est sensible à la température et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$ quant à eux, engendrent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma [23] rappelle que les inhibiteurs de cette

catégorie sont les plus efficaces. Putilova et coll [24] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption.

Ainsi à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [24].

Pour élucider les propriétés inhibitrices du composé, le modèle cinétique est employé. La dépendance entre le courant de corrosion et l'inverse de la température est de type Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de l'équation (III.1):

$$i_{\text{corr}} = A \exp(-E_a / RT) \quad \text{(III.1)}$$

Où

i_{corr} correspond à la densité de courant

A est un facteur de fréquence,

E_a est l'énergie d'activation,

T est la température absolue en Kelvin,

R est la constante des gaz parfaits.

.

La variation de $\ln(i)$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence d'ATP sont données, à la concentration 10^{-3} mol/l, sur la figure III.27. Les courbes obtenues sont linéaires et permettent d'estimer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence à partir des pentes. Les paramètres cinétiques sont reportés dans le tableau III.11.

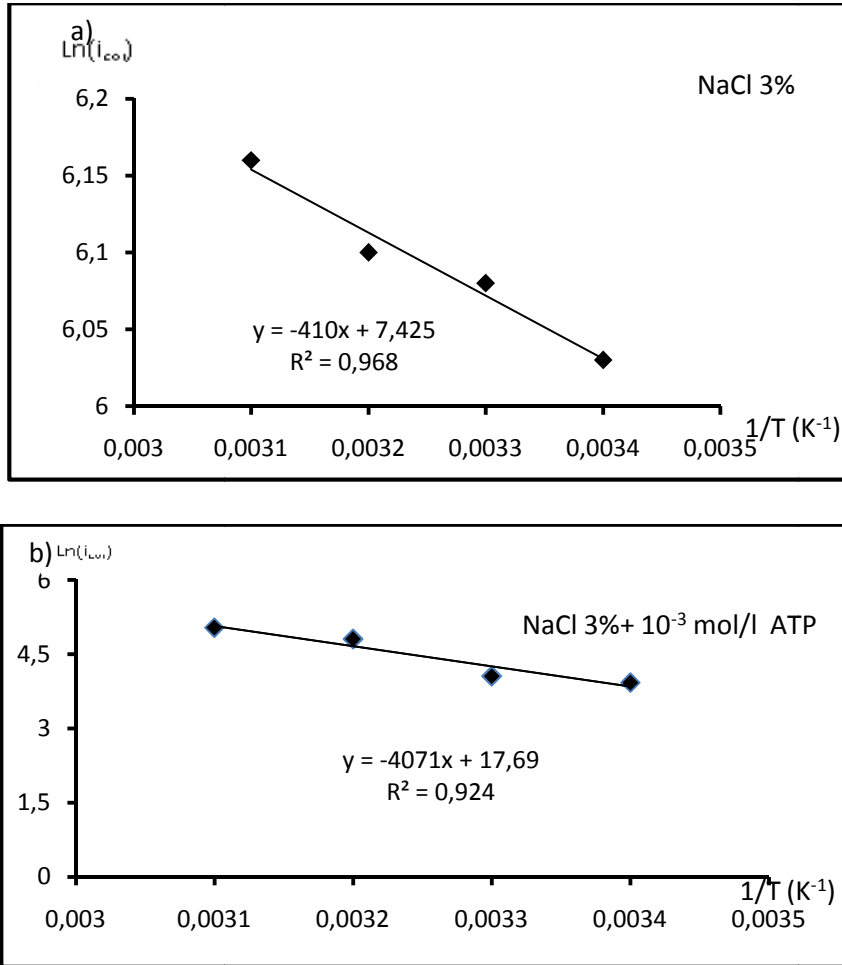


Figure III.27 : Variation de $\ln(i)$ en fonction de $1/T$ pour la solution NaCl 3% sans (a) et avec inhibiteur (b) à la concentration 10^{-3} mol/l.

Concentration (mol/l)	A	E_a (kJ/mol)	Facteur de corrélation
0	$1,67 \times 10^3$	3,4	0,968
5×10^{-5}	$412,5 \times 10^3$	18,43	0,861
10^{-4}	$994,5 \times 10^3$	21,19	0,873
5×10^{-4}	4780×10^3	26,50	0,935
10^{-3}	4810×10^3	33,83	0,924

Tableau III.11 : Valeurs des énergies d'activation et des facteurs de fréquence pour différentes concentrations en inhibiteur.

L'inspection des données du tableau **III.11**, montre que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'inhibiteur ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique dans ces conditions. Cette augmentation de E_a suggère que la vitesse de formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieure à sa destruction et la dissolution du fer n'a pas lieu à la surface du métal.

L'augmentation de E_a en présence de l'ATP indique un processus de physisorption ou une faible interaction chimique entre les molécules d'ATP et la surface du fer (chimisorption) [25,26]. Nous signalons que nos résultats sont similaires à ceux rapporté par H. AMAR et coll [20] dans le cas de l'acide piperidin-1-yl et l'acide 4-phosphono-piperazin-1-yl.

Il faut cependant remarquer que le processus de physisorption est très sensible à l'augmentation de la température alors que nous avons enregistré des rendements satisfaisant même à haute température ce qui indique l'interaction de la chimisorption.

III.4.3 : Mesures d'impédance

Afin de confirmer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'ATP, des mesures d'impédance à différentes températures et pour un temps d'immersion égale à 30 minutes ont été effectuées pour une concentration en inhibiteur égale à 10^{-3} mol/l dans NaCl 3%.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont représentés sur la figure **III.28**.

Il est clairement montré sur ces diagrammes que le diamètre des boucles capacitives diminue avec l'augmentation de la température. La diminution des valeurs des résistances de polarisation et l'augmentation des capacités des doubles couches (figure **III.29**) sont signes de l'activation de la corrosion avec la température et confirment les résultats obtenus par polarisation.

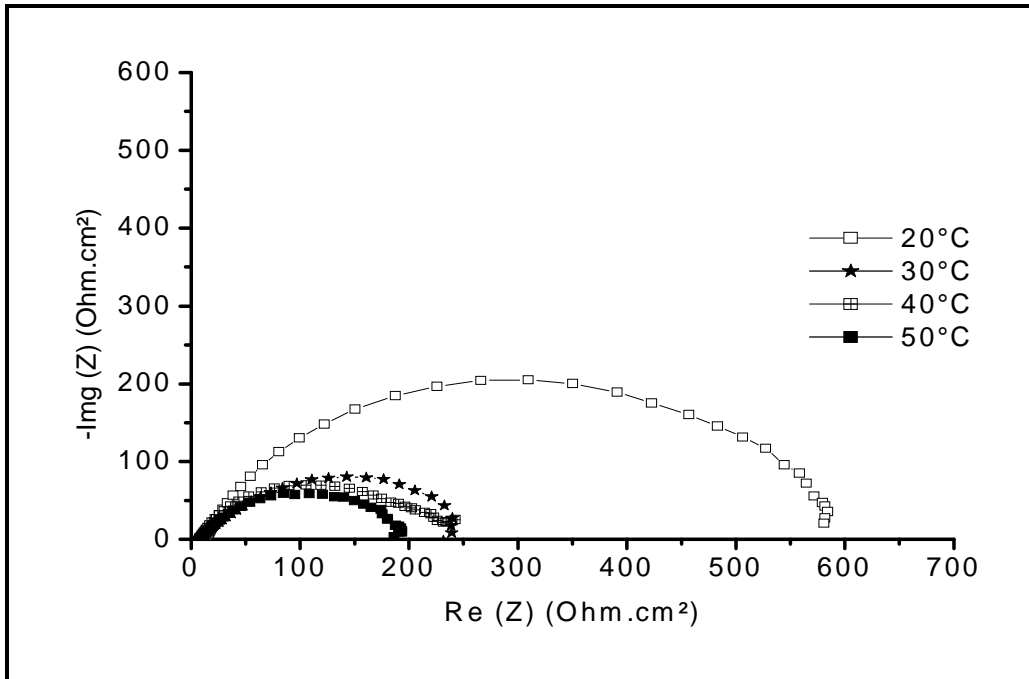


Figure III.28 : Évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la température à un temps d'immersion de 30mn pour une concentration 10^{-3} mol/l en ATP dans NaCl 3%.

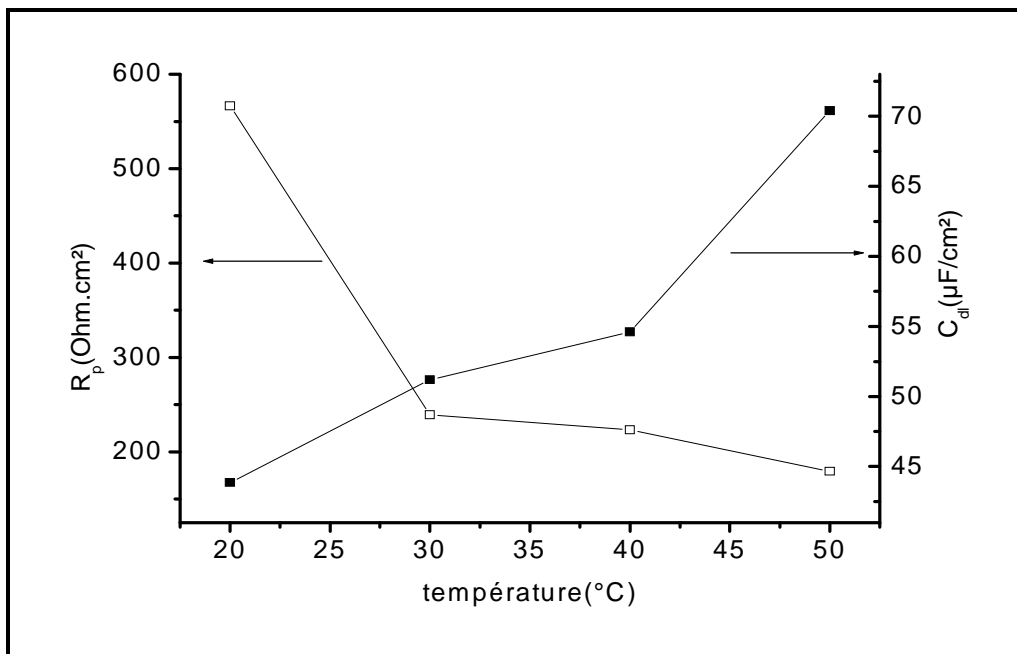


Figure III.29 : Évolution des valeurs de R_p et de C_{dl} en fonction de la température pour une concentration de 10^{-3} mol/l en ATP dans NaCl 3%.

III.5 : ISOTHERME D'ADSORPTION

Les résultats obtenus, à partir de l'étude de l'influence de la température sur le processus d'inhibition suggèrent une adsorption physique. Généralement en milieu aqueux, la surface du métal est recouverte de molécules d'eau. Ainsi, l'adsorption des molécules organiques est considérée comme un processus de substitution entre les molécules organiques en phase aqueuse $\text{Org}_{(aq)}$ et les molécules d'eau à la surface de l'électrode, $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$ [27] :



x : le nombre de molécules d'eau substituées par une molécule de l'inhibiteur.

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour déterminer le mécanisme des réactions électrochimiques [28].

Pour élucider le mécanisme d'action de l'inhibiteur, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption. Ainsi différentes isothermes comprenant Langmuir [29], Temkin, Frumkin [30] et Flory-Huggins [31], ont été testées afin de trouver celle convenable au système. Toutes ces isothermes sont de forme générale :

$$f(\theta, x) \exp(-2a\theta) = KC \quad \text{(III.3)}$$

Où :

θ : le degré de recouvrement de la surface de l'acier en inhibiteur.

$\theta = E/100$; E est l'efficacité inhibitrice déduite des courbes de Tafel.

x : le nombre de molécule d'eau substitué par une molécule de l'inhibiteur ;

a : constante d'interaction entre particules adsorbées ;

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption/désorption ;

C : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergiquement identiques, chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par

conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante [29]. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation :

$$\theta/(1-\theta) = KC \quad \text{Isotherme de Langmuir}$$

Après réarrangement on obtient :

$$C/\theta = 1/K + C \quad \text{(III.4)}$$

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'isotherme de Langmuir car certaines hypothèses de base de ce modèle ne sont parfois pas vérifiées. Par exemple l'enthalpie d'adsorption varie souvent avec θ . Afin d'en tenir compte, l'isotherme de Temkin stipule que l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} décroît linéairement en fonction du recouvrement. Cela donne une relation de type **III.5**

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad \text{Isotherme de Temkin} \quad \text{(III.5)}$$

Frumkin suppose que la chaleur d'adsorption Q diminue linéairement quand le taux de recouvrement augmente. Ce qui est exprimé par la relation **III.6**.

$$\theta/(1-\theta) = \exp(-2a\theta) \quad \text{Isotherme de Frumkin} \quad \text{(III.6)}$$

Une équation plus générale permet d'estimer le nombre de molécules d'eau déplacées par une molécule organique :

$$\theta/[x(1-\theta)^x] = KC \quad \text{Isotherme de Flory-Huggins}$$

Après réarrangement on obtient :

$$\log(\theta/C) = \log K + \log x + x \log(1-\theta) \quad \text{(III.7)}$$

Les résultats obtenus et représentés sur les figures **III.30**, **III.31**, **III.32** et **III.33** indiquent une meilleure corrélation dans le cas de l'isotherme de Langmuir. Ainsi, la courbe C/θ en fonction de C est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation $R^2 = 0,997$ (figure **III.30**), indiquant que l'adsorption se fait selon l'isotherme de Langmuir. Toutefois la pente de la droite obtenue dans le cas de l'isotherme est légèrement supérieure à l'unité (1,093) indiquant que l'ATP occupe plusieurs sites actifs. Il en découle un recouvrement de surface plus important [32].

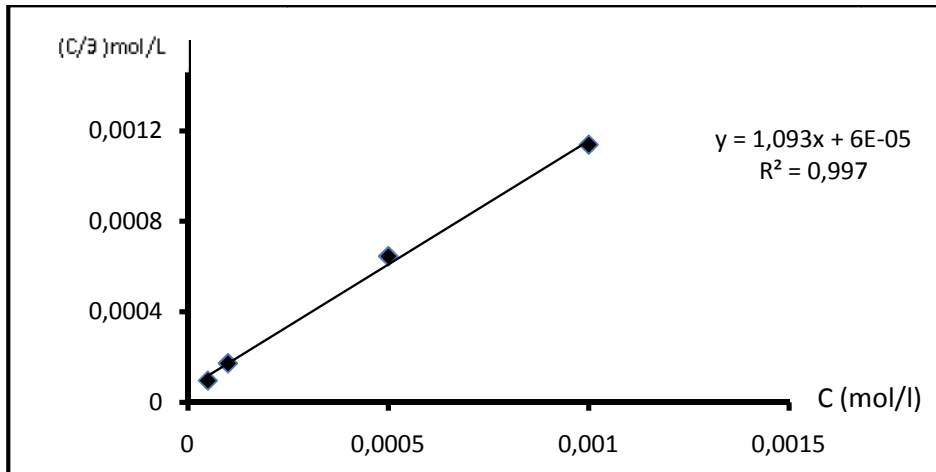


Figure III.30 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'ATP dans NaCl 3% à 20°C.

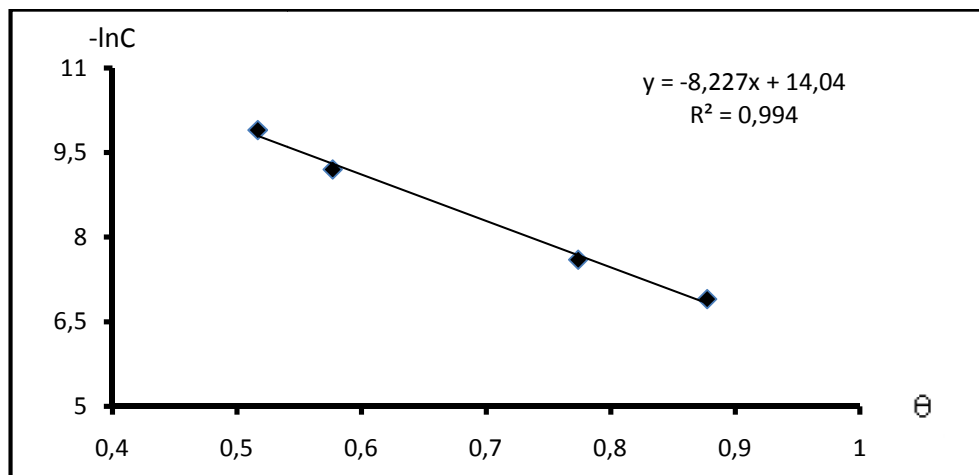


Figure III.31 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'ATP dans NaCl 3% à 20°C.

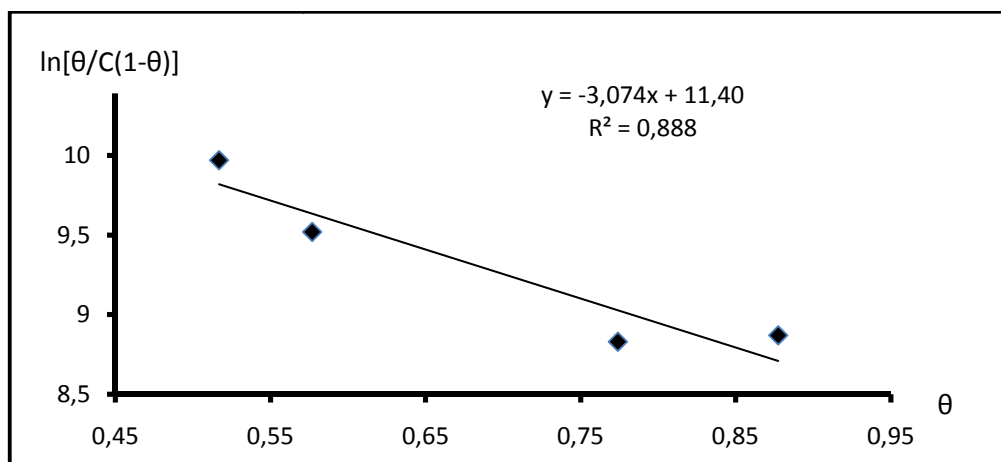


Figure III.32 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'ATP dans NaCl 3% à 20°C.

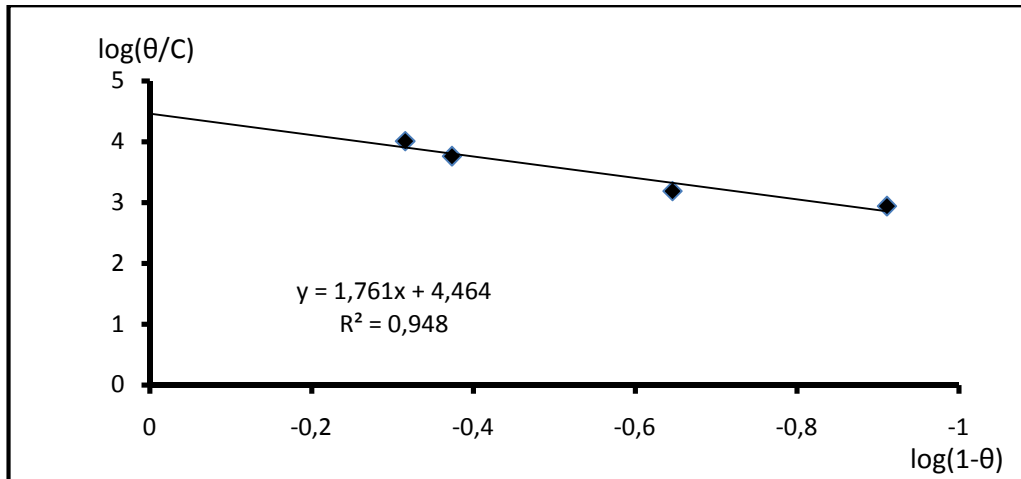


Figure III.33 : Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins de l'ATP dans NaCl 3% à 20°C.

Pour toutes les températures testées, l'isotherme de Langmuir semble être le modèle le plus adéquat (figure III.34).

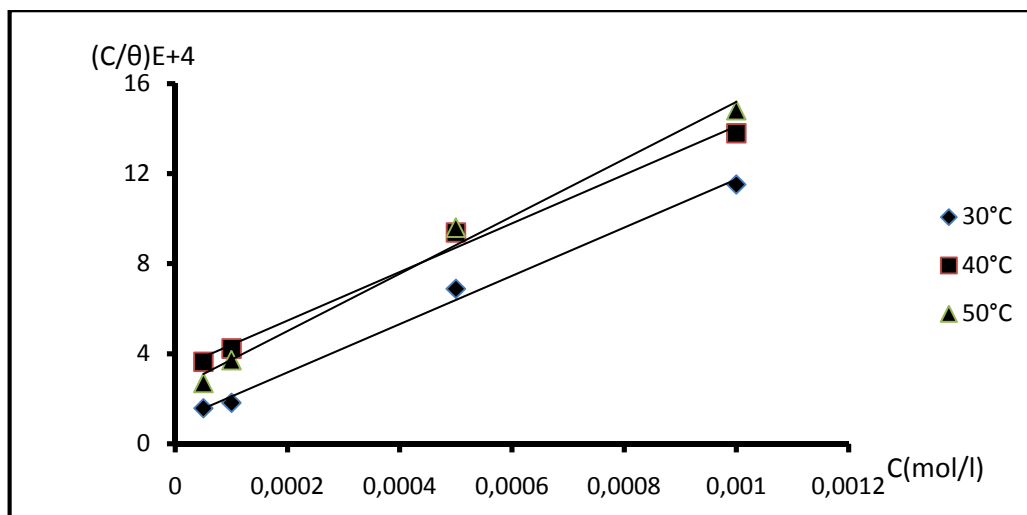


Figure III.34 : Les isothermes d'adsorption de Langmuir de l'ATP dans NaCl 3% correspondantes à différentes températures.

La constante K est déterminée par extrapolation à l'axe des Y.

La constante d'adsorption K est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption par l'équation :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp \frac{-\Delta G_{ads}}{RT} \quad \text{(III.8)}$$

Où

55,5 : représente la concentration de l'eau dans la solution (mol/L).

T : la température absolue en Kelvin

R : la constante des gaz parfaits.

D'après la théorie de l'adsorption :

$$(d \ln K / dt) = - (\Delta H_{ads}) / RT^2$$

Où :

ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption

L'intégration de l'équation précédente conduit à la formule de Vant'Hoff

$$\ln K = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \text{constante}$$

L'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} et l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} peuvent être calculées par la formule :

$$\ln K = \ln \frac{1}{55,5} - \left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \right) \quad \text{(III.9)}$$

La figure **III.35** montre la relation entre $\ln K$ et $1/T$ qui est une droite de coefficient de corrélation supérieur à 0.9, de pente égale à $\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}$ et l'extrapolation nous donne

$\frac{-\Delta S_{ads}}{R} - \ln 55,5$, ΔS_{ads} et ΔH_{ads} peuvent aussi être calculés par les formules :

$$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads}}{T} \quad \text{(III.10)}$$

$$\Delta H_{ads} = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad \text{(III.11)}$$

Les valeurs des paramètres thermodynamique K , ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads} calculées par les différentes équations et obtenues par les isothermes d'adsorption de Langmuir, sont regroupées dans le tableau III.12.

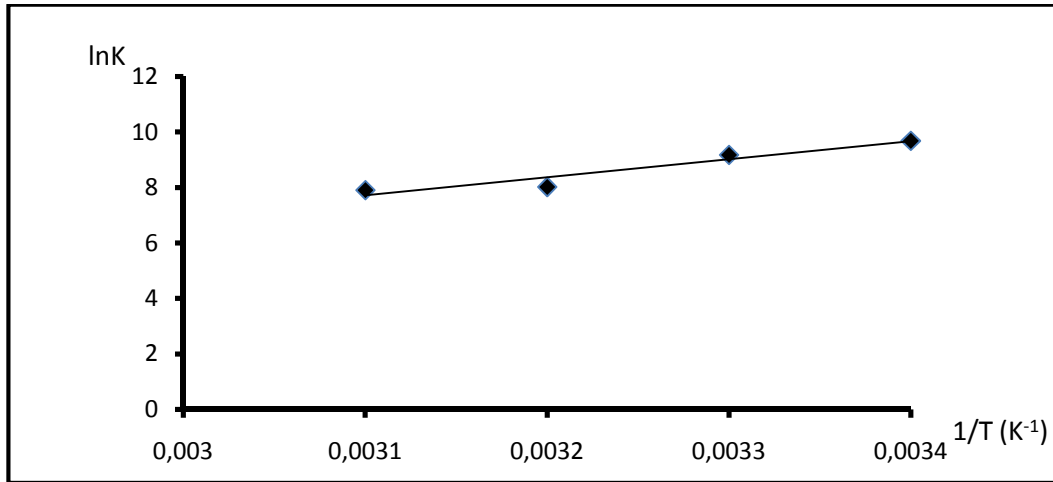


Figure III.35 : Variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour l'ATP.

T (K)	K	R ²	ΔG_{ads} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/mol.K)
293	$1,6 \cdot 10^4$	0,997	-33,33	-54 (a) -49,6 (b)	-70 (a) -65 (b)
303	$0,96 \cdot 10^4$	0,994	-33,18		
333	$0,3 \cdot 10^4$	0,990	-33,26		
343	$0,26 \cdot 10^4$	0,990	-33,94		

Tableau III.12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'ATP dans NaCl3% sur la surface du fer à différentes températures, (a) valeurs calculées par l'équation III.9, (b) valeurs calculées par les équations III.10 et III.11.

On constate que les valeurs de la constante d'adsorption K déterminées, sont très importantes ($1,6 \cdot 10^4$). Ce qui indique une importante interaction entre la double couche électrique et les

molécules organiques adsorbées à la surface du fer. Par contre des valeurs faibles de K , compromettent de telles interactions. Ce comportement est signe d'une meilleure inhibition et de la formation d'un film chimisorbé à la surface du métal [33]. Nous constatons que les valeurs de la constante d'adsorption K diminuent avec l'augmentation de la température signe d'une désorption des molécules organiques lorsque la température augmente. Ces résultats indiquent que le processus de physisorption, suggéré plus haut, est prépondérant.

La valeur de K est proche de celle obtenue dans la littérature [20] qui est de l'ordre de $1,25 \cdot 10^{+4}$ pour l'inhibiteur dérivé de phosphonate : l'acide piperidin-1-yl-phosphonate.

Nous constatons cependant que les valeurs de ΔG_{ads} de l'ordre de $-33,94$ kJ/mol à 50°C , inférieures à -20 kJ/mol laissent croire à un mécanisme d'adsorption basé sur la chimisorption [33]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} voisines -20 KJ/mol ou supérieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Alors que celles proches de -40 KJ/mol ou inférieures impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption). De plus ces valeurs sont négatives indiquant la spontanéité de l'adsorption. Ce processus implique des liaisons de coordination ou un transfert de doublets électroniques des molécules de l'inhibiteur vers les orbitales d vacantes du fer [34-35]. Ainsi la présence de deux doublets libres sur l'oxygène d'un groupement phosphonique contribue à l'augmentation de la densité électronique sur le groupement phosphonique ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), ce qui renforcerait la stabilité de la liaison. Les liaisons de coordination peuvent également être favorisées grâce à la liaison Π entre le phosphore et l'oxygène ($\text{P}=\text{O}$). Les valeurs négatives de ΔH_{ads} sont signes du dégagement de la chaleur lors du processus d'adsorption, généralement un processus exothermique peut correspondre soit à une physisorption ou à une chimisorption, par contre un processus endothermique est attribuable, sans équivoque, à une chimisorption [36]. Les valeurs obtenues sont plus importantes que celles observées pour la physisorption (-20 kJ/mol) mais plus faibles que celles attribuées à la chimisorption. Ceci indique probablement l'implication simultanée des deux processus [26-27]. Par ailleurs il est largement admis que la physisorption précède inévitablement la chimisorption [26-27].

Les valeurs négatives de ΔS_{ads} suggèrent que le phénomène d'adsorption est accompagné d'une diminution de l'entropie. Ceci peut être expliqué de la façon suivante : avant l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du fer, les molécules de l'inhibiteur peuvent se déplacer librement

au sein de la solution. Au fur et à mesure que le processus d'adsorption progresse les molécules d'inhibiteurs tendent à former une couche ordonnée sur la surface du métal, ce qui engendre une diminution d'entropie [26-27]. Tous ces résultats indiquent que le film formé des produits de corrosion et de l'inhibiteur est stable et homogène et constitue une barrière efficace contre le milieu corrosif. La formation d'un film composé des molécules organiques de phosphonates a été relatée par plusieurs auteurs [37, 38]. En général l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal représente la première étape dans le mécanisme d'inhibition des molécules organiques en milieu agressif. Trois types d'adsorption à la surface du métal peuvent être considérés :

- (1) interaction électrostatique entre la molécule et le métal chargé.
- (2) interaction entre les doublets électroniques libres des molécules avec le métal.
- (3) interaction entre les liaisons Π des molécules et le métal.
- (4) une combinaison des trois processus cités [39].

Par ailleurs, l'adsorption d'une molécule organique ne peut être considérée seulement en tant que chimique ou physique. Ainsi, d'autres phénomènes tels que les variations de la charge métallique, du moment électrique, du potentiel de charge zéro et du potentiel chimique des molécules organiques peuvent également être déterminants dans le processus d'adsorption (chimisorption ou physisorption) [40].

Dans le cas de notre étude, en nous basons sur les résultats obtenus notamment et en nous référant aux travaux de la littérature [16-41], nous proposons un mécanisme d'inhibition basé sur la formation d'un complexe de coordination entre l'oxygène des groupements phosphonates et les ions ferreux et ferriques issus de la dissolution métallique, comme indiqué par les équations suivantes :



et d'autre part la formation de liaisons de coordination entre les molécules d'ATP et la surface du fer selon la réaction III.14



CONCLUSION

L'objectif de notre travail a été d'étudier l'efficacité et le mécanisme d'inhibition de la corrosion du fer dans une solution de NaCl 3%, par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate, non toxique, (l'acide{Méthylènebis[(2-hydroxy-5,1,-phénylène) bisméthylène]} tétraphosphonique) (ATP).

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la caractérisation de l'efficacité inhibitrice du composé. L'étude gravimétrique a révélé une inhibition assez importante de la corrosion qui atteint 95% pour la plus forte concentration considérée (10^{-3} mol/l).

L'étude par polarisation potentiodynamique à une vitesse de rotation de 1000 trs/min et l'exploitation des droites de Tafel ont mis en évidence l'effet inhibiteur du composé organique (87%). Il a été montré que l'inhibiteur est à caractère plutôt anodique, bloquant la dissolution métallique et influant peu sur la réduction de l'oxygène dissous en solution. Il forme une couche à la surface du matériau qui incorpore les oxydes-hydroxydes de fer issus de la corrosion du métal.

L'étude du mécanisme d'inhibition par la méthode des impédances électrochimique mesurées au potentiel de corrosion, nous a permis de confirmer l'effet inhibiteur du composé organique, par l'adsorption de l'ATP à la surface de l'électrode. En effet une augmentation importante de l'impédance totale, suivie de la diminution de la capacité de double couche ont été enregistrés.

La formation et la qualité du film dépendent de plusieurs facteurs, ainsi, aux temps d'immersion longs, l'action filmogène de ce composé est mise en évidence par l'apparition sur les diagrammes d'impédance d'une boucle capacitive aux hautes fréquences.

La caractérisation par le MEB couplé avec l' EDX, la DRX, a permis de mettre en évidence la formation d'un film organique dense et continue incorporant les produits de corrosion sur la surface du fer. La spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la formation d'une liaison de type P-O...Fe. Ce qui met en évidence la formation de complexes de surface entre les ions issus de la dissolution du fer et le composé organique.

Par ailleurs, nous avons montré que l'adsorption de l'inhibiteur se fait selon une isotherme de Langmuir.

Enfin, une étude détaillée sur l'effet de la température a été menée à différentes concentrations en inhibiteur afin d'extraire les différents paramètres thermodynamiques propres au système. Cette étude nous a permis de recueillir les informations suivantes :

Une augmentation de la température engendre la désorption du film adsorbé. L'évolution de l'énergie d'activation du système indique la formation d'un film physisorbé.

Les valeurs thermodynamiques (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads}) déterminées au cours de cette étude suggèrent la formation d'un film de molécules organiques ordonné, adhérent, stable et homogène constituant une barrière efficace contre le milieu agressif.

Ces résultats indiquent vraisemblablement l'implication simultanée de deux processus (physisorption + chimisorption) dans l'adsorption du composé conduisant à une meilleure efficacité inhibitrice.

Les résultats de cette étude sont encourageants et nous pouvons envisager leurs perspectives.

Dans un premier temps, nous envisageons d'approfondir la présente étude par des analyses complémentaires telles que la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et RAMAN.

Dans un deuxième temps, un effet de synergie sera recherché par l'association avec des cations métalliques ou d'autres composés organiques afin d'améliorer l'action inhibitrice du composé (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ...).

Enfin, nous envisageons l'élaboration d'un revêtement à base de la molécule d'ATP pour la protection contre la corrosion. Il serait également intéressant de tester l'effet de ce composé dans l'inhibition de l'entartrage.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. POURBAIX**. Atlas d'équilibres électrochimiques. Éditions Gautier – Villards (1963).
- [2] **Z. AIT CHIKH, B. ASSOULI, A. BENBACHIR, A. SRHIRI**; in proceeding of the 9th European symposium on inhibitors corrosion (9 SEIC), Ann.uni.Ferrara, (2000)
- [3] **Z. MONTASSIR, A.SRHIRI**, Corros. Sci **49**(2007) 1350
- [4] **M. STERN, A.L. GERAY**, J Electrochem.Soc, **104** (1957) 56
- [5] **M. DUPRAT**, thèse de Docteur d'Etat INP, (1981)
- [6] **L. CHAAL**, mémoire de Magister, Bejaia (2001).
- [7] **D. YOU, N. PEBERE, F. DABOSI**, Corros.Sci. **34** (1993) 5
- [8] **E. KALMAN, B. VARHEGY, I.BAKO, I.FELHOSI, F.H. KARMAN, S. SHABAN**, Electrochem.Soc.**141** (1994) 3357
- [9] **B.A. BOUKAMP**, Solid State Ionics **20** (1986) 31.
- [10] **P. BOMMERSBACH, C. DUMONT-ALEMANY, J.P. MILLER, B. NORMAND**, Electrochim. Acta, **51** (2005) 1076.
- [11] **A. PASZTERNAK, S. STICHLEUTNER, I. FELHOSI, Z. KERESZTES, F. NAGY, E. KUZMAN, A. VERTES, Z. HOMONNAY, E. KALMAN**.« Surface modification of passive iron by alkyl-phosphonic acid layers », Elettrochim. Acta, **53** (2007) 337.
- [12] **I. FELHOSI, J. TELEGDI, G. GABOR, E. KALMAN**. « Kinetic of self assembled layer formation on iron». Elettrochim. Acta, **47**(2002) 2335.
- [13] **I. FELHOSI, E. KALMAN**. « Corrosion protection of iron by α,ω -diphosphonic acid layer ». Corro. Sci, **47** (2002) 695.
- [14] **L. BEAUNIER, I. EPELBOIN, J.C LESTRADE, H. TAKENOUTI**, Surf. Tech. **4** (1976) 23.
- [15] **B. NOWAK, A.T. STONE**, Environ. Sci. Technol. **33** (1999) 3627.

- [16] **N. ALIOUANE, S. CHAFAA, T. DOUADI, JJ. HELESBEUX, M.A. KHAN, O. DUVAL, J. BOUET.** « Synthesis of new benzylic di, tri and tétraphosphonic acids as potential chelating agents » . Phosphorus, Sulfur silicon; Relent. Elem, 2010 (accepté).
- [17] **H.AMAR, T. BRAISAZ, D. VILLEMIN, B. MORCEAU,** « Thiomorpholin-4-ylmethyl-phosphonic acid and morpholin-4-methyl-phosphonic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater », Mater. Chem. Phys. **110** (2008)1.
- [18] **S. ZOR, B. YAZICI, M. ERBIL,** « inhibition effect of LAB and LABS on iron corrosion in chlorine solutions at different temperature», Corros. Sci. **47**(2005)2007.
- [19] **S. RAMESH, S. RAJESWARI,** « Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment», Corros. Sci. **47**(2005)151
- [20] **H. AMAR, A. DERJA, D. VILLEMIN, B. MORCEAU, T. BRAISAZ,** « Piperidin-1-yl-phosphonic acid and (4-phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid: A new class of iron corrosion inhibitors in sodium chloride 3% media », Appl. Surf. Sci, **252**(2006)6162
- [21] **N. HACKERMEN, E.L. COOK,** J. Electrochem. Soc, **97** (1950) 2.
- [22] **O.RADOVICI,** Proc. 7 th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.
- [23] **G.K. GOMMA.** « Mecanism of corrosion behavior of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe^{+2} ion », Mater. Chem. Phys, **52**(1998) 1379
- [24] **L.N. PUTILOVA, S.A. BALEZIN, V.P. BARRANIK,** Metal. Corros. Inhibitors, Pergamon Press, New-York, (1960) 196.
- [25] **A. POPOVA, E. SOCOLOVA, S. RAICHEVA, M. CHRISTOV,** Corros. Sci. **45**(2003)33.
- [26] **A.S. ALGABER, E.M. EL-NEMNA, M.M. SALEH,** Mater. Chem. Phys. **86** (2004) 26.
- [27] **J. O'M. BOCKRIS, D.A.J. SWINKELS,** J. Electrochem. Soc. **111** (1964) 1006.
- [28] **B.B. DAMASKIN , O.A.PETRII, B.BATRAKTOV,** Adsorption of organic compounds on electrodes, Plenum Press, New York, 1971.
- [29] **I. LANGMUIR,** J.Am. Chem.Soc, **39** (1917) 1848.

- [30] **S. MARTINEZ, J. STERN**, Appl. Surf. Sci, **199** (2002) 83.
- [31] **T. DU, C. CAO, J. YU, H. LIN**, Corros, **32** (1997) 301.
- [32] **R.F.V. VILLAIMIL. P.CORIO, J.C.RUBIN, S.M.L. AGOSTINOHO**, J. Electroanal. Chem.**472** (1999)112 .
- [33] **R.F.V.VILLAMIL, P.CORIO, J.C.RUBIN, S.M.L.AGOSTINHO**, J Electroanal. Chem, **535** (2002)75
- [34] **F.M. DONAHUE, K. NOBE**, « Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and lineaire free energy relationships », J. Electrochem. Sco, **112**(1965)886.
- [35] **E. KHAMIS, F. BELLUCCI, R.M. LATAMISION, E.S.H. EL ASHRY**, « Acid corrosion inhibition of Nickel by 2-(Triphenoqphoranylidene) succinic anhydre », Corros, **47**(1991)677
- [36] **W. DURNIE, R. DE MARCO, B. KINSELLA, J. JEFFERSON**, J. Electrochem. Soc,**146** (1999) 1751.
- [37] **D-J. CHOI, S-J. YOU, J-G.KIM**. Mater. Sci. Enginering, **335**(2002)228.
- [38] **K.D. DEMADIS, D.S. KATARACHIA, M. KOUTMOS**, Inorga.Chem. Communications, **8**(2005)254.
- [39] **D.P. SCHWEINBERG, G.A. GEORG, A.K. NANAYAKKARAS, D.A. STREINERT**, Corros. Sci. **28**(1988) 33.
- [40] **G. MORETTI, G. QUARTARONE, A. TASSAN, A. ZINGALES**. British Corros. J.31 (1) (1996) 49.
- [41] **N. ALIOUANE, S. CHAFAA, T. DOUADI, J .J. HELESBEUX, M.A. KHAN, O. DUVAL, J. BOUET**. « Novel polydentate phosphonic acid : protonation and stability constantes of complexes with (Fe(III) and Cu (II) in aqueous medium », Heteroatom Chemistery. **21** (2010) 51.