

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire ECVE

**Mémoire de fin d'étude**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**Master**

Domaine : Science et Technologie  
Filière : Génie des Procédés  
Option : Génie chimique

Présenté par

**IKHLEF Celia & KASRI Amel**

*Thème*

**Influence de la concentration d'une nouvelle molécule dérivée de  
phosphonate vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCL**

Soutenue le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
<b>M<sup>me</sup> N. AIT AHMED</b>	Maitre conférence	Université de Bejaia	Président
<b>M<sup>me</sup> K. AOUDIA</b>	Maitre conférence	Université de Bejaia	Examineur
<b>M<sup>me</sup> N. ALIOUANE</b>	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
<b>M<sup>lle</sup> S. ABDOUNE</b>	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## **Remerciement**

*Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au laboratoire d'électrochimie, corrosion et de valorisation énergétique (L.E.C.V.E), département Génie des Procédés faculté de Technologie, université A-Mira de Béjaia.*

*Louanges à ALLAH le clément, le tout puissant qui nous a créé sain et sauf de corps et d'esprit et qui nous a procuré la patience, la force et le courage d'aller au bout de notre objectif.*

*Nos remerciements les plus sincères vont M<sup>me</sup> N. ALIOUANE qui a bien voulu accepter de prendre la direction de ce travail et pour son appui, ses conseils, ses orientations, son écoute et son suivi durant la période de la réalisation de ce travail.*

*Nos vifs remerciements à notre Co-encadrante M<sup>lle</sup> S. ABDOUNE qui nous a beaucoup aidé, sa disponibilité à tout moment et la confiance qu'elle nous a accordés.*

*Nous les remercions aussi bien pour leur apport scientifique que pour leurs qualités humaines.*

*Nous adressons également nos plus grandes reconnaissances pour les membres du jury M<sup>me</sup> N.AIT AHMED & M<sup>me</sup> K. AOUDIA d'avoir acceptées d'évaluer et d'examiner notre travail.*

*En fin, Nous tenons à remercier nos amies et collègues de la promotion 2021-2022, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.*

## *Dédicace*

*A MES CHERS PARENTS et Mon cher frère Mohamed*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A toute ma famille*

*A mes copines « Ahlem, Souad, Syla » Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

*Celia*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A la source de la tendresse et de l'amour. A celle qui a su être à mes cotés dans la joie et la peine. A la merveilleuse des mamans, à celle que j'aime et j'adore, maman, que dieu te garde pour nous.*

*A celui qui ma toujours encouragé, qui s'est toujours donnée à fond pour me protégé et qui a souvent était derrière moi pour que je puisse réussir dans mes études. A mon chère papa que j'adore, que dieu te garde pour nous.*

*A mes très chers frères : Redha et Anis.*

*A ma grand-mère.*

*A mes oncles et mes très chères tantes.*

*A mes cousins et cousines.*

*A mes amies : Mounia et Hassiba.*

*A tous ceux qui me connaissent.*

*Amel*

**ADP:** Acide dis-phosphonique.

**ATMP:** Acide aminotris-méthylène-phosphonique.

**$\alpha$ :** Constante d'interaction entre particules adsorbées.

**b :** Coefficient d'adsorption.

**$\beta_a$  et  $\beta_c$  :** Pentas de Tafel anodique et cathodique.

**$C_{dl}$  :** Capacité double couche.

**CE :** Contre électrode en platine.

**$C_6H_5COO^-$  :** Acide benzoïque.

**$C_{inh}$  :** Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

**Cl<sup>-</sup> :** Ions de chlore.

**Conc :** Concentration en molaire.

**-COOH:** Carboxyle.

**CPE :** Élément de phase constante.

**C-PO(OH)<sub>2</sub> / C-PO(OR)<sub>2</sub> :** Des groupes des composés organophosphorés.

**CrO<sup>2-</sup><sub>4</sub>:** Chromate.

**Cu:** Cuivre.

**e<sup>-</sup> :** Electrons.

**E<sub>a</sub> :** Energie d'activation apparente.

**E<sub>corr</sub> :** Potentiel de corrosion.

**ECS :** Electrode au calomel saturé.

**EI :** Efficacité inhibitrice.

**EIS:** Spectroscopie d'impédance électrochimique.

**ER :** Electrode de référence.

**ET :** Electrode de travail.

**F:** Fluor.

**F :** Fréquence.

**h :** Constante de Planck.

**H<sup>+</sup>:** Ions d'hydrogène.

**H<sub>2</sub>:** Hydrogène.

**HCl:** Acide chlorhydrique.

**HMDTMP:** Acide hexaméthylène diamine tétraméthyl-phosphonique.

**H<sub>2</sub>O:** Eau.

**I<sub>c</sub> :** Courant de charge de la double couche.

## Liste des notations et abréviations

- $I_{\text{corr}}$**  : Densité de courants de corrosion en l'absence d'inhibiteur.
- $I_{\text{inhcorr}}$**  : Densité de courants de corrosion en présence d'inhibiteur.
- $I_f$**  : Ccourant faradique.
- ISO**: Organisation Internationale de Normalisation.
- K** : Paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.
- $K_{\text{ads}}$**  : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.
- $K_{\text{des}}$**  : Constante d'équilibre du processus désorption.
- $\text{kJ}$** : Kilojoule.
- M**: Unité de la concentration mol/l.
- M**: Métal.
- $M^{n+}$** : Ions métalliques.
- MEB**: Microscopie électronique à balayage.
- n**: Nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal.
- N** : Nombre d'Avogadro.
- $\text{Na}_2\text{SO}_3$** : Sulfites.
- $-\text{NH}_2$** : Amine.
- $\text{N}_2\text{H}_4$** : Hydrazine.
- $\text{O}_2$** : Oxygène.
- $\text{OH}$** : Hydroxyle.
- OCP** : Open Circuit Potentiel.
- pH**: Potentiel d'hydrogène.
- $\text{R-PO}_3\text{H}_2$** : Phosphonate.
- R**: Alkyle, aryle.
- R** : Constante de gaz parfaits ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$ ).
- $R_p$**  : Résistance de polarisation.
- $R_{tc}$**  : Résistance de transfert de charges.
- S** : Surface de l'échantillon.
- SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique.
- $-\text{SH}$** : Mercapto.
- $-\text{SO}_3\text{H}$** : Sulfonate.
- t** : Temps d'exposition.
- T** : Température en Kelvin.
- $V_{\text{ads}}$** : Vitesse d'adsorption.
- $V_{\text{corr}}$**  : Vitesse de corrosion.

## Liste des notations et abréviations

$V_{des}$  : Vitesse de désorption.

$\Delta G_{ads}^0$  : L'énergie standard d'adsorption.

$\Delta H_{ads}^0$  : L'enthalpie standard d'adsorption.

$\Delta m$  : La perte de masse après le temps d'exposée de l'échantillon.

$\Delta S_{ads}^0$  : L'entropie standard d'adsorption.

$\pi$  : Electrons du noyau benzénique aromatique.

$\theta$  : Fraction de sites occupés ou bien le taux de recouvrement de la surface.

$\lambda_0$  : Longueur d'onde.

% : Pourcentage.

## Chapitre I :Etude bibliographique

<b>Figure I.1:</b> Représentation schématique des pièces métalliques soumise au problème de corrosion.....	4
<b>Figure I.2 :</b> Diagramme (E, pH) simplifié du fer a 25C°.....	8
<b>Figure I.3:</b> Évolution du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la température.....	10
<b>Figure I.4 :</b> Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH. ....	11
<b>Figure I.5:</b> Structure moléculaire de l'inhibiteur {Methylenedis [(2-hydroxy-5,1-phenylene)méthylène]} acide dis phosphonique (ADP).....	15
<b>Figure I.6 :</b> Classement des inhibiteurs de corrosion.....	16
<b>Figure I.7:</b> Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique.....	16
<b>Figure I.8:</b> Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion. ....	18
<b>Figure I.9 :</b> Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B) en milieu acid.....	20
<b>Figure I.10 :</b> La formule de Ciliatine (1) et Homociliatine (2). ....	21
<b>Figure I.11 :</b> La formule générale de l'ester d'acide phosphonique.....	22
<b>Figure I.12 :</b> Les structures chimiques des inhibiteurs ATMP et MHDTMP.....	23

## Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

<b>Figure II.1:</b> Une polisseuse et papier abrasif .....	34
<b>Figure II.2 :</b> Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	35
<b>Figure II.3 :</b> Dispositif expérimentales <b>AUTOLAB</b> de mesure de l'impédance électrochimique.....	36

<b>Figure II.4:</b> Cellule électrochimique à trois électrodes.....	36
<b>Figure II.5 :</b> Electrode de travail en acier. ....	37
<b>Figure II. 6 :</b> Electrode de référence au calomel saturée. ....	37
<b>Figure II.7 :</b> Etude gravimétrique .....	39
<b>Figure II.8 :</b> Une balance.....	39
<b>Figure II.9 :</b> Suivi du potentiel en circuit ouvert. ....	40
<b>Figure II.10 :</b> Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel. ...	41
<b>Figure II.11 :</b> Représentation de Nyquist d'un diagramme d'impédance électrochimique. ...	44
<b>Figure II.12 :</b> Représentation de Bode d'un diagramme d'impédance électrochimique. ....	45
<b>Figure II.13 :</b> Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et le circuit électrique équivalent. ....	45
<b>Figure II.14 :</b> Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent. ....	47
<b>Figure II.15 :</b> Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent. ....	47
<b>Figure II.16:</b> Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent .....	48
<b>Figure II.17 :</b> Spectrophotomètre d'absorption atomique Thermo Scientific de type ICE 3500.....	49

### Chapitre III : Résultats et interprétations.

<b>Figure III.1:</b> Représentation dans le plan de Nyquist de l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur à température ambiante .....	55
---	----

<b>Figure III.2 :</b> Représentation des courbes de Bode de l'acier dans HCl 0,5M à différentes concentrations d'inhibiteur .....	58
<b>Figure III.3 :</b> Modèle de modélisation d'un spectre d'impédance obtenu après 45min d'immersion dans le milieu corrosif en absence d'inhibiteur par logiciel <i>ZsimpWin</i> .....	59
<b>Figure III.4 :</b> Circuit équivalent utilisé pour adapter les données expérimentales d'impédance en absence et en présence d'inhibiteur dans 0.5M HCl.....	60
<b>Figure III.5:</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de l'inhibiteur, déterminée par impédance en milieu 0,5M HCl.....	61
<b>Figure III.6 :</b> Évolution du potentiel d'abandon de l'acier dans une solution 0,5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur .....	67
<b>Figure III.7 :</b> Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations .....	68
<b>Figure III. 8:</b> Evolution de $I_{corr}$ (a) et de EI(%) (b) en fonction de la concentrations.....	69
<b>Figure III.9:</b> (a) Variation de la vitesse de corrosion de l'acier (b) efficacité inhibitrice dans 0.5M HCl en fonction de la concentrations d'inhibiteur.....	71
<b>Figure III.10:</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice obtenue par la SAA et de la concentration en ions métalliques dissous dans la solution agressive en fonction de la concentration en inhibiteur.....	73
<b>Figure III.11:</b> Histogramme comparatif de l'efficacité obtenu par polarisation, spectroscopie d'impédance et perte de masse en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	74
<b>Figure III.12:</b> Variation de l'efficacité de la concertation optimale (10-3M) avec la température.....	75
<b>Figure III.13 :</b> Modèle de l'isotherme d'adsorption : (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Fremkin, (d) Freundlich de l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations en inhibiteur.....	78

**Figure III.14 :** Tracés d'Arrhenius de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec différentes concentrations en inhibiteur. **(a)**  $\ln (V_{\text{corr}})$  en fonction de  $1/T$ , **(b)**  $\ln (V_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1/T$ .....81

**Figure III.15:** Photographie par microscope optique de l'acier nu (a), sans inhibiteur (b) et avec inhibiteur (c).....83

## Chapitre I : Etude bibliographique

**Tableau I.1 :** Différence entre l'adsorption chimique et adsorption physique.....24

## Chapitre III : Résultats et interprétations

**Tableau III.1:** Paramètres électrochimiques obtenus par les diagrammes d'impédance de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de composé inhibiteur..... 61

**Tableau III.2:** Paramètres électrochimiques obtenues par polarisation de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de composé inhibiteur.....68

**Tableau III.3.** Paramètres obtenus par gravimétrie de la corrosion de l'acier sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur .....71

**Tableau III.4:** Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations par la SAA.....72

**Tableau III.5:** Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0.5 M HCl en absence et en présence de la concertation optimale (10-3M) à différente température.....75

**Tableau III.6:** paramètres d'adsorption obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.....75

**Tableau III.7 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur dans 0,5M HCl à T=25°C .....79

**Tableau III.8 :** Paramètres thermodynamique de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur.....81

Liste des notations et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Table des matières

## Introduction générale

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Corrosion.....	4
I.1.1. Définition de la corrosion .....	4
I.1.2. Types de corrosion.....	5
I.1.2.1. Corrosion chimique.....	5
I.1.2.2. Corrosion électrochimique.....	6
I.1.2.3. Corrosion biochimique.....	6
I.1.3. Mécanisme de corrosion électrochimique dans un milieu aqueux aéré.....	6
I.1.4. Morphologie de la corrosion .....	7
I.1.5. Approche thermodynamique (Diagramme de POURBAIX) .....	8
I.1.6. Approche cinétique .....	9
I.1.7. Facteurs influençant la corrosion .....	9
I.1.7.1. Influence de la température.....	10
I.1.7.2. Effet de l'acidité .....	11
I.1.7.3. Effet de salinité .....	11
I.1.7.4. Influence de l'état de surface .....	11
I.1.7.5. Teneur en oxygène.....	12
I.1.7.6. Régime hydrodynamique .....	12

I.2. La lutte contre la corrosion .....	12
I.2.1. Protection électrochimique .....	13
I.2.1.2. Protection cathodique.....	13
I.2.1.3. Protection anodique .....	13
I.2.2. Protection par inhibiteur de corrosion.....	13
I.2.2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion .....	13
I.2.2.2. Conditions d'utilisations et propriétés des inhibiteurs de corrosion .....	14
I.2.2.3. Domaine d'application des inhibiteurs de corrosion .....	14
I.2.2.4. Le mécanisme d'un inhibiteur de corrosion .....	15
I.2.2.5. Classes des inhibiteurs .....	15
I.2.2.6. Comportement d'inhibiteur de corrosion en milieu acide .....	19
I.2.2.7. Pouvoir protecteur des inhibiteurs .....	20
I.3. Les inhibiteurs de corrosion à base de phosphonate .....	21
I.3.1. Généralités sur les phosphonates .....	21
I.3.2. Définition des phosphonates .....	21
I.3.3. Les propriétés des phosphonates.....	22
I.3.4. Domaines d'application des phosphonates .....	22
I.3.5. Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion.....	22
I.4. Adsorption.....	24
I.4.1. Définition d'adsorption.....	24
I.4.2. Type d'adsorption .....	24
I.4.3. Isothermes d'adsorption.....	25
I.4.4. Parametre d'activation .....	27
Références bébliographique.....	28

## **Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales**

II.1. Description du matériel et dispositifs expérimentaux .....	34
--	----

II.1.1. Matériau.....	34
II.1.2. Préparation de la surface des échantillons.....	34
II.1.3. Milieu d'étude.....	35
II.1.3.1. Préparation de la solution corrosive (électrolyte).....	35
II.1.3.2. Formulation inhibitrice.....	35
II.1.4. Dispositifs expérimentaux.....	35
II.1.4.1. Appareillages électrochimiques.....	35
II.1.4.2. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	36
II.2. Méthodes d'étude de l'inhibition de la corrosion.....	38
II.2.1. Etude gravimétrique.....	38
II.2.2. Etude électrochimique.....	39
II.2.2.1. Les techniques stationnaires.....	39
II.2.2.2. Méthode transitoire.....	43
II.2.3. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	48
Références bibliographiques.....	51

### **Chapitre III : Résultats et interprétations**

III.1. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl.....	53
III.1.1. Etude par voie électrochimique.....	53
III.1.1.1. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	53
III.1.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert de corrosion au cours du temps (OCP).....	62
III.1.1.3. Courbes de polarisations potentiodynamique.....	65
III.1.2. Mesure gravimétrique.....	70
III.1.3. Méthodes de spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :.....	72
III.2. Etude comparative.....	73
III.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de la concentration optimale en fonction de température par la méthode gravimétrique.....	74

III.4. Isothermes d'adsorption: ..... 76

III.5. Paramètre d'activation du processus d'inhibiteur ..... 80

III. 6 Caractérisation de la surface d'acier par microscope optique..... 83

Références bibliographiques.....84

**Conclusion générale**

Conclusion générale.....87

Perspective.....89

*Introduction  
générale*

## INTRODUCTION GENERALE

Dans la nature tous les produits métalliques, en particulier ceux fabriqués à partir du fer ou d'acier, finissent par rouiller et par se désintégrer lorsque certaines conditions d'humidité, de composition de l'atmosphère sont réunies. Ce phénomène naturel est appelé la corrosion. La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement, c'est un problème constant et continu, il est impossible de l'éviter, on peut seulement l'atténuer. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. Les principaux domaines d'application sont le décapage, le nettoyage des canalisations de pétrole et l'élimination de dépôts localisés. L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs indispensables pour lutter contre la corrosion des matériaux métalliques. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé [2].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide [3].

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est devenue l'une des méthodes les plus pratiques et les plus rentables pour limiter contre l'attaque des matériaux métalliques. Ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface du métal [4]. Cette adsorption produit un film uniforme qui protège la surface métallique contre le milieu agressif et par conséquent réduit le degré de la corrosion [5].

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration d'une nouvelle molécule dérivée de phosphonate vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl à l'aide de la technique transitoire (spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)), stationnaire (potentiodynamique), et la méthode gravimétrique ainsi que la spectroscopie d'analyse atomique (SAA).

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le **premier chapitre** est consacré à une présentation générale relative à la corrosion et la lutte contre ce phénomène, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation d'inhibiteurs et l'application des phosphonates comme inhibiteur organique.

Le **second chapitre** présente la description des techniques chimiques et électrochimiques utilisées dans cette étude ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le **troisième chapitre** est consacré, à l'influence de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide 0,5M HCl par les différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisations potentiostatique, la spectroscopie d'impédance électrochimiques et la gravimétrie.

Pour finir, une conclusion générale avec des perspectives constitue la dernière partie de ce travail.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.H. Hussin, M.J. Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, vol.125, pp 461-468, (2011).
- [2] M. Khenadeki Amine, Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2013).
- [3] D.L. Benmessaoud, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Huile et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *Journal of Materials and Engineering Structures*, pp 855-866, (2013).
- [4] C.M. Goulart, A. Esteves- Souza, C.A. Martinez- Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors? *Corros.Sci*, vol.67, pp 281-291, (2013).
- [5] G. Avci, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, vol.112, pp 234-238, (2008).

*Chapitre I*  
*Etude*  
*bibliographique*

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La corrosion est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs paramètres (milieu, métal...etc.). Les cas de corrosion sont parfois difficiles à expliquer parce que la cause n'a pas été identifiée et que les bases théoriques ne permettent pas toujours d'adopter une réponse satisfaisante [1].

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle [2]. Ce chapitre consiste à une étude bibliographique sur le phénomène de corrosion et différents moyens de protection contre cette corrosion. Et présentation par la suite quelques travaux de la littérature portant les différents procédés de l'inhibition par l'inhibiteur dérivé de phosphonate, qui constitue l'objectif principal de notre étude.

### I.1. Corrosion

#### I.1.1. Définition de la corrosion

Le terme de corrosion vient du latin "corrodere", qui signifie ronger, attaquer [1]. La corrosion (Fig. I.1) au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.) [3].



**Figure I.1:** Représentation schématique des pièces métalliques soumise au problème de corrosion

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle rend le matériau inutilisable pour une application prévue [4]. Ses conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions qui sont des événements fréquents parfois de lourdes incidences économiques [5].

La corrosion des métaux peut provoquer de nombreuses catastrophes dans les équipements industriels, et ses effets directs ou indirects peuvent être résumés ci-après [6]:

- ✓ Arrêt de la production.
- ✓ Coût de l'entretien et du contrôle.
- ✓ Contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
- ✓ Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- ✓ Perte du produit et d'efficacité.

### I.1.2. Types de corrosion

La corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément. Ainsi, on distingue trois (3) types de corrosion [7]:

#### I.1.2.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte [8], La réaction qui se produit est de la forme :



Si cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température [9]. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement [10].

Dans ce type de corrosion il n'y a pas de passage de courant électrique. On rencontre rarement ce type de corrosion. Elle représente 3% du total des cas de corrosion [11].

### I.1.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. La corrosion électrochimique, appelée aussi corrosion aqueuse ou humide peut se produire lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile électrochimique conduisant au passage d'un courant, Elle est donc un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact d'un électrolyte.

La corrosion d'un matériau métallique entraîne le passage partiel ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi une électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques [12].



Ce type de corrosion est responsable de plus grandes pertes de métaux en particulier les métaux hétérogènes [13].

### I.1.2.3. Corrosion biochimique

La corrosion biochimique est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. La présence de bactéries facilite la sécrétion des produits organiques corrosifs tels que: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> ou d'acide organique qui altèrent le métal [13]. La corrosion biochimique est favorisée par l'eau stagnante, le sol et les produits organiques [14].

### I.1.3. Mécanisme de corrosion électrochimique dans un milieu aqueux aéré

Le phénomène de corrosion débute avec la création d'une pile électrochimique qui se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés [15].

Dans un milieu agressif, l'acier est soumis à des réactions d'oxydation et de la réduction, qui se caractérisent par la création sur sa surface, des sites anodiques et cathodiques

entre lesquels circule un courant [16]. L'oxydation du métal a lieu sur les sites anodiques selon la réaction :



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  passent en solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ . Sur les zones cathodiques, les électrons produits par la réaction d'oxydation sont consommés par des réactions de réduction afin de maintenir l'équilibre électronique. Suivant la composition du milieu d'attaque, la réaction cathodique est généralement la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (I.4) ou alors la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (I.5) :



Les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  formés dans la solution peuvent ensuite se combiner avec les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations en ions ferreux et hydroxydes le permettent [15-17]:



Ce composé peut ensuite s'oxyder pour donner l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hydraté ou de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou évoluer en goethite ou lépidocrocite  $\alpha$  ou  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  respectivement en formant une couche de passivation recouvrant la surface métallique.

En milieux aqueux neutres, ces composés couvrent la surface de l'acier et forment une couche poreuse très peu adhérente [17].



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 [10].

#### I.1.4. Morphologie de la corrosion

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel: extérieur de l'objet qu'elle affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre

ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûre, ou encore de la corrosion intergranulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre tel que, la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion [18].

### I.1.5. Approche thermodynamique (Diagramme de POURBAIX)

**POURBAIX** a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre. Les diagrammes de **POURBAIX** sont des diagrammes d'équilibre électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH. Le plan du diagramme se divise par les courbes obtenues en différentes régions : corrosion – passivation – immunité [18].

Le diagramme de **POURBAIX** simplifié du fer dans l'eau, permet de prévoir la formation des composés solide en milieu neutre et basique ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) pouvant mener à la passivation du métal, et la dissolution du métal en ions ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) en milieu acide et ( $\text{HFeO}_2^-$ ) en milieu très basique à la dissolution de fer [19].

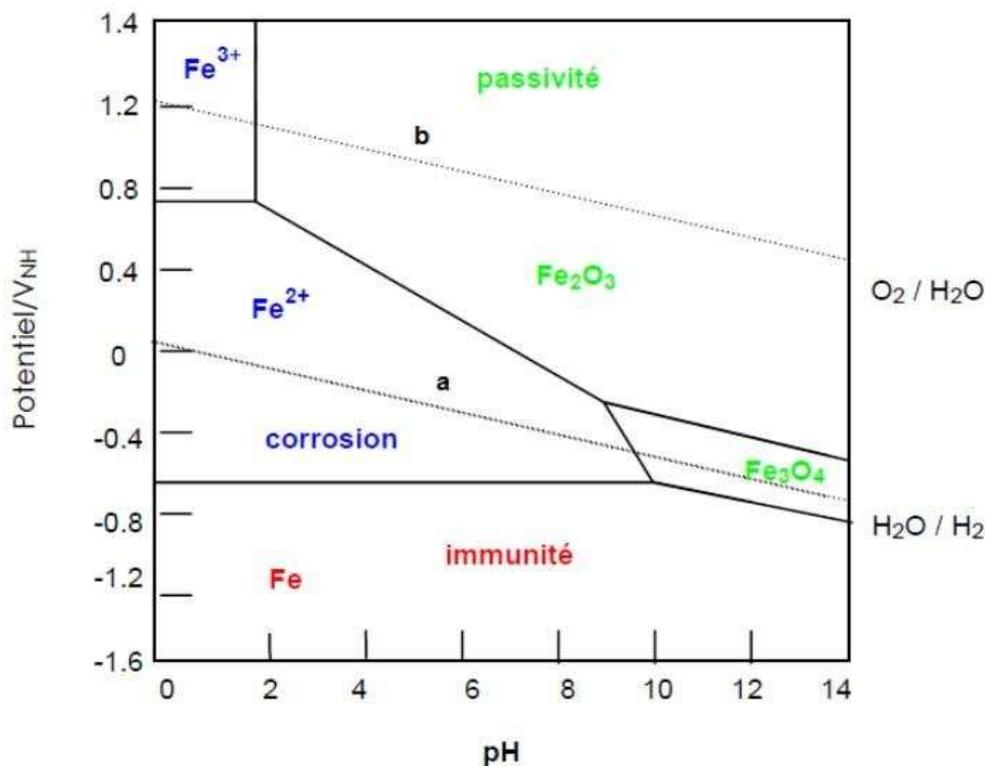


Figure I.2 : Diagramme (E, pH) simplifié du fer à 25°C°.

### I.1.6. Approche cinétique

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique / solution [20]. La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard [21-22-23]. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$V_C = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (\text{I.8})$$

Où :

$\Delta m$  : la perte de masse après le temps d'exposée de l'échantillon.

$S$  : surface de l'échantillon.

$t$  : temps d'exposition.

Dès qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou plus précisément de la densité de courant électrique ( $J$ ).

La vitesse de corrosion ( $V_C$ ) se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$V_C = \frac{J}{n F} \quad (\text{I.9})$$

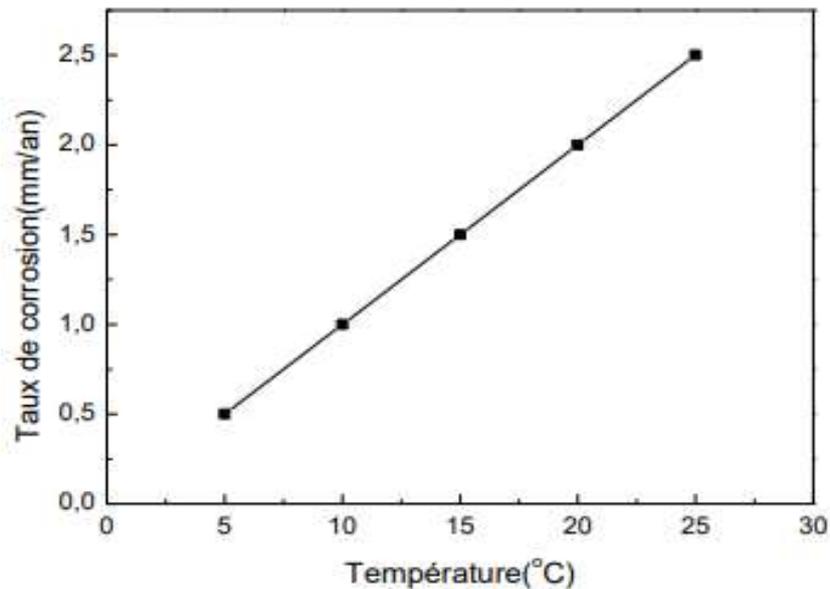
Où :  $n$  : est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal.  $F$  : la constante de Faraday (96500 C/mol).

### I.1.7. Facteurs influençant la corrosion

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 [16].

### I.1.7.1. Influence de la température

Selon **BOMMERSBACH** et **JAUBERT** [24,25], l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau métallique. L'augmentation de la température favorise la corrosion de l'acier au carbone comme le montre la figure I.3 [26].



**Figure I.3:** Évolution du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la température.

**Uhlig** [27], a montré qu'une élévation de 10 à 20°C multiplie par deux la vitesse de corrosion en situation de corrosion active. L'augmentation de la température de 20 à 70 C° conduit à une réduction du seuil de chlorure nécessaire pour amorcer la corrosion. La dépendance entre la température et la vitesse de corrosion est donnée par l'équation (I.10).

$$I_{\text{cor}} = I_0 e^{-b_{\text{icorr}} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (\text{I.10})$$

Telle que :  $I_0 = I_{\text{corr}}$  ( $\text{A.cm}^{-2}$ ) à  $T_0$ ,  $T$ ,  $T_0$ : Température absolue (K) ;  $b_{\text{icorr}}$ : Constante (égale à 2283).

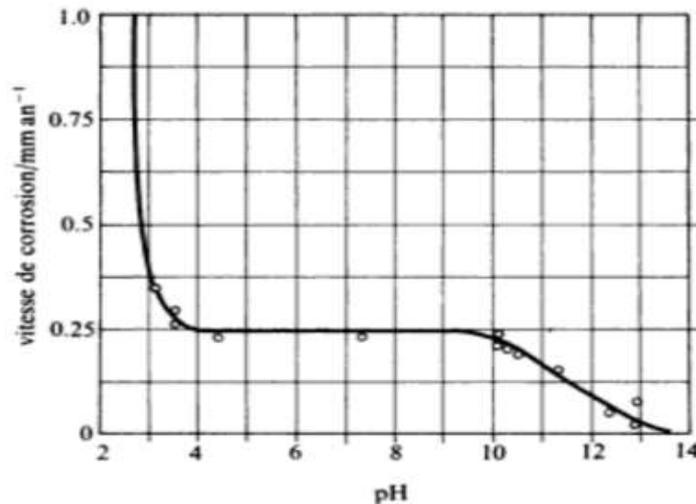
Ce phénomène, peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement [28].

### I.1.7.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [29].

### I.1.7.3. Effet de salinité

La présence des ions chlorures (Fig. I.4) en solution provoque une agressivité du milieu électrolytique qui peut être l'origine de la corrosion localisée [30], d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [29].



**Figure I.4 :** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.

### I.1.7.4. Influence de l'état de surface

Etant donné que la corrosion est l'action d'un liquide ou d'un gaz sur la surface d'un métal, la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement du métal vis-à-

vis de cette action. Toutes les caractéristiques d'une surface sont comprises dans les quatre groupes suivants [31]:

- ✓ Caractéristiques cristallographiques (structure du métal).
- ✓ Caractéristiques chimiques (pureté du métal).
- ✓ Caractéristiques physico-chimiques (surface du métal).
- ✓ Caractéristiques micro géométriques (géométrie du métal).

#### I.1.7.5. Teneur en oxygène

L'oxygène est un oxydant et un facteur de corrosion en ce sens qu'il dépassive les cathodes en conservant la réaction cathodique.



Ce qui a comme conséquence de favoriser la réaction d'oxydation à l'anode, c'est-à-dire la corrosion. Elle est régie par le film d'oxyde naturel, lequel a besoin d'oxygène pour se reconstituer [31].

#### I.1.7.6. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre.

Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [11].

### I.2. la lutte contre la corrosion

En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (formes adaptées), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). Cependant, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu [32].

### **I.2.1. Protection électrochimique**

#### **I.2.1.2. Protection cathodique**

La protection cathodique est un facteur important dans le contrôle de la corrosion des métaux. Lorsqu'un courant électrique externe est appliqué, la vitesse de corrosion peut être réduite à pratiquement zéro. Dans ces conditions, le métal peut rester indéfiniment dans un environnement corrosif sans se détériorer. En pratique, la protection cathodique est réalisée en faisant circuler un courant cathodique à travers une interface métal-électrolyte favorisant la réaction de réduction par rapport à la dissolution anodique du métal. Cela permet à la structure entière de fonctionner comme une cathode [33].

#### **I.2.1.3. Protection anodique**

La passivation anodique consiste à augmenter le potentiel d'un matériau métallique pour le porter à un niveau de passivité stable dans le milieu environnant [34]. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par **Edeleanu** [35].

### **I.2.2. Protection par inhibiteur de corrosion**

Dans la littérature spécialisée en corrosion, il existe une diversité d'informations sur les inhibiteurs de corrosion mises en lumière par les chercheurs dans ce domaine [36].

#### **I.2.2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion**

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 [37].

### I.2.2.2. Conditions d'utilisations et propriétés des inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection [38]:

- ✓ Soit comme protection permanente.
- ✓ Soit comme protection temporaire.

Un inhibiteur peut être utilisé avec un autre moyen de protection. D'une manière générale un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés fondamentales [39]:

- ✓ Réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques.
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- ✓ S'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.
- ✓ Être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes non toxicité. (Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables).
- ✓ Être peu onéreux.

### I.2.2.3. Domaine d'application des inhibiteurs de corrosion

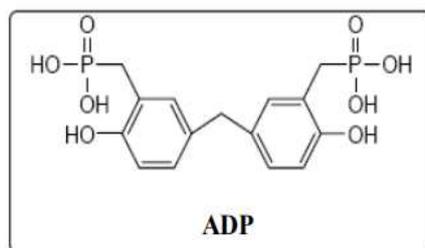
Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolière.
- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels...etc).
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [40].

#### I.2.2.4. Le mécanisme d'un inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs sont capables d'agir en milieu acide sont des composés organiques. Mais des composés inorganiques peuvent également être efficaces. Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action. Le premier mécanisme est par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche protectrice, généralement une couche d'oxyde. Le deuxième mécanisme est par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate l'endroit vulnérable de la couche superficielle préexistante [41].

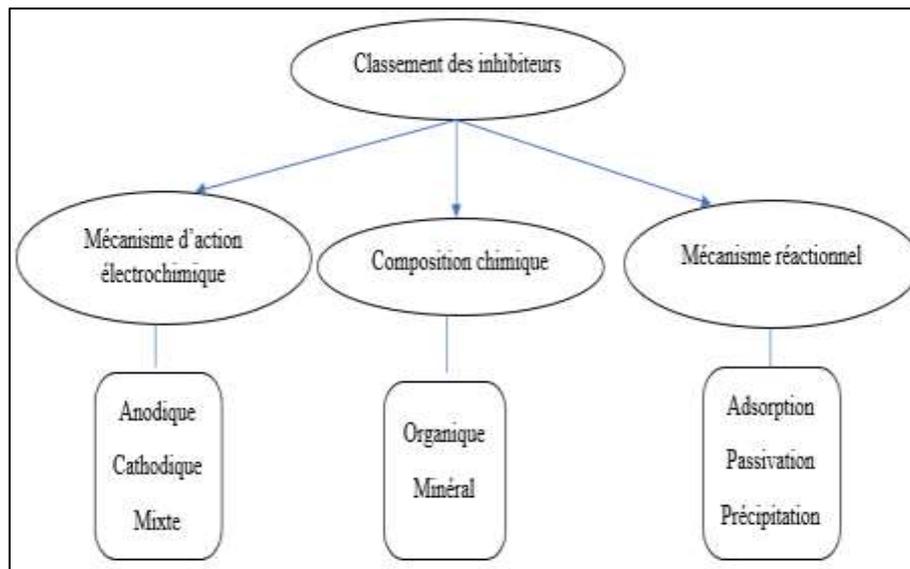
N.Sait et al [42] ont étudié l'activité inhibitrice de ADP (figure I.5) sur la corrosion du cuivre en milieu acide chloridrique 0.5M HCl, les résultats obtenus montrent que l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface du cuivre est physicochimique, l'adsorption physique est expliquée par l'occupation des sites d'adsorption de la surface de Cu chargée positivement par des Cl<sup>-</sup> présents dans la solution électrolytique. Pour cela, une charge négative excessive est dirigée vers l'interface de la solution, ce qui facilite l'adsorption de l'ADP protoné par interaction électrostatique. Pour l'adsorption chimique, l'ADP peut s'adsorber à la surface par les électrons  $\pi$  du noyau benzénique aromatique et la paire solitaire de l'hétéroatome par l'orbitale vacante  $d$ - du cuivre afin de former une couche protectrice contre cette corrosion.



**Figure I.5:** Structure moléculaire de l'inhibiteur {Methylenedis [(2-hydroxy-5,1-phenylene)méthylène]} acide dis phosphonique (ADP)

#### I.2.2.5. Classes des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent dans la figure (I.6):

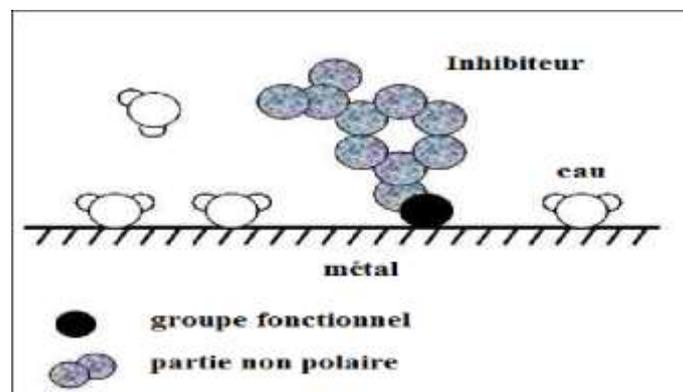


**Figure I.6 :** Classement des inhibiteurs de corrosion

- **Selon leur composition chimique**

**a) Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : Amine (-NH<sub>2</sub>), Hydroxyle (-OH), Mercapto (-SH), Phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), Sulfonate (-SO<sub>3</sub>H), Carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide. Cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin [43].



**Figure I.7:** Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique.

### b) Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque non jamais en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux.

Le nombre de molécules en usages à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [44].

- **Selon le mécanisme d'action électrochimique**

Les inhibiteurs sont classés (Fig. I.8) en trois grandes catégories à savoir: cathodique, anodique ou mixtes [45].

#### a) Les inhibiteurs anodiques

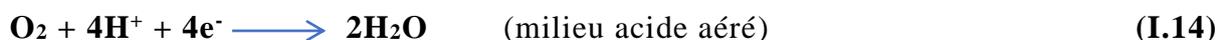
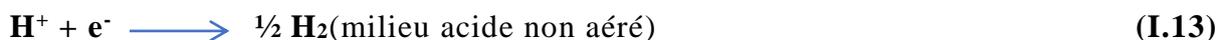
Généralement sont sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction anodique d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion. En effet, la réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de corrosion du métal est décalé à des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant diminue avec la présence de l'inhibiteur de corrosion [46].

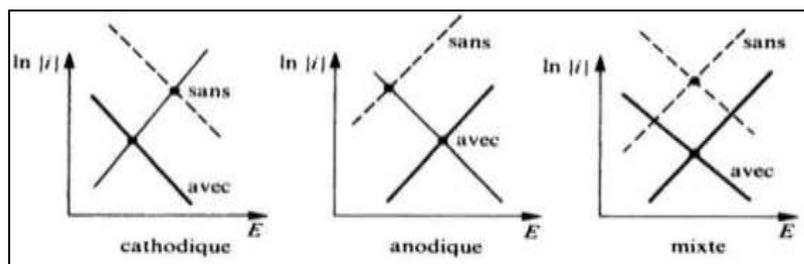


#### b) Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel sont partis de ces inhibiteurs, ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier.

Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [47].





**Figure I.8:** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs cathodiques :

- ✓ Les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions  $H^+$ ).
- ✓ Les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice).
- ✓ Les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites ( $Na_2SO_3$ ) ou l'hydrazine ( $N_2H_4$ )) ce ne sont pas à proprement parler des inhibiteurs [48].

### c) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement de potentiel de corrosion. Pour ces inhibiteurs, le potentiel de corrosion pour un essai avec l'inhibiteur n'est pas fortement différent du potentiel sans l'inhibiteur et théoriquement ils doivent être le même [49].

- **Selon le mécanisme réactionnel**

Les inhibiteurs de corrosion agissent par différents mécanismes : passivation, précipitation, adsorption.

#### a) Les inhibiteurs agissant par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme

naturellement sur la surface du métal [50]. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- ✓ Les ions non oxydants comme ( $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs.

#### **b) Les inhibiteurs agissant par précipitation**

Certains inhibiteurs de corrosion réagissant avec les ions ou les composés organiques, contenus dans le milieu corrosif, pour former respectivement des sels ou des complexes organiques. Ces composés se précipitent sur la surface de métal formant un film protecteur superficiel. Ce film réduit l'accessibilité de la surface de métal vis-à-vis l'agent correctif, en plus il bloque la dissolution anodique [51].

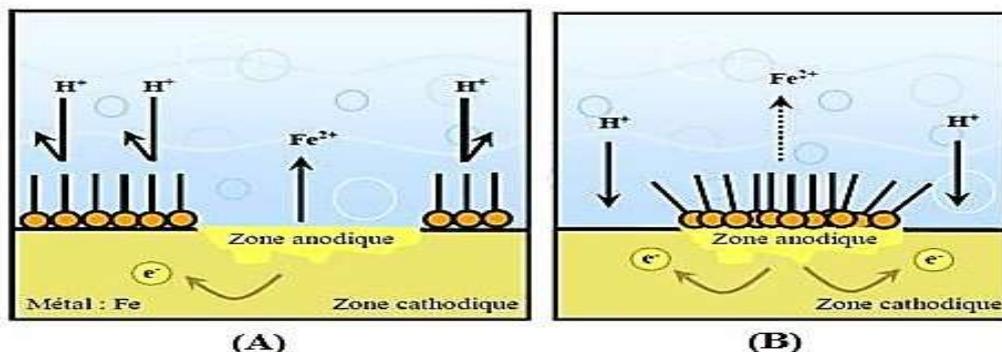
#### **c) Les inhibiteurs agissant par adsorption**

Ce sont les inhibiteurs organiques qui agissent par adsorption. Cela empêche l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Pour la chimisorption, la molécule inhibitrice se comporte comme donneur d'électrons et le métal se comporte comme un récepteur de ces mêmes [52].

### **I.2.2.6. Comportement d'inhibiteur de corrosion en milieu acide**

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage qui se font tous en milieu acide (Fig. I.9). Pour le milieu acide, les molécules organiques qui sont souvent utilisées à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorber sur les surfaces métalliques ce qui bloque les sites électro-actives. Elles contiennent une partie non

polaire hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels.



**Figure I.9** : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B) en milieu acide.

Ces derniers participant dans l'adsorption à la surface métallique, alors que la partie non polaire bloque partiellement la surface active [53].

Les autres inhibiteurs forment des complexes relativement insolubles avec les cations métalliques suite à la dissolution partielle du métal. Les complexes formés se précipitent ensuite sur la surface du métal, formant ainsi des couches protectrices superficielles.

### I.2.2.7. Pouvoir protecteur des inhibiteurs

Quel que soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante [54] :

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = ((I_{\text{corr}} - I_{\text{inhcorr}}) / I_{\text{corr}}) \times 100 \quad (\text{I.15})$$

$I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{inhcorr}}$  : sont respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

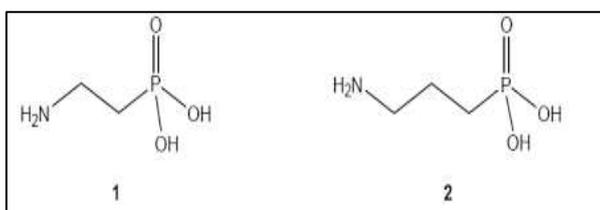
Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, en utilisant des techniques électrochimiques.

### I.3. Les inhibiteurs de corrosion à base de phosphonate

#### I.3.1. Généralités sur les phosphonates

Le phosphore est l'un des éléments les plus répandus sur terre. Il constitue environ 0,04% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre, il a un seul isotope stable [55]. Les gisements de phosphore se rencontrent essentiellement sous forme de phosphorite ou d'apatite, composition de minerais [56]:  $\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) ou  $(\text{Ca Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x\text{F}_y$

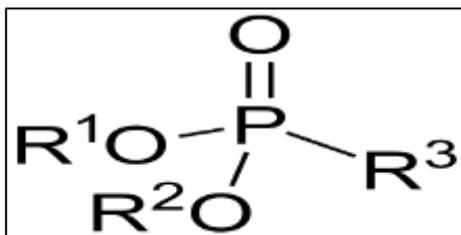
Le premier exemple isolé de ce type de composés a été la ciliatine (1) que l'on trouve dans la flore du rumen de mouton [57]. Ce composé est biologiquement intéressant car il possède des propriétés neuromodulatrices et s'avère être un inhibiteur de la  $\beta$ -alanine et de la taurine au niveau du cortex cérébral. Son homologue supérieur (2) (homociliatine) préparé par synthèse, est également actif sur le système nerveux central [58].



**Figure I.10** : La formule de Ciliatine (1) et Homociliatine (2).

#### I.3.2. Définition des phosphonates

Les phosphonates et les acides phosphoniques sont des composés organophosphorés contenant des groupes  $\text{C-PO}(\text{OH})_2$  ou  $\text{C-PO}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{alkyle}, \text{aryle}$ ). Les acides phosphoniques, généralement traité comme des sels, sont généralement des solides non volatils qui sont peu solubles dans les solvants organiques, mais solubles dans l'eau et les alcools courants [59].



**Figure I.11** : La formule générale de l'ester d'acide phosphonique.

### I.3.3. Les propriétés des phosphonates

L'importance marquante des phosphonates dans tous les domaines scientifiques résulte de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, telles qu'ils :

- ✓ Sont des agents efficaces de chélation qui se lient fortement aux ions métalliques di-et trivalents, la stabilité des complexes de métal augmente avec le nombre croissant de groupes phosphonates [60].
- ✓ Sont très solubles dans les solvants organiques. Ils ne sont pas volatiles et sont peu solubles dans l'eau.
- ✓ Sont des produits très stables dans les conditions chimiques rigoureuses [61].
- ✓ Sont moins toxiques pour l'environnement.
- ✓ Sont des composés biologiquement très actifs [62].

### I.3.4. Domaines d'application des phosphonates

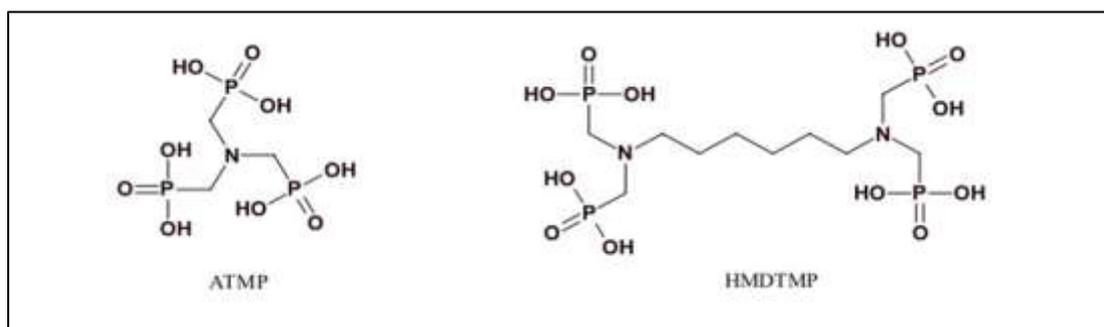
La synthèse des phosphonates a précédé leur découverte dans les organismes d'environ une soixantaine d'années. Ils sont caractérisés par leur bonne stabilité chimique et leur solubilité dans l'eau ce qui permet leur usage dans la production de l'huile, dans la formulation de détergents et dans l'inhibition de l'entartrage et de la corrosion dans les circuits de refroidissement [63].

### I.3.5. Utilisation des phosphonates comme inhibiteurs de corrosion

**Labjar et al** [64] ont évalué les activités inhibitrices de corrosion et antibactériennes de l'acide aminotriméthylène-phosphonique (ATMP). Les propriétés inhibitrices de l'ATMP vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en solution HCl à 1M ont été étudiées par les essais gravimétriques et les techniques électrochimiques.

Les résultats de cette étude montrent que l'ATMP est un inhibiteur mixte très efficace et son mode de protection se fait par adsorption physique des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone et cette adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir. En fin, une modélisation des résultats de l'EIS a été effectuée pour déterminer le circuit électrique équivalent analogue du système étudié.

En 2011, **Laamari et al [65]**, ont examiné le pouvoir protecteur de corrosion de l'acide hexaméthylène diamine tétraméthyl-phosphonique (HMDTMP) par utilisation des essais gravimétrique, les techniques électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation indiquent que le HMDTMP est un inhibiteur mixte et il s'adsorbe sur la surface du métal selon l'isotherme de Langmuir. Les images obtenues par MEB montrent la formation d'une couche protectrice de l'inhibiteur étudié sur la surface de l'acier.



**Figure I.12** : Les structures chimiques des inhibiteurs ATMP et MHDTMP.

La plupart des phosphonates sont combinés avec d'autres inhibiteurs afin d'augmenter leur efficacité. Les phosphonates sont considérés comme des polyphosphates de type organique.

Certains auteurs, comme **Borne [66]** et **Fiaud [67]** considèrent leur action comme cathodique, d'autres comme anodique et d'autre comme mixte. Les phosphonates les plus utilisés sont: l'acide amino tri-méthylphosphonique et l'acide disphonique [63].

## I.4. Adsorption

### I.4.1. Définition d'adsorption

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 [68] :

### I.4.2. Type d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, deux types d'adsorption peuvent être distingués [69-42]. Le tableau I.1 présente les différents types d'adsorption.

**Tableau I.1** : Différence entre l'adsorption chimique et adsorption physique [70].

	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaison fortes (grande affinité adsorbant/adsorbat)	Liaisons faibles (forces de Van Der Waals)
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de site de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<b>Caractère de la surface</b>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<b>Caractéristique du phénomène</b>	Spécifique	Non spécifique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	De 100 à 500 kJ mol <sup>-1</sup>	Ne dépasse pas 50kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<b>Réversibilité du phénomène</b>	Limitée	Très marquée
<b>Mobilité des espèces adsorbées</b>	Limitée	Très grande
<b>Influence de l'élévation de la température</b>	Faible et parfois favorable suit à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

### I.4.3. Isothermes d'adsorption

Les lois de variations de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des quatre isothermes classiques suivantes : Langmuir, Frumkin et Temkin et Freundlich. Signalons ici, que d'autres types d'isotherme existent [71].

#### a) Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées et l'énergie d'adsorption est constante [72-73]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée.

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta)C_{inh} \quad (I.16)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (I.17)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1-\theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (I.18)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$(\theta / (1-\theta)) = (K_{ads}/ K_{des})C_{inh} = bC_{inh} \quad (I.19)$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = (bC_{inh} / (1+bC_{inh})) \quad (I.20)$$

$b$  : désigne le coefficient d'adsorption.

#### b) Isotherme de Temkin :

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ , et les constantes chimiques de vitesse

sont fonction de  $\theta$ . Il y'a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [74]. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$bC_{inh} = \frac{(\exp(\alpha\theta)-1)}{(1-\exp(-\alpha\theta))} \quad (I.21)$$

Avec :

$\alpha$  : constante d'interaction entre particule absorbées.  $b$  : désigne le coefficient d'adsorption.

$C_{inh}$  : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### c) Isotherme de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln \left( \frac{\theta}{C(\theta-1)} \right) = \ln k + 2\alpha\theta \quad (I.22)$$

$\alpha$  : est une constante d'interaction entre particules adsorbées exprimant la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si  $\alpha > 0$ , les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si  $\alpha < 0$ , les interactions sont répulsives, si  $\alpha = 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [75].

### d) Isotherme de Freundlich :

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [76]. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C_{inh} \quad (I.23)$$

Dans cette relation,  $\alpha$  est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

$K_{ads}$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption, est reliée à l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ) par la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp \left( \frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \right) \quad (I.24)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).  $T$  : est la température en kelvin (K).

$55,5$  représente la concentration molaire de l'eau dans la solution ( $\text{mol l}^{-1}$ ).

#### I.4.4. Paramètres thermodynamiques

Les paramètres d'activation jouent un rôle important pour la compréhension des mécanismes d'inhibition d'inhibiteurs [77].

Nombreux auteurs [78,79] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion ( $\ln I_{\text{corr}}$ ) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (1/T) :

$$V_{\text{corr}} = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (\text{I.25})$$

**Ea** : représente l'énergie d'activation apparente. **A** : le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius. **R** : constante de gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). **T** : température en Kelvin.

Les paramètres thermodynamiques d'activation sont déterminés à partir de l'équation d'Arrhenius (I.25) et sa formule alternative (I.26).

$$V_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (\text{I.26})$$

Ces deux équations peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln V_{\text{corr}} = \frac{Ea}{RT} + \ln A \quad (\text{I.27})$$

$$\ln\left(\frac{v_{\text{corr}}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)\right] \quad (\text{I.28})$$

**V<sub>corr</sub>** : la vitesse de corrosion, **h** : la constante de Plank. **N** : est le nombre d'Avogadro.

**ΔS\*** : l'entropie d'activation et **ΔH\*** : l'enthalpie d'activation.

L'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H_{\text{ads}}^0$  et l'entropie standard d'adsorption  $\Delta S_{\text{ads}}^0$  peuvent être calculées en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation VantHoff:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (\text{I.29})$$

$$\ln K_{\text{ads}} = \ln \frac{1}{55,5} - \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}^0}{R} \quad (\text{I.30})$$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux « traité des matériaux », Lausanne Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1997).
- [2] F. Bentiss, Hétérocycles penta-atomique : synthèses organique, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexâtes, Habilitation a dirigé des recherche (HDR), université de Lille, France (2006).
- [3] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, thèse doctorat, université Constantine 1, (2014).
- [4] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux « traité des matériaux », Lausanne Vol 12, PPUR : Presses Polytechniques et universitaires Romandes, pp 552, (2003).
- [5] F. Abdelali, synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion de métaux de transition : application à la protection du cuivre en milieux acides, thèse doctorat en chimie, université Mentouri Constantine, (2007).
- [6] N.P. Malou, Etude de la corrosion et maintenance de l'installation pétrolière de shell Sénégal : cas du dépôt de jetée nord, thèse doctorat, université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2003).
- [7] L. Babouri, Etude de la résistance de la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, thèse magister université 20 Aout 1955-Skikda, (2008).
- [8] A. Kheniche, Synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff tetradentates, Applications électrochimiques, thèse doctorat université Mouhamed Boudiaf-M'sila, (2019).
- [9] H. BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux ; Université de JIJEL (2016).
- [10] A. Aliouali, Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux, thèse magister, Université Batna 2, (2017).
- [11] S. Chikhi, Evolution du comportement protecteur de deux inhibiteurs de corrosion en fonction de la température dans un milieu biphasique – cas de l'unité GPL1 de CIS – Hassi Messaoud. Projet professionnel de fin d'induction. Sonatrach, Division Technologie et Développement, Laboratoire Corrosion électrochimique et métallurgie. – Algérie, (2017).
- [12] W. Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, Corros. Sci. 74, pp 44-49, (2013).

- [13] H. Harek-Rouabhi, « Contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés de l'urée et la thiourée en milieux acides », thèse doctorat en chimie, université ABOU BEKR Belkaid TLEMCEM, (2010).
- [14] Branko N. Popov, corrosion engineering, Elsevier B.V, pp1-28, (2015).
- [15] K. Dob, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, thèse doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda, (2018).
- [16] S. Saker, Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans Na Cl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate, thèse magister en chimie de l'environnement, Université Bejaia, (2010).
- [17] N. Brinis, Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier: Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements autocicatrisants, thèse magister en génie chimique, université Bejaia, (2009).
- [18] H. Marmi, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, thèse doctorat, université Mohamed Khider-Biskra, (2017).
- [19] F. Hadri, Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel, thèse doctorat université Lorraine, Nancy 1, (2012).
- [20] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, thèse doctorat génie des matériaux, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, (2004).
- [21] Huhhig, corrosion et protection, DONOD, Paris, pp 375, 1970.
- [22] P. OlavGrtland, choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, corrocean USA, Nace, Houston, (1998).
- [23] D.Willian, J.Callister, Science et génie de matériaux, Modulo éditeur, pp 505-520, (2001).
- [24] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, thèse doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon, (2005).
- [25] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydable, thèse doctorat, Ecole doctorale matériaux de Lyon, (2004).
- [26] J.F. Laque, Marine corrosion cause and prevention, (1975).
- [27] HH. Uhlig, Corrosion and corrosion control, New York, john wiely and sonsn, (1983).

- [28] T. Liu, R.W. Weyer, Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structure, cement and concret research, vol 28, pp 365-379, (1998).
- [29] B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, thèse magister université Mentouri Constantine, (2011).
- [30] Z. Khiati, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfates neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole, thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie, (2013).
- [31] J. Amri, Étude de l'influence des états de surface industriels des aciers inoxydables sur les propriétés semi-conductrices des films passifs, (2006).
- [32] A. Kouache, Ammonium quaternaire du plat format : Synthèse et application a l'inhibition de la corrosion aide d'acier, thèse magister, université Saad Dahlab Blida, (2011).
- [33] P.A. Schweitzer, Corrosion engineering handbook: corrosion of lenings and coatings cathodic and inhibitor protection a corrosion monitoring, CRC Press Taylor et Francis group, London, pp 549, (2007).
- [34] B. Normand, prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, PPUR Presspolytechniques, Lyon, pp 775, (2004).
- [35] S.M. Elhadu, Etude de pouvoir des inhibiteurs amines sur la corrosion des aciers en milieu acide, thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, (2018).
- [36] H. Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse doctorat ,universiteferhat Abbas – Setif-1 , (2015).
- [37] ISO 8044, ‘ Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions ’, Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse, (2000).
- [38] E. Heitz, Proc, 4<sup>th</sup> European Syposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italie, N. S. Se. V, Suppl. 6, pp 432, (1975).
- [39] J.M. Godinez Alvarez, J.L. Mora Mendoza, E. Rodriguez, Inhibition of FerrousMetal Corrosion by Carboxylates, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion 2004, paper n° 04412, Houston, TX , (2004).
- [40] I. Ichchou, Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, mémoire magister, université de Tlemcen Algérie, (2011).
- [41] E. Luminita-Dinstirbu, Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur de Chauffage, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, (2005).

- [42] N. Sait N. Aliouane, L. Toukal, H. Hammache, M. Al-Noaïmi, Synthesis of ethylene bis [(2-hydroxy-5,1,3-phenylene) bis methylene] tetraphosphonic acid and their anticorrosive effect on carbon steel in 3% NaCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, 326, (2021).
- [43] F. Constantin, 'Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement', Thèse de doctorat, Lyon (2011).
- [44] H. Brahim Ladouani, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [45] M. Schmid, N. Hackerman, Electrochemist, Double Layer Capacities of Single Crystals of Gold in Perchloric Acid Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, pp 109-243, (1962).
- [46] J. Ledion, Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, *Techniques de l'Ingénieur*.cor1000, (2013).
- [47] S. TURGOOSE, Chemical inhibitors for corrosion control, Organizers: The royal society of chemistry- industrial division and UMIST, pp 107, (1988).
- [48] J.P MILLET, Durabilité et corrosion (cours master Sciences et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008.
- [49] O.K. Abiol, N.C. Ofork, E.E. Ebens , N.M. Nwinuka, *Anti – Corrosion Methods Mater* , 54, 219 (2007).
- [50] M. Boulkroune, 'Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide', thème de doctorat, université de constantine1, (2014).
- [51] N. Branko, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*. Elsevier (2015).
- [52] A.J. Coleman, H.N. McMurra, G. Williams , A. Afseth , G. Seamans *Sci. Forum*, pp 519-552, (2006).
- [53] E. Schaschl, *NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers*, pp 28, (1973).
- [54] E. Hammer norman. Scope and importance of Inhibitor technology. In:Ed. By c.c. Nathan, Houston, *NACE Corrosion Inhibitors.USA/ National Association of corrosion Engineers*, pp 28-41, (1973).
- [55] R. Dubrisay, P .Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, 10, pp 715-717, (1956).
- [56] R. Burgada, D. Bernard, *Actualité Chimique* 1979, 7-23. b) Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, *Organic Compounds and Metal Complexes*; Verkade, J. G, Quin, L.D. Eds, VCH (1987).
- [57] M. Horiguchi, M. Kandatsu, *Nature*, Isolation of 2-Aminoethane Phosphonic Acid from Rumen Protozoa 184, pp 901-902, (1959).

- [58] A. Cassaigne, A.M. Lacoste, M. Tamari,;Neuzil, E. 10th FEBS Meeting, Abstr. Commun., Paris (1975).
- [59] O. Moumeni, Synthèse d'une série d'inhibiteurs dérivés de diéthyle (phenylamino) méthyle) phosphonates : étude expérimentale et théorique de l'efficacité inhibitrice de corrosion en milieu acide, thèse doctorat, université ferhatabbas, (2020).
- [60] K. D. Troev, Chemistry and Application of H- Phosphonates, Elsevier Science (2006).
- [61] S. Goumain, Monosaccharides des hémicelluloses : Matière première pour la chimie fine, Université de Reims Champagne-Ardenne 51687 Reims cedex 2 France, (1996).
- [62] V. P. Kukhar, H. R. Hudson, Amonophosphonic and Aminophosphonic Acids: Chemistry and Biological Activity, Wiley: New York, (2000).
- [63] N. ALIOUANE ZAIDI, Synthèse, Caractérisation de nouveaux complexes des molécules des phosphonates et étude de leurs propriétés électrochimique, thèse doctorat sciences, université ferhatabbas (2010).
- [64] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, Materials Chemistry and Physics 119, pp 330–336, (2010).
- [65] R. Laamari, J. Benzakour, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, D. Villemin, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diamine tetra methyl phosphonic acid, Arabian Journal of Chemistry 4, pp 271–277, (2011).
- [66] A. Al-Borne, Proceeding of the 7 th European Symposium on corrosion Inhibiteur (7SEIC) Ann. Univ. Ferrara 1, 585 (1990).
- [67] C. Fiaud, Journée d'Information et d'Echange organisée par le CEFACOR – Paris-Dec. (1991).
- [68] F.M. Ansfeld. Inhibition in Neutral, Aerated Media. Journal of Electrochemical Society. Vol 32, 1985).
- [69] N. Bougdah, 'Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite', Mémoire de Magister, Université de Skikda, (2007).
- [70] C. Chitour, physico-chimie des surfaces, vol.2, Ed OPU, Alger, 1992,
- [71] C. Harik, "Effet inhibiteur de tensioactif anionique synthétisé à partir de gasoil algérien sur la corrosion de l'acier doux", Mémoire de Master, Université de Blida, 2017.
- [72] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, A. El Assyry, Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by new

bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp 2031-2041, (2015).

[73] E. H. Naoual, F. Rabiaa, T. Mustapha, J. Charafeddine, B. Fouad, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as noveleco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Applied Surface Science*, vol. 357, Part. A, pp 1294 - 1305, (2015).

[74] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yılmaz, «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», *Applied Surface Science* 195, (2002).

[75] Monk, P. M., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: fundamentals and applications*, Wiley-VCH, (2008).

[76] P. Pascaud " Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate", université, Toulouse III - Paul Sabatier, thèse de doctorat (2012).

[77] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 51, pp 1073–1082, (2009).

[78] Jacob, K. Stanly, and Geetha Parameswaran. "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone." *Corrosion Science* 52.1, pp 224-228, (2010).

[79] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, "The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds." *Journal of Materials Science*, vol.44, pp 2444-2453, (2009).

*Chapitre II*  
*Méthodes et*  
*conditions*  
*expérimentales*

## CHAPITRE II : METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques et les conditions expérimentales utilisées pour étudier l'activité inhibitrice de l'inhibiteur dérivé de phosphonate contre la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 0,5 M. Une description de matériau, des électrolytes et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes électrochimiques et chimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibiteur.

### II.1. Description du matériel et dispositifs expérimentaux

#### II.1.1. Matériau

Notre étude effectuée sur l'acier. Ce dernier est un alliage métallique ferreux, qui est d'ailleurs principalement composé de fer, l'élément additionnel étant le carbone, qui n'est présent qu'à l'état de traces infimes. Selon les aciers, la teneur en carbone est comprise entre environ 0,005 % et 1,5 % en masse. Elle monte très rarement jusqu'à 2 % [1].

#### II.1.2. Préparation de la surface des échantillons

Les échantillons d'acier sont découpés en forme des plaques rectangulaires plane. Ils subissent avant chaque manipulation un prétraitement, qui consiste à un polissage mécanique au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (180, 600, 1000, 1200 et 1500) afin d'obtenir une surface lisse et plus uniforme (figure II.1). Ensuite, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée et séchés à l'aide de papier absorbant.



**Figure II.1:** Une polisseuse et papier abrasif

### II.1.3. Milieu d'étude

#### II.1.3.1. Préparation de la solution corrosive (électrolyte)

Dans notre étude, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique de concentration **0,5 M**. Cette solution a été préparée par dilution de la solution commerciale (acide chlorhydrique **35%-38%**) en utilisant de l'eau distillée sans agitation.

#### II.1.3.2. Formulation inhibitrice

Elle est constituée d'une molécule inhibitrice à base des phosphonates synthétisée par S. ABDOUNE. Ce composé inhibiteur a été rajouté à la solution corrosive à des concentrations allant  **$10^{-6}$  M** à  **$10^{-3}$  M**.

### II.1.4. Dispositifs expérimentaux

#### II.1.4.1. Appareillages électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide de différents appareils. Le premier est le **Volta Lab PGP 201** Fonctionnant en potentiostat ou en galvanostat (figure II.2), il est relié à un micro-ordinateur qui permet d'acquise et traiter les données grâce au logiciel **VoltaMaster1**.



**Figure II.2 :** Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

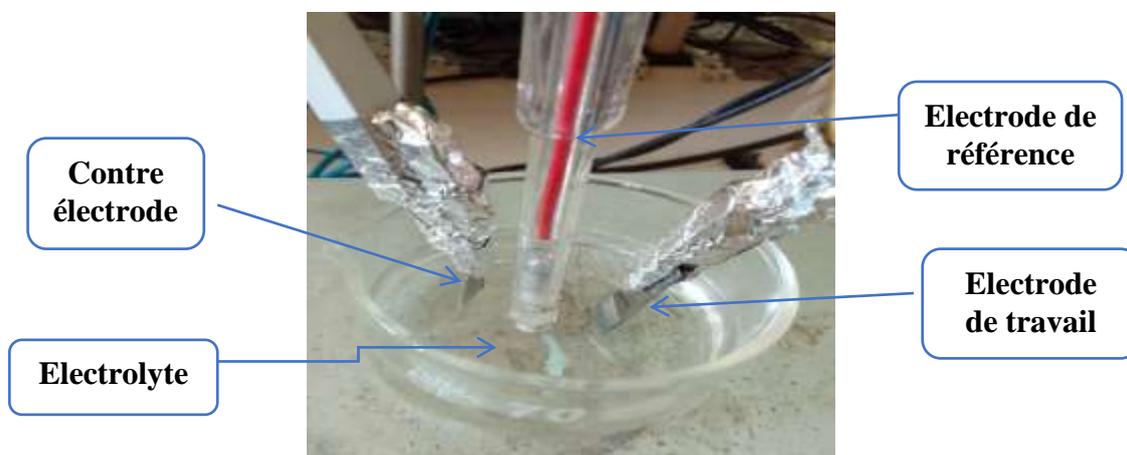
La seconde est un potentiostat-galvanostat (**P/G**), **PGSTAT30** marque **AUTOLAB**, (figure II.3) commandé par le logiciel **GPES** et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel **FRA** pour les mesures d'impédance électrochimique.



**Figure II.3** : Dispositif expérimental **AUTOLAB** de mesure de l'impédance électrochimique.

#### II.1.4.2. Cellule électrochimique à trois électrodes

Les tests électrochimiques ont été mis en œuvre dans une cellule en verre de forme cylindrique d'une contenance de 50ml d'électrolyte (Figure II.4). Elle est composée de trois électrodes : une électrode de travail (**ET**), une contre électrode en platine (**CE**) et une électrode de référence (**ER**). Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode composée du métal.



**Figure II.4**: Cellule électrochimique à trois électrodes.

- **Electrode de travail (ET):**

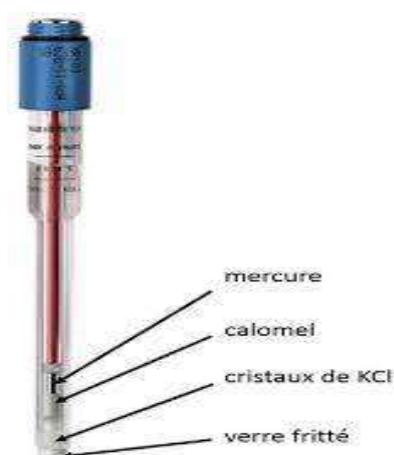
L'électrode de travail (Figure II.5) utilisée est une plaque rectangulaire en acier au carbone. La surface d'étude est la surface exposée à la solution électrolytique ( $2,3\text{cm}^2$ ).



**Figure II.5 :** Electrode de travail en acier.

- **Electrode de référence (ER):**

L'électrode de référence (Figure II. 6) possédant un potentiel spécifique et constant, permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. En milieu aqueux, l'électrode utilisée est l'électrode au calomel à **KCl** saturée (**ECS**), leur potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène égale  **$E_{ECS} = 241$  mV** [2].



**Figure II. 6 :** Electrode de référence au calomel saturée.

- **Contre électrode**

Appelé aussi électrode auxiliaire est une plaque en platine inoxydable, son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique [3].

## II.2. Méthodes d'étude de l'inhibition de la corrosion

### II.2.1. Etude gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [4]. Le taux et la vitesse de corrosion, par la méthode de perte de masse est déterminé par la formule suivante :

$$V_{c, g} = \frac{\Delta m}{S \times t} = \frac{m_i - m_f}{S \times t} \quad (\text{II.1})$$

$V_{c, g}$  : vitesse de corrosion.  $m_i$  : la masse de l'échantillon avant l'essai.  $m_f$  : la masse de l'échantillon après l'essai.  $\Delta m$  : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.  $S$  : la surface exposée en  $\text{cm}^2$ .  $t$  : le temps d'exposition dans la solution en heure.

L'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) d'un composé est calculée à partir de la relation suivante :

$$(\eta\%) = \frac{V_c^0 - V_c}{V_c^0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

$V_c^0$  et  $V_c$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur en  $(\text{g/h.cm}^2)$ .

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est donné par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (\text{II.3})$$

Les mesures de perte de masse sont une première approche de la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier par le dérivé de phosphonates en milieu acide chlorhydrique (0,5 M HCl). Dans des bicher de 50ml contenant des solutions avec et

sans inhibiteur à différentes concentrations à 25°C qui ont été contrôlés par un bain marie (figure II.7). On a immergé nos plaques en acier qu'on a déjà déterminé leurs dimensions et leurs poids à l'aide d'une balance analytique de haute précision (figure II.8). Après un temps de 24h d'immersion on procède à nouveau des mesures de perte de masse.



**Figure II.7 :** Etude gravimétrique



**Figure II.8 :** Une balance.

## II.2.2. Etude électrochimique

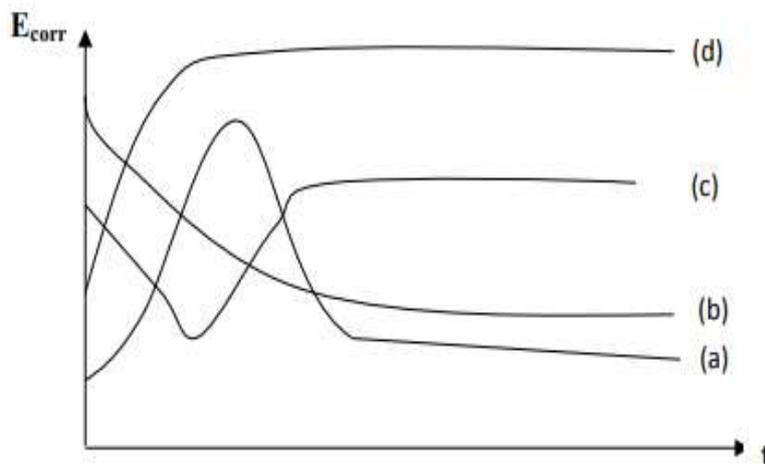
Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. Ces techniques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

### II.2.2.1. Les techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion [5].

### a) Suivi du potentiel en circuit ouvert

C'est le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Le potentiel en circuit ouvert (**OCP : Open Circuit Potential**) il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable (figure II.9). C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [6]. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas, celui de l'électrode au calomel saturée (**ECS**). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [7]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [8, 9].



**Figure II.9** : Suivi du potentiel en circuit ouvert.

**(a)** : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation. **(b)** : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal. **(c)** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. **(d)** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamique ou d'impédance électrochimique [10]. La valeur stable du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

Dans notre cas la stabilisation du potentiel d'abandon de l'électrode de travail étudiée est atteinte après **45 minutes** d'immersion dans la solution d'électrolytique à l'état stationnaire.

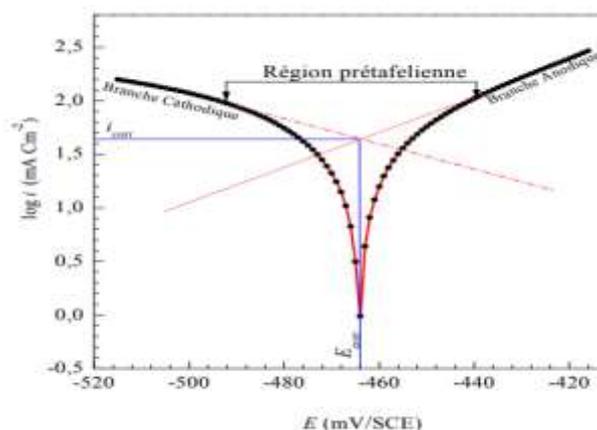
### b) Courbes de polarisation

La courbe de polarisation est la courbe de variation de la densité du courant en fonction du potentiel imposé à partir des valeurs inférieures au potentiel de corrosion jusqu'à des valeurs supérieures au potentiel de corrosion. Cette courbe permet de déterminer le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation, le courant de la corrosion n'est pas déterminé à partir de la courbe de polarisation, ceci est dû à la présence de plusieurs phénomènes contrôlant la corrosion [11]. Le teste des courbes de polarisation peut renseigner sur l'efficacité de l'inhibiteur et son mode d'action.

Dans notre étude, les courbes de polarisation ont été effectuées à 25°C sans agitation. Après **45 minutes** de la mesure du potentiel en circuit ouvert, des courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par un balayage du potentiel à une vitesse de **60 mV/min** dans le domaine **-800 à -200 mV**. Les valeurs de la densité du courant ( $I_{\text{Corr}}$ ) ont été déterminées par l'extrapolation linéaire des branches anodiques et cathodiques de Tafel.

### c) Extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur de potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion [12].



**Figure II.10** : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'équation de Butler-Volmer pour un système ne comporte qu'une seule réaction anodique et cathodique est comme suit :

$$I = I_{\text{corr}} \times \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - I_{\text{corr}} \times \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.4})$$

L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel, fournit alors la valeur de la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ . Puis par la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos dans la solution corrosive [12].

Par exemple : la région de Tafel cathodique de l'équation de Butler-Volmer correspond à l'équation suivant :

$$I = -I_{\text{corr}} \times \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.5})$$

Au potentiel de corrosion le courant de corrosion vaut  $I=I_{\text{corr}}$  et la vitesse de corrosion :

$$V_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{n F A} \quad (\text{II.6})$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{A} \quad (\text{II.7})$$

**A** : la surface de l'électrode de travail [cm<sup>2</sup>]. **F** : nombre de Faraday=96500 coulombs.

**n** : nombre d'électrons mise en jeux.

#### d) Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe  $E=f(I)$  au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en  $\Omega/\text{cm}^2$  [13]. Pour des polarisation  $\Delta E$  inférieur à **10mV**, Stern et Géary [14] ont montré que :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 \times I_{\text{corr}} \times (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{I_{\text{corr}}} \quad (\text{II.8})$$

$\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes de Tafel anodique et cathodique et  $R_p$  est la résistance de polarisation.

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.9})$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Le calcul de l'efficacité inhibitrice  $\eta_{pol}$  est basé sur l'utilisation de l'équation :

$$(\eta_{Pol}\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

Où  $I_{corr}$  est la valeur de courant de corrosion sans inhibiteur, et  $I_{corr(inh)}$  est le courant de corrosion en présence de l'inhibiteur.

### II.2.2.2. Méthode transitoire

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu [15].

#### a) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est l'une des méthodes les plus utilisées pour les caractérisations de surface sièges de réactions électrochimiques [16]. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [17].

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $\Delta E(t)$  en fonction de la fréquence  $f$ . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement  $(E_0, I_0)$ , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système [18].

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  ( $\omega$  étant la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ )) autour du point de fonctionnement ( $E_0, I_0$ ) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

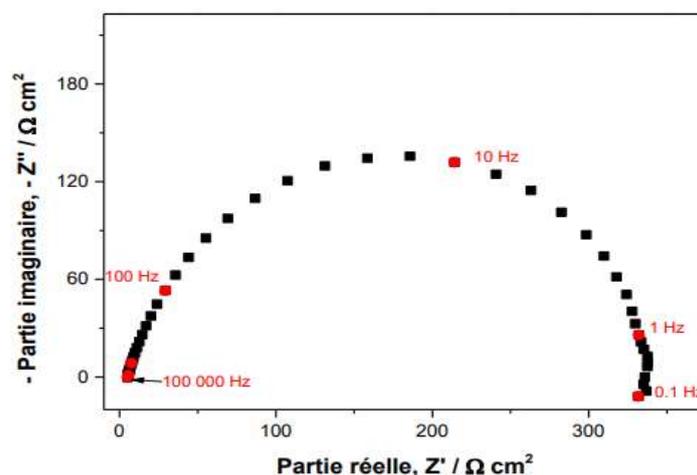
$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta t(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.11})$$

Si l'amplitude  $\Delta E$  reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, l'expression du courant s'écrira :

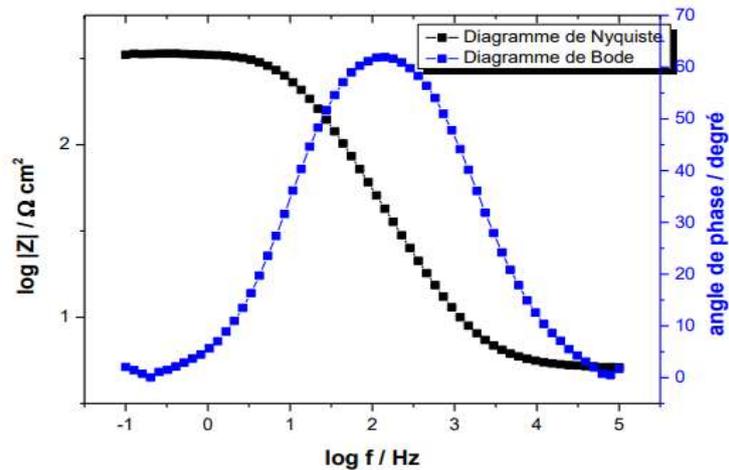
$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.12})$$

Il y a deux modes de représentation des diagrammes d'impédance:

- ✓ **Les diagrammes de Nyquist:** correspondent à la représentation, dans le plan complexe, de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle ce qui permet une bonne visualisation des phénomènes se déroulant à l'interface (figure II.11).
- ✓ **Les diagrammes de Bode:** représentent le logarithme du module de l'impédance ainsi que la phase en fonction du logarithme de la fréquence. Ce type de représentation, étant moins précis pour la visualisation des phénomènes permet, toutefois, de connaître l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence (figure II.12).



**Figure II.11 :** Représentation de Nyquist d'un diagramme d'impédance électrochimique.

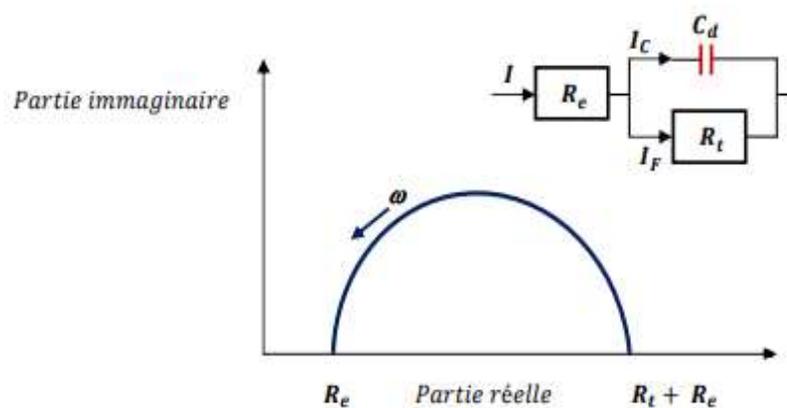


**Figure II.12** : Représentation de Bode d'un diagramme d'impédance électrochimique.

La plupart des modèles qui définissent l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_C$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système :

$$I = I_F + I_C \quad (\text{II.13})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas des perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et peut être modélisée par un circuit électrique équivalent dit Randles comme montré sur la figure II.13 [19, 20].



**Figure II.13** : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et le circuit électrique équivalent.

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité double couche notée  $C_{dl}$ ).

La résistance de transfert de charges  $R_{tc}$  est quant à elle traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que celle du transfert électronique La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la relation :

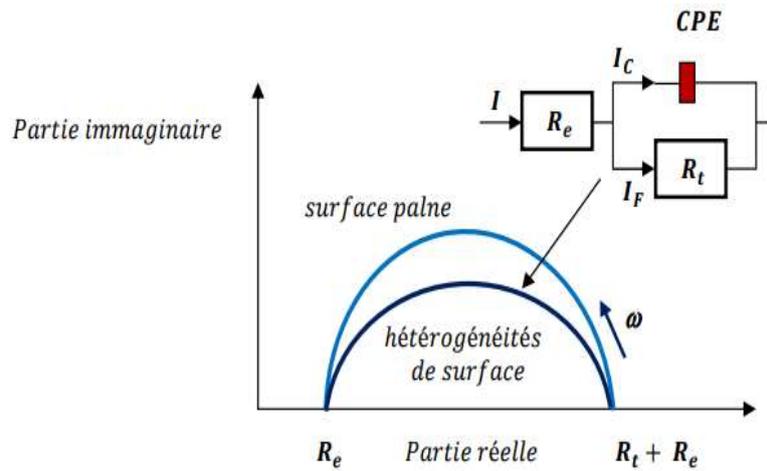
$$C_{dl} = \frac{1}{R_{tc} 2 \pi f} \quad (\text{II.14})$$

Avec  $f$  représente la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de  $R_{tc}$  conjointement à une diminution de  $C_{dl}$ .

### b) Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode (figure II.14). Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati [21].

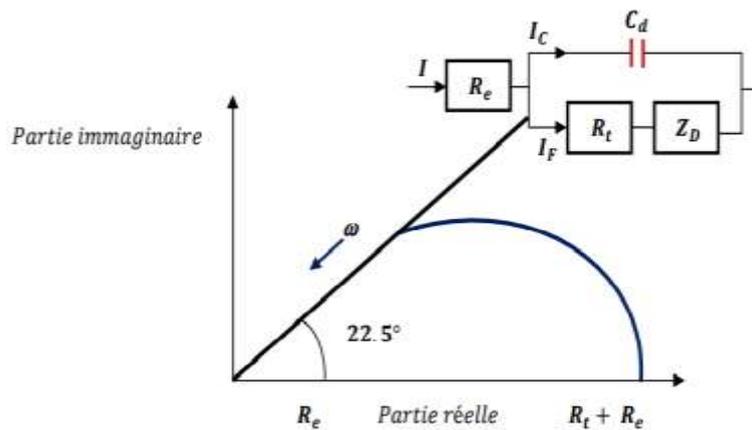
La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur de  $n$ . Si  $n$  est proche de  $0$ , la CPE représente une résistance, si elle est proche de  $1$ , le comportement est celle d'une inductance et enfin pour  $n = 0.5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [22, 23].



**Figure II.14 :** Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

c) **Electrode poreuse**

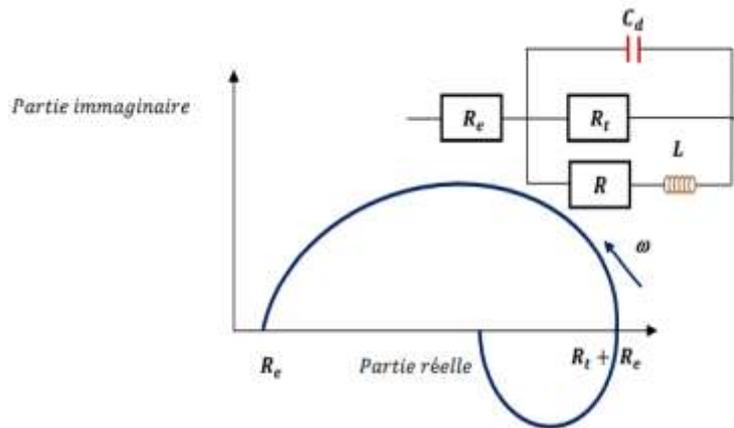
Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant (figure II.15). Dans ce cas, le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences qui forme un angle de  $22,5^\circ$  avec l'axe des abscisses [24].



**Figure II.15 :** Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

### d) Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode (figure II.16). Celle-ci se manifeste, sur le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive [25]. Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles [26].



**Figure II.16:** Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive, présente en basses fréquences, signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

Dans notre étude, les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après un temps d'immersion de 45 min au potentiel de corrosion avec une faible amplitude (10 mV) dans une gamme de fréquence allant de 10 mHz à 100 KHz. Pour tracer les diagrammes d'impédance, le montage à trois électrodes utilisées 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. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA):

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état ( $E_0$ ) peut absorber des photons d'énergie  $h\nu$ , et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à

analyser. Une population d'atomes est générée dans un atomiseur (four ou flamme) (figure II.17). Cette population est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde  $\lambda_0$  et d'intensité ( $I_0$ ). Lors du passage de ce rayonnement à travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental ( $E_0$ ) peuvent absorber de la lumière de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à  $I$  et la longueur d'onde n'a pas changé. Les atomes qui sont passés à l'état excité  $E_1$  vont très rapidement revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celui qui a été absorbé et, par conséquent, à la même longueur d'onde  $\lambda_0$ .

**Loi de Beer-Lambert :** L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière. On définit l'absorbance  $A(\lambda_0)$  par :

$$A(\lambda_0) = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.15})$$

Avec :  $I_0$  : Intensité de rayonnement initiale de la source lumineuse.  $I$  : Intensité de rayonnement transmis à travers d'une solution de concentration  $C$  (mol/l).

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, l'absorbance  $A(\lambda_0)$  est proportionnelle à la longueur de la cuve  $L$  et à la concentration  $C$  de la substance absorbante, ce que traduit la loi de Beer Lambert :

$$A(\lambda_0) = \varepsilon.L.C \quad (\text{II.16})$$

$\varepsilon$  : est le coefficient d'absorption de la substance considérée [27].



**Figure II.17 :** Spectrophotomètre d'absorption atomique Thermo Scientific de type ICE 3500.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Naoun, Influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, thèse doctorat, université Hadj Lakhdar de Batna, (2014).
- [2] N. Hakimi, Elaboration et caractérisation d'un matériau d'électrode composite : Polymère complexant- cobalt, Application en électrocatalyse, thèse magister, université Ferhat Abbas Setif, (2009).
- [3] N. Sait, N. Aliouane, L. Toukal, H. Hammache, M. Al-Noaïmi, Synthesis of ethylene bis [(2-hydroxy-5,1,3-phenylene) bis methylene] tetraphosphonic acid and their anticorrosive effect on carbon steel in 3% NaCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, pp 326, (2021).
- [4] B. Tan, Investigation of to inhibition effect of monte lukast sodium on the copper corrosion in 0,5mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Molecular Liquids*, pp 902-910, (2017).
- [5] S. Athmani, Etude des couches minces a nase de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, thèse magister, Université Mohamed-Chérif Souk-Ahras, (2013).
- [6] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2004).
- [7] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion Des Metaux Et Alliages, Hermès Science, Paris : Lavoisier, (2002).
- [8] C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nano structurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [9] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochim. Acta.* 51, pp1076–1084, (2005).
- [10] P.S. David, Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2006).
- [11] E. Luminita, Comportement à la corrosion des alliages D'Aluminium, thèse Doctorat, Institut national des sciences appliquées, (2005).
- [12] N. Arbaoui, Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien, mémoire de Magister, université de Ouargla, pp 40-42, (2004).

- [13] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, (1993).
- [14] S. Saker, Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate, thèse magister, Université Bejaia, (2010).
- [15] M. Henriquez Gonzalez, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub>, thèse doctorat, université Toulouse, (2011).
- [16] R. Aidoud, Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira, thèse doctorat université Ferhat Abbas Setif-1, (2017).
- [17] M. Lebreni, Synthèse et étude physicochimique de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, thèse de Doctorat de l'université des sciences et Technologies de Lille (2005).
- [18] L. Laronto-Ronjas, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et composition de la surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thèse de Doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI (2007).
- [19] Y. Surme, A. A. Gurten, E. Bayol, E. Ersoy, Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 485, (1-2), pp. 98-103, (2009).
- [20] K. Rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouverts de platine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université Ibn Tofail (Maroc), (2005).
- [21] C.A Brebbia, R.A. Adey, Electrochemical Process Simulation III, WITpress, Great Britain, (2009).
- [22] Robert G. Kelly, John R. Scully; David W. Shoesmith; Rudolph G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, USA, (2003).
- [23] J. MULLER, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, thèse de doctorat, Université Paris Est – Créteil, France, (2010).
- [24] L. M. Gassa, J. R. Vilche, M. Ebert, K. Juttner, W. J. Lorenz, Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.20, pp. 677-685, (1990).

- [25] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing  $\text{Cl}^-$ , *Electrochimica Acta*, Vol.53, pp 4528-4536, (2008).
- [26] P. Li , T.C. Tan, J.Y. Lee, Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, *Corrosion Science*, Vol.38, pp1935-1955, (1996).
- [27] G. Burgot, JL. Burgot. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications. 3ème éd. Paris : TEC et DOC Editions, (2011).

*Chapitre III*  
*Résultats et*  
*interprétations*

### CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Dans ce chapitre, nous avons exploité l'action inhibitrice d'une nouvelle molécule dérivée de phosphonate contre la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 0,5M) en présence et en absence de différentes concentrations en inhibiteur et à températures ambiante 25°C. Pour cela, nous avons utilisé les méthodes électrochimiques usuelles de l'étude du phénomène de corrosion tels que la méthode de l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité – potentiel, la mesure de perte de masse (la gravimétrie) et des diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) de type Nyquist et Bode. Puis nous avons aussi tracé les isothermes d'adsorption afin de calculer certains paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) caractérisant notre système.

#### III.1. Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl

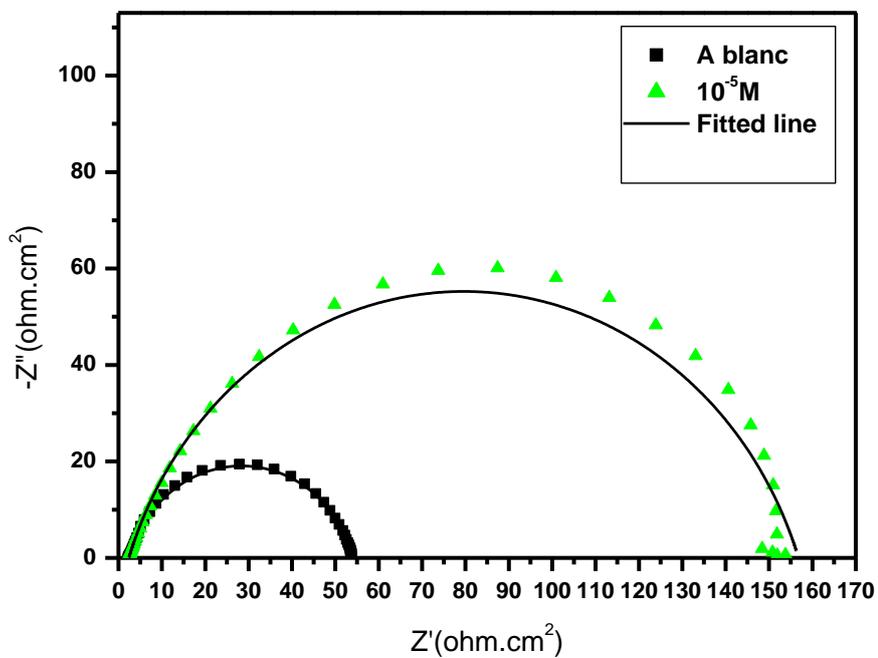
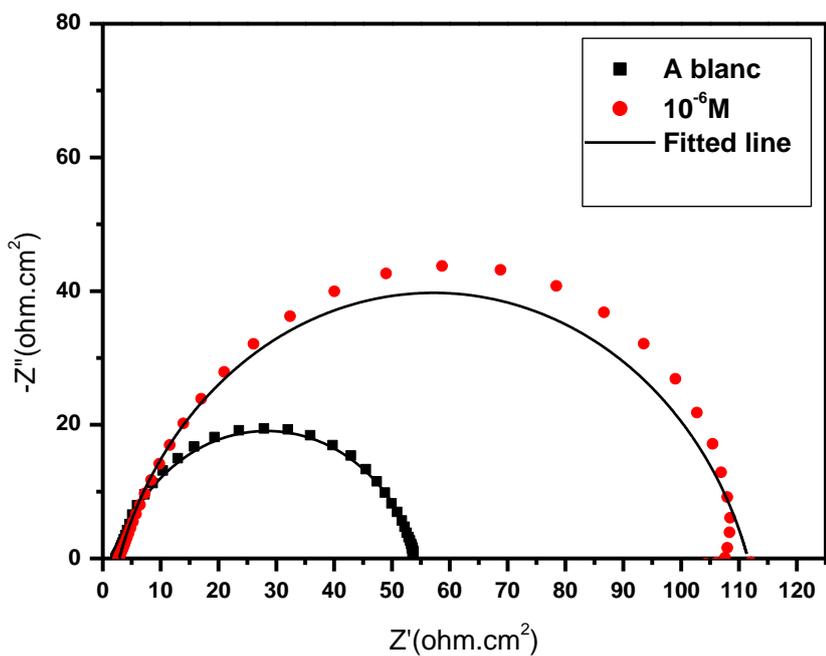
##### III.1.1. Etude par voie électrochimique

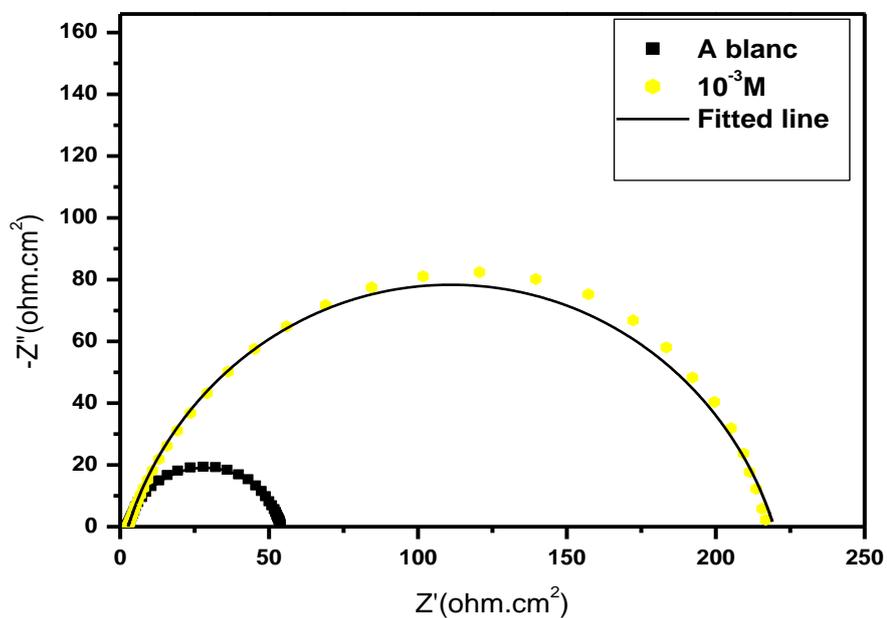
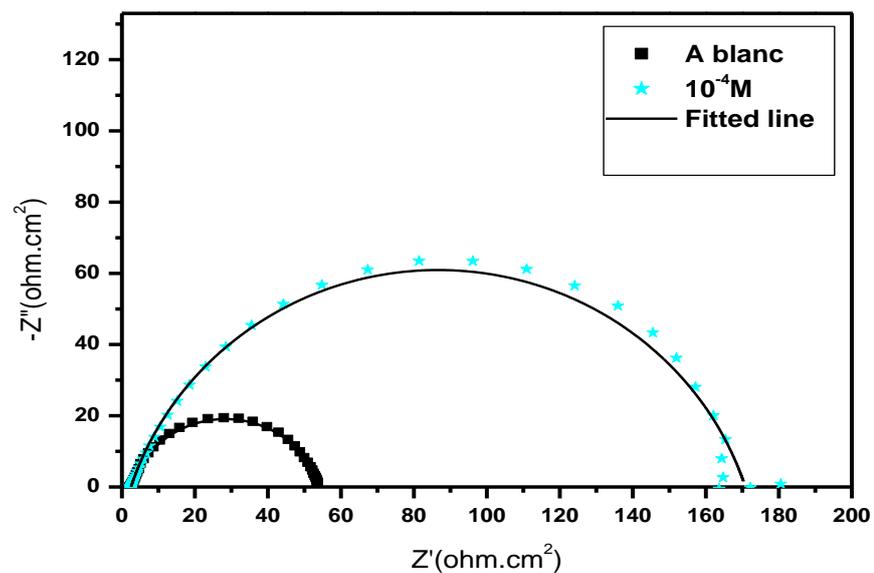
##### III.1.1.1. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode très puissante pour fournir des détails complexes sur le mécanisme du processus de corrosion [1].

Les mesures d'impédances électrochimiques sont réalisées en milieu acide aéré (0,5M HCl) à température ambiante sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur, avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 10mHz à 100 kHz.

La figure III.1 présente les diagrammes d'impédances électrochimiques dans le plan Nyquist, tracés après 45 minute d'immersion de l'acier dans le milieu d'étude en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur de dérivée de phosphonate.



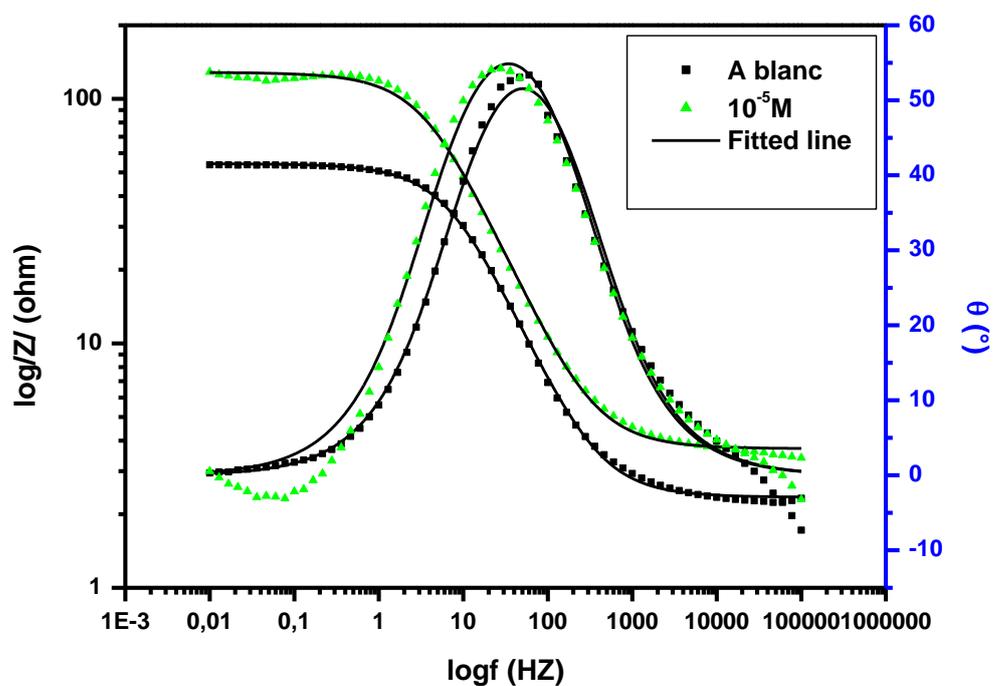
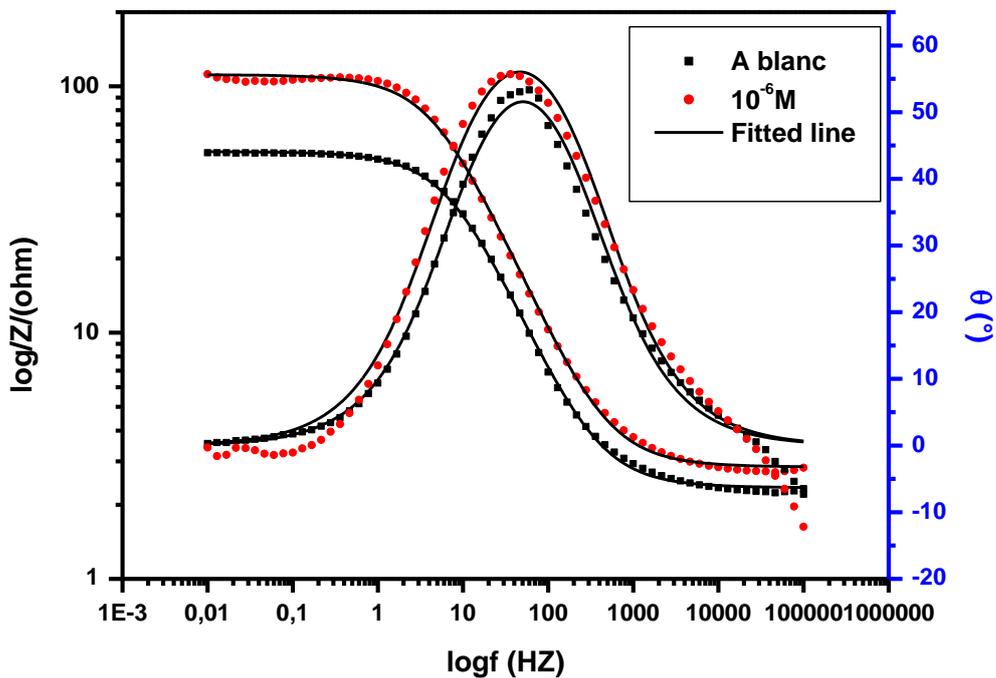


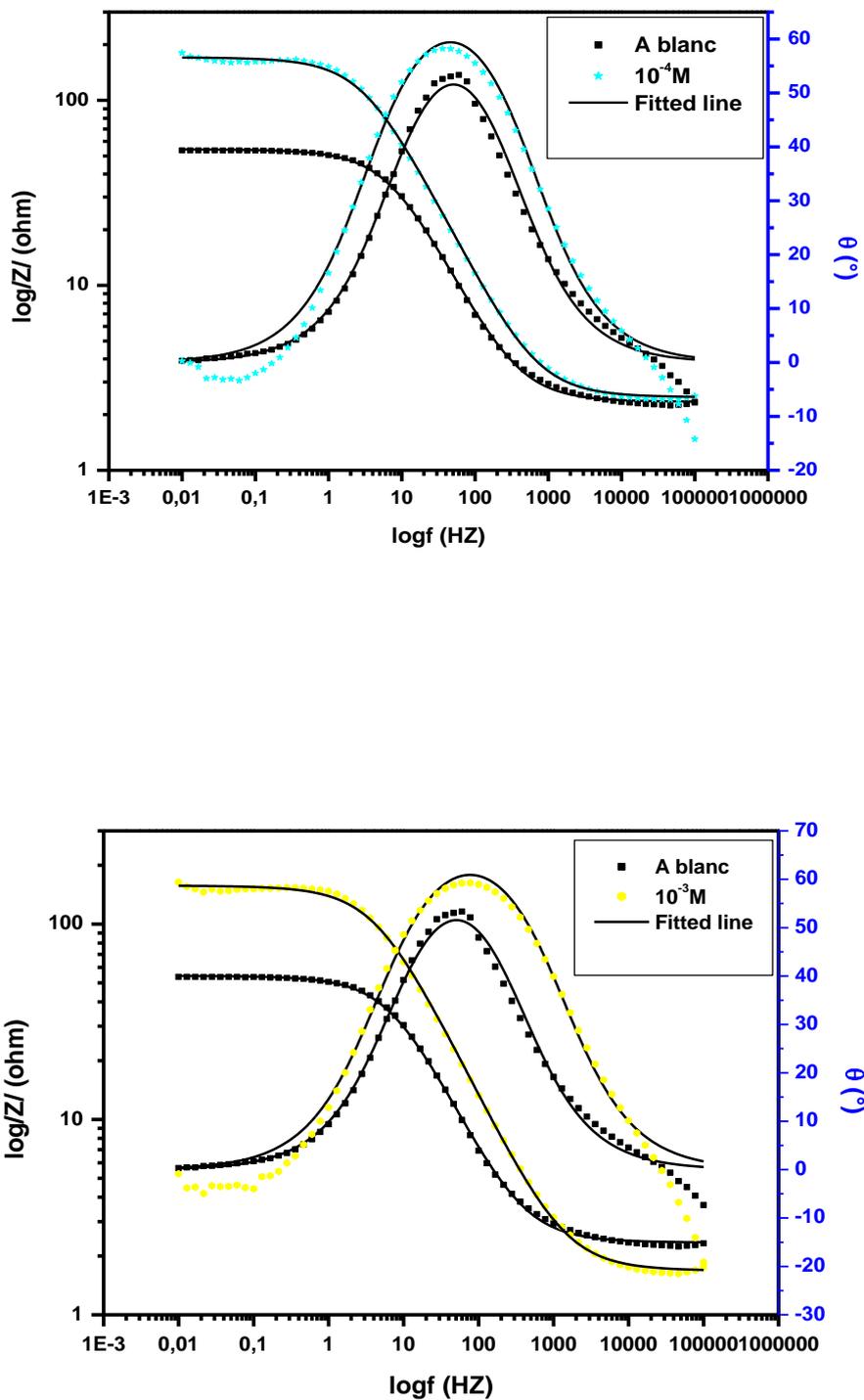
**Figure III.1:** Représentation dans le plan de Nyquist de l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur à température ambiante.

D'après la figure III.1, nous remarquons pour tous les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenus, soit en absence ou en présence de l'inhibiteur la présence d'une seule boucle capacitive, qui n'est pas un demi-cercle parfait, ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de corrosion. Cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale et à l'hétérogénéité de la surface qui résulte la rugosité, les impuretés, l'action d'adsorption des molécules inhibitrice sur la surface d'acier [2].

Le diamètre des demi-cercles capacitifs augmente avec la concentration croissante en inhibiteur. Ceci peut être associé à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par l'inhibiteur, ce qui suggère que la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [3]. La résistance de transfert de charge continue d'augmenter avec l'accroissement des concentrations de l'inhibiteur jusqu'à ce que la valeur maximale soit atteinte avec la concentration de  $10^{-3}$  M qui s'avère une concentration optimale dans cette étude.

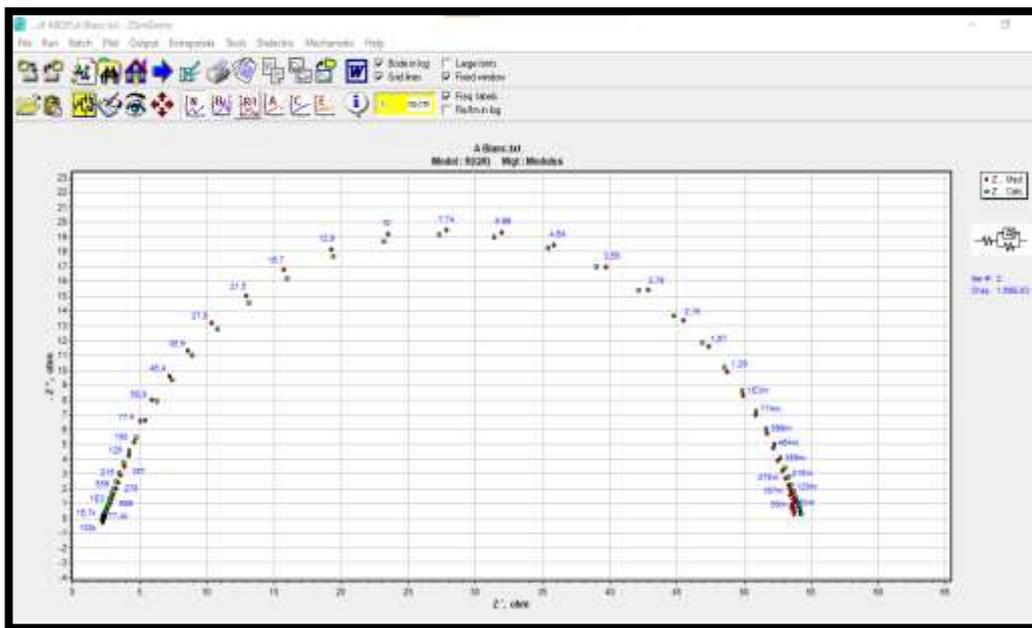
La figure III.2 présente les diagrammes d'impédances électrochimiques dans le plan de Bode, tracés dans les mêmes conditions expérimentales. La valeur du module d'impédance  $|Z|$  augmente significativement lorsque la concentration en inhibiteur augmente cela peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale[4]. Les courbes de l'angle de phase en fonction de la fréquence présentent une seule constante de temps pour toutes les concentrations en inhibiteur. Elles deviennent plus hautes et plus larges, en particulier dans la région des basses fréquences ceci indique une bonne inhibition [5].





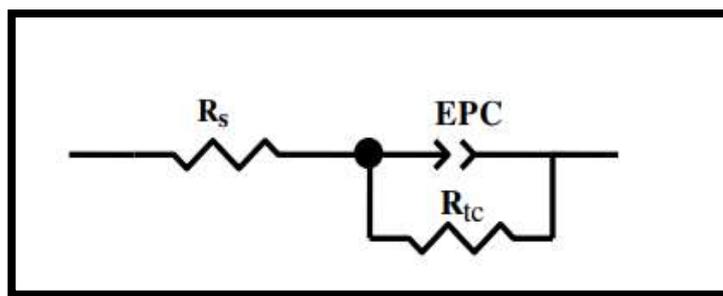
**Figure III.2 :** Représentation des courbes de Bode de l’acier dans HCl 0,5M à différentes concentrations d’inhibiteur.

A l'aide de logiciel *ZsimpWin*, nous avons analysé les spectres d'impédance présentés précédemment pour déterminer le circuit équivalent qui donne les diagrammes de Nyquist et Bode théoriques les plus proches (près de 1%) des diagrammes expérimentaux. La figure III.3 montre une bonne corrélation entre les données d'impédance expérimentales et simulées, ce qui confirme la validité du circuit équivalent proposé pour modéliser adéquatement l'interface acier/solution.



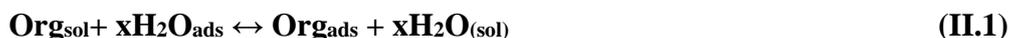
**Figure III.3 :** Modèle de modélisation d'un spectre d'impédance obtenu après 45min d'immersion dans le milieu corrosif en absence d'inhibiteur par logiciel *ZsimpWin*.

Le circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface métal/électrolyte dans notre cas est constitué d'une résistance  $R_{tc}$  due au transfert de charge en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution ( $R_s$ ) (figure III.4).



**Figure III.4 :** Circuit équivalent utilisé pour adapter les données expérimentales d'impédance en absence et en présence d'inhibiteur dans 0.5M HCl.

A l'aide du logiciel ZSimpWin, Les valeurs de  $R_s$ ,  $R_{tc}$ , CPE,  $n$ ,  $\chi^2$  et EI(%) données dans le tableau III.1 sont déterminées par ajustement des spectres d'impédances, expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le circuit électrique équivalent de la figure III.4. On remarque que les valeurs de la résistance de transfert de charge croissent après l'ajout de l'inhibiteur par conséquent la capacité de la double couche décroît, cette diminution due à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, résultant de l'adsorption de la molécule organique suite au remplacement des molécules d'eau par les molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier selon la réaction suivante:



Où  $\text{Org}_{\text{sol}}$  et  $\text{Org}_{\text{ads}}$  sont les espèces organiques dans la solution et adsorbées sur la surface métallique respectivement,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  est la molécule d'eau adsorbée sur la surface métallique et  $x$  est le rapport, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau remplacées par un inhibiteur organique [6].

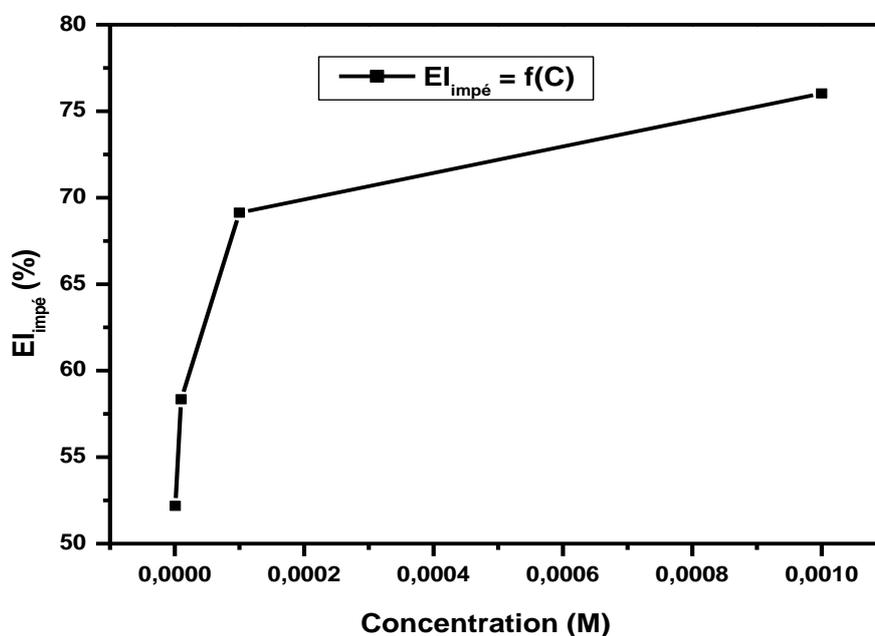
La valeur de  $n$  ne change pas même après l'ajout de l'inhibiteur ceci indique que le mécanisme de la dissolution de l'acier est contrôlé par transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur [5].

Pour mieux voir l'effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl nous avons tracé EI (%) = f(C) (Fig. III.5). Le graphe confirme que cette molécule possède un pouvoir inhibiteur plus important à des concentrations plus élevées, Cela est due certainement à l'augmentation de la surface recouverte par la molécule inhibitrice

**Tableau III.1:** Paramètres électrochimiques obtenus par les diagrammes d'impédance de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de composé inhibiteur.

T (K)	Conc (M)	R <sub>s</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE (μF.cm <sup>2</sup> )	n	χ <sup>2</sup> (10 <sup>-3</sup> )	EI (%)	Θ (°)
298	Blanc	2,345	51,98	874,3	0,8	1,68	-	-
	10 <sup>-6</sup>	2,845	108,7	624,8	0,8	4,56	<b>52,18</b>	0,5218
	10 <sup>-5</sup>	3,705	124,8	593,34	0,79	5,57	<b>58,34</b>	0,5834
	10 <sup>-4</sup>	2,483	168,4	529,9	0,8	5,42	<b>69,13</b>	0,6913
	10 <sup>-3</sup>	2,633	216,9	216,9	0,8	5,28	<b>76,03</b>	0,7603

**Rs:** Résistance de l'électrolyte, **Rtc:** Résistance de transfert de charge, **CPE:** Elément de phase constante, **n:** Paramètre d'écart, **χ<sup>2</sup>:** L'erreur, **EI(%):** Efficacité inhibitrice.



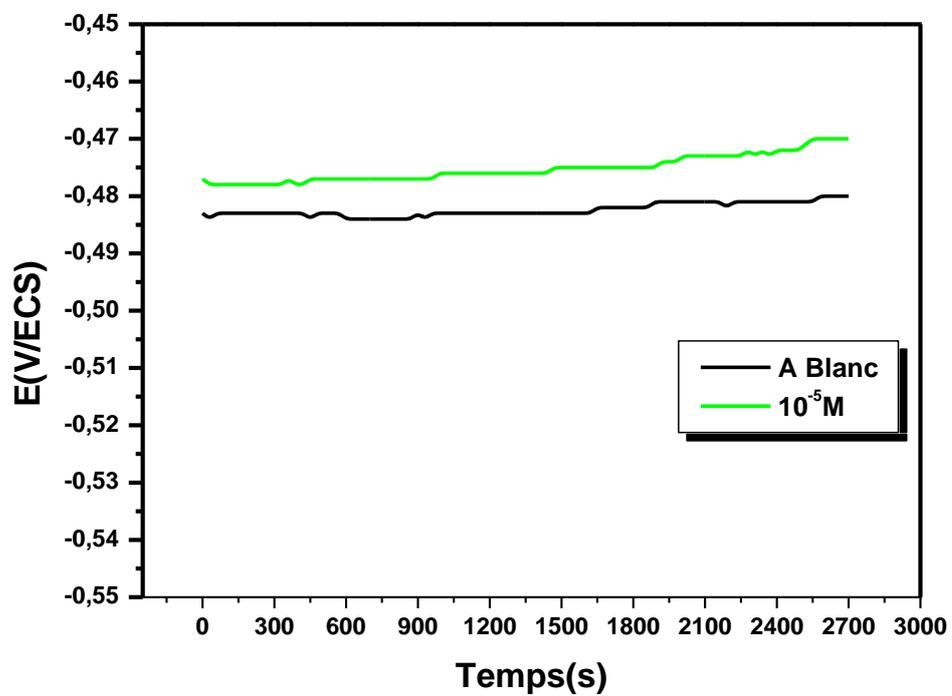
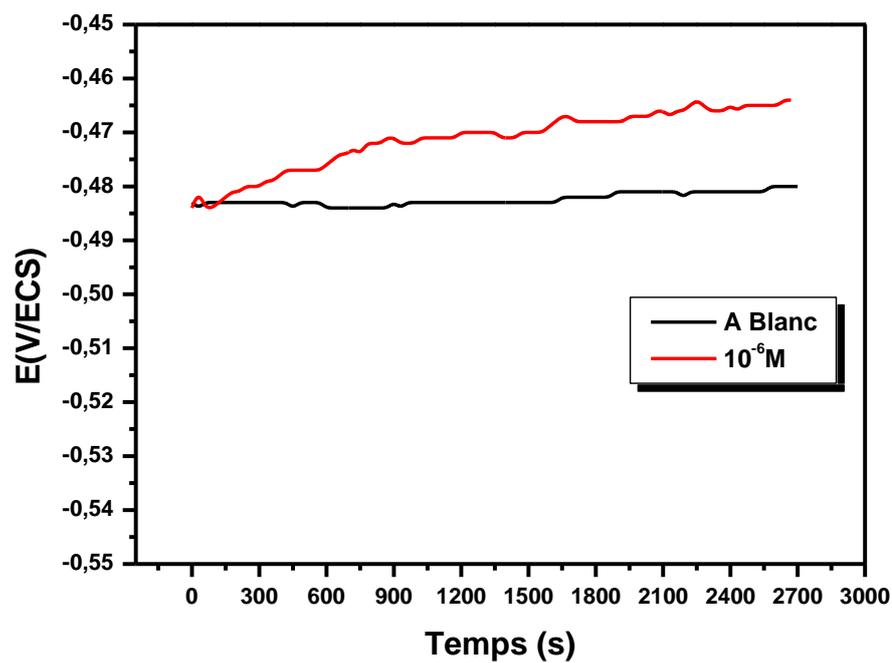
**Figure III.5:** Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de l'inhibiteur, déterminée par impédance en milieu 0,5M HCl.

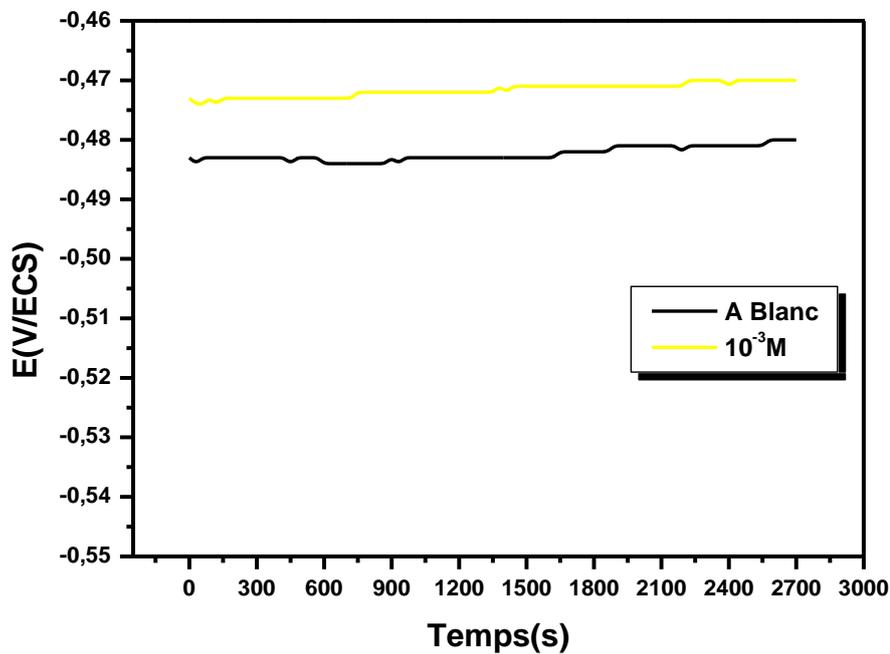
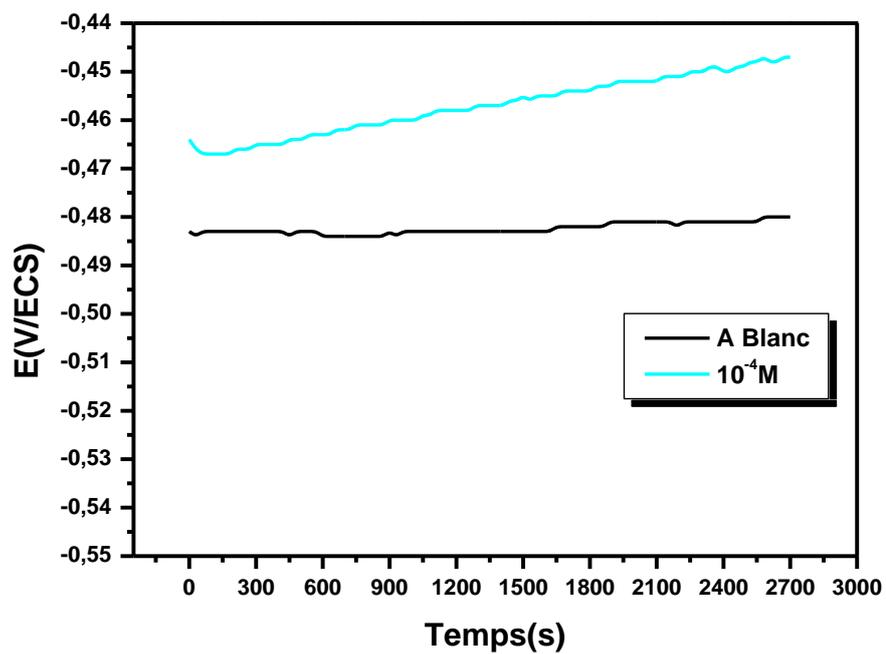
### III.1.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert de corrosion au cours du temps (OCP)

Il est intéressant de suivre en premier lieu l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps. Les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/électrolyte pour cela l'électrode est immergée dans une solution de HCl sans et avec l'ajout de l'inhibiteur, sans agitation, pendant une durée de 45 min. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable indispensable pour le tracé des courbes de polarisation. Cette mesure permet de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire pour que le système atteigne un état stationnaire. La figure III.6 montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur.

D'après la figure, on constate que :

- ✓ En absence de l'inhibiteur, Le potentiel de corrosion évolue vers des valeurs plus positives, signe de la dégradation continue et la dissolution du métal cela 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 [7].
- ✓ Avec l'addition de l'inhibiteur, le potentiel libre évolue vers des valeurs de plus en plus positives. Cette évolution suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface de l'acier, contrairement pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion.

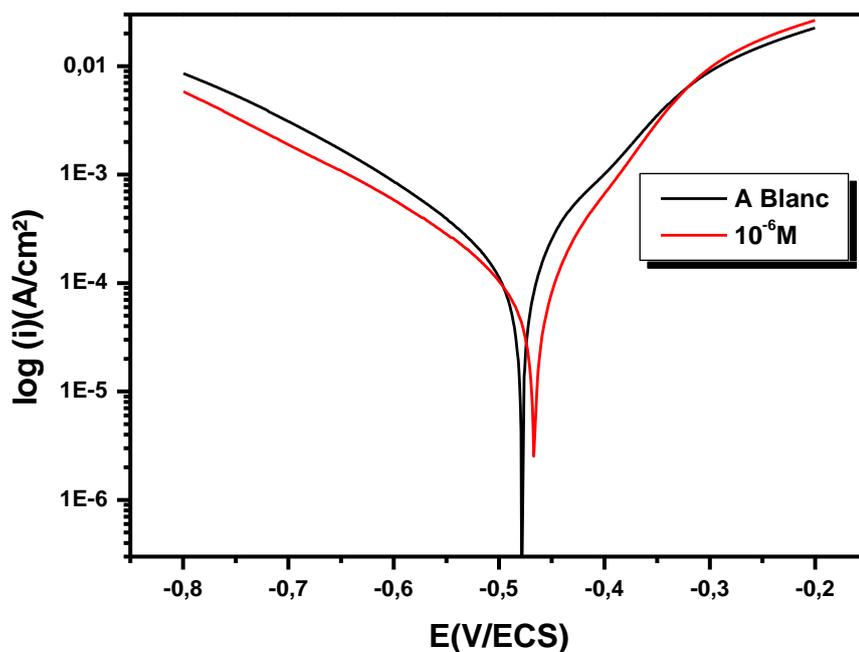


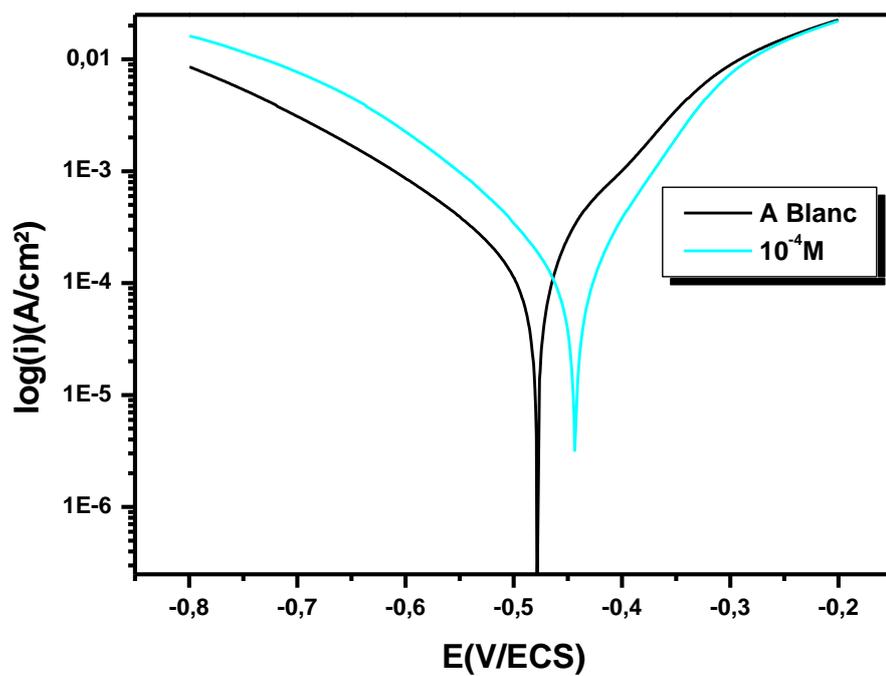
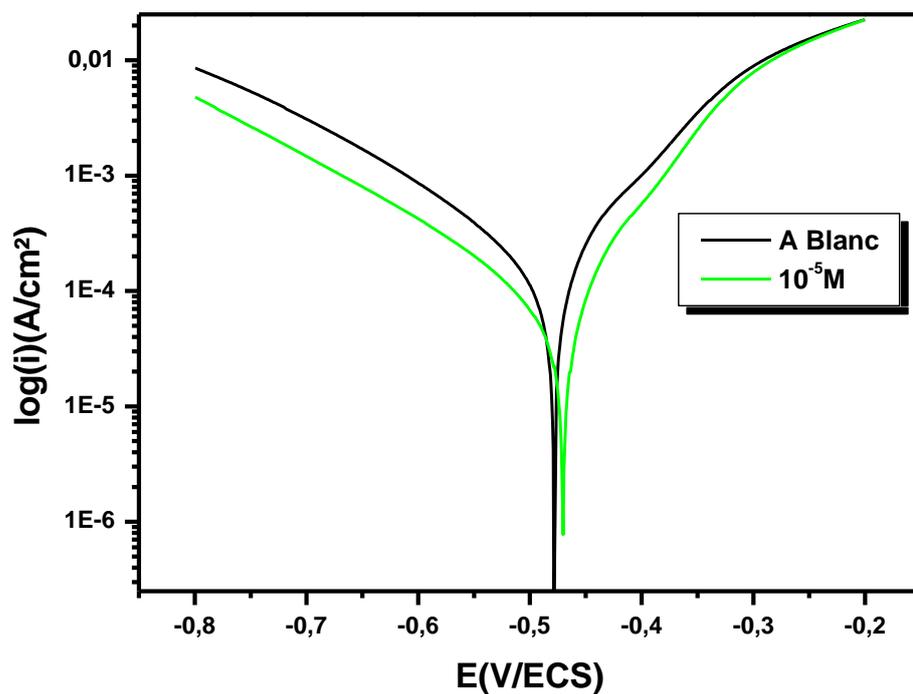


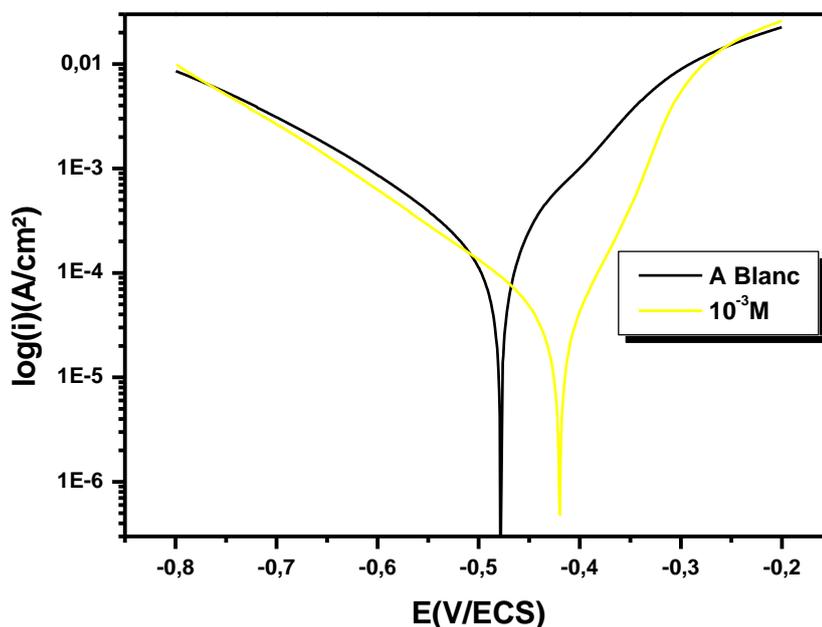
**Figure III.6 :** Évolution du potentiel d'abandon de l'acier dans une solution 0,5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur.

### III.1.1.3. Courbes de polarisations potentiodynamique

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Les courbes de la polarisation (Fig. III.7) de l'acier dans le milieu 0,5 M HCl enregistrés en absence et en présence d'inhibiteur à 25°C après 45 min d'immersion à une vitesse de balayage de 1mV/S sont réalisées 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 (-800mV à -200mV).







**Figure III.7 :** Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

La figure III.7 permet de soulevés certains points importants :

- ✓ Les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. Il conduit à la diminution du courant partiel anodique et cathodique c'est-à-dire la réduction de la dissolution du métal et de dégagement d'hydrogène.
- ✓ Les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure [8].

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), l'efficacité d'inhibition  $EI_{\text{pol}}$  (%) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de composé organique en milieu acide sont rassemblées dans le tableau III.2.

D'après le tableau III.2, nous pouvons conclure que:

- ✓ L'ajout de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de  $E_{\text{corr}}$ . Si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85mV le composé organique peut être désigné comme un inhibiteur de type anodique ou cathodique, mais si  $\Delta E_{\text{corr}} < 85$  mV la nature d'inhibiteur est mixte [9,10]. Dans notre cas le déplacement maximal du potentiel est inférieur à 85mV ce qui indique que notre composé agit comme inhibiteur mixte. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions  $H^+$  [11].
- ✓ La densité de courant  $I_{\text{corr}}$  décroît avec l'addition de l'inhibiteur par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente (Fig. III.8). Cette efficacité est plus marquée pour une concentration de  $10^{-3}M$ , EI est égale à **78,04%**.
- ✓ Les valeurs des pentes de Tafel cathodique et anodique ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) changent significativement avec l'addition de l'inhibiteur ceci indique que la molécule s'adsorbe sur les sites cathodique et anodique [5].
- ✓ Les résultats obtenus par polarisation potentiodynamiques sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de spectroscopie d'impédance.

**Tableau III.2:** Paramètres électrochimiques obtenues par polarisation de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de composé inhibiteur.

T (K)	Conc (M)	$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV/EC)	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	EI <sub>pot</sub> (%)	$\Theta$
<b>298</b>	-	0,123	-477,53	33,75	-59,99	-	-
	$10^{-6}M$	0,0597	-465,09	59,77	-124,25	<b>53,73</b>	0,5373
	$10^{-5}M$	0,0511	-474,71	65,52	-125,28	<b>58,45</b>	0,5845
	$10^{-4}M$	0,0379	-443,88	41,38	-50,05	<b>69,18</b>	0,6918
	$10^{-3}M$	0,0270	-421,73	52,03	-85,69	<b>78,04</b>	0,7804

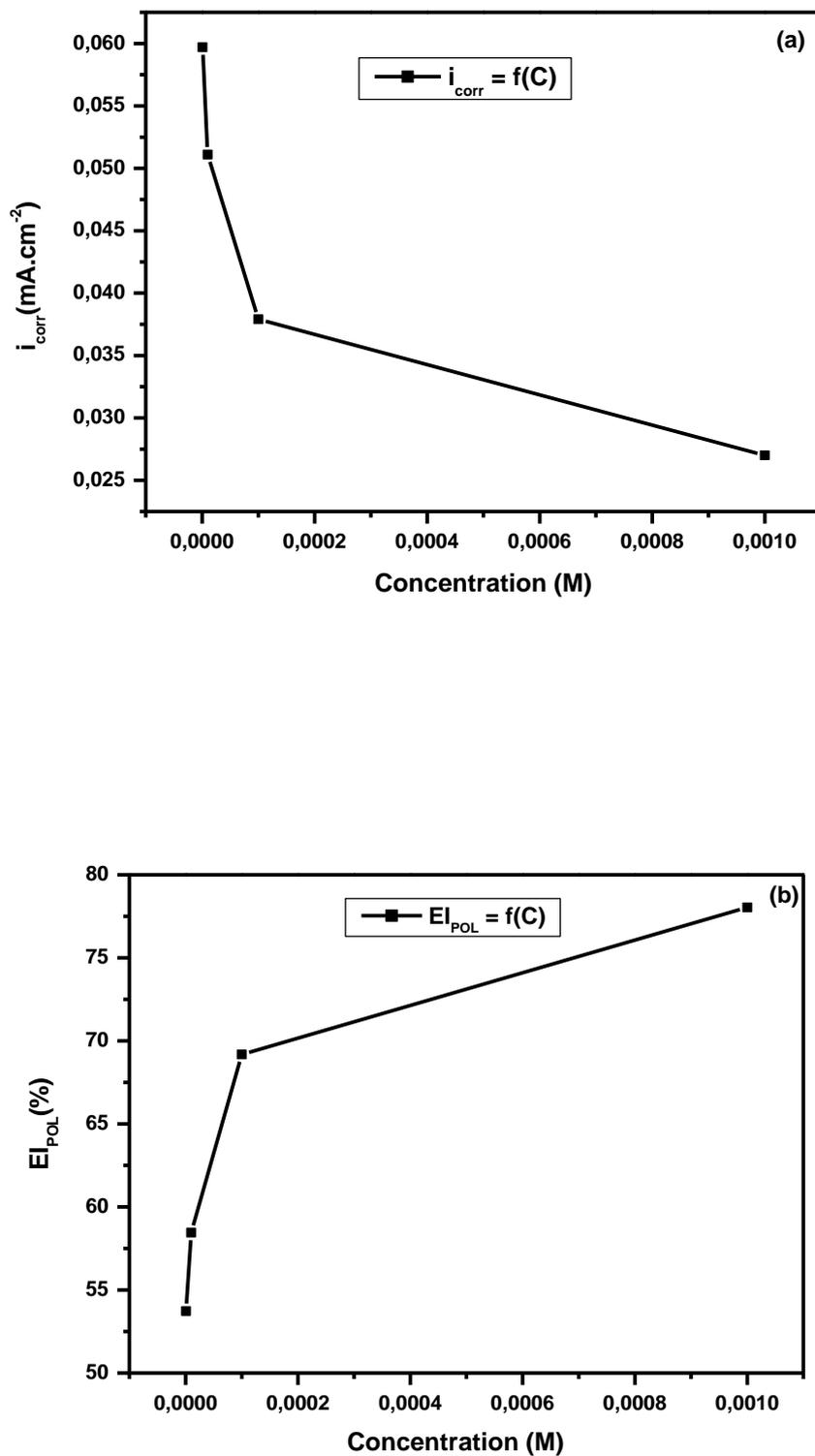
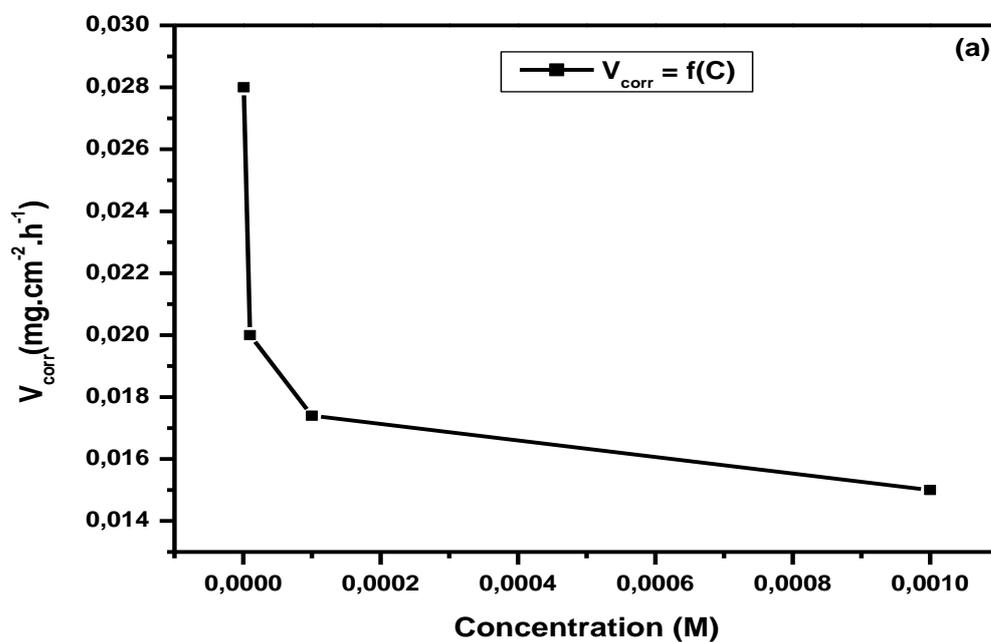
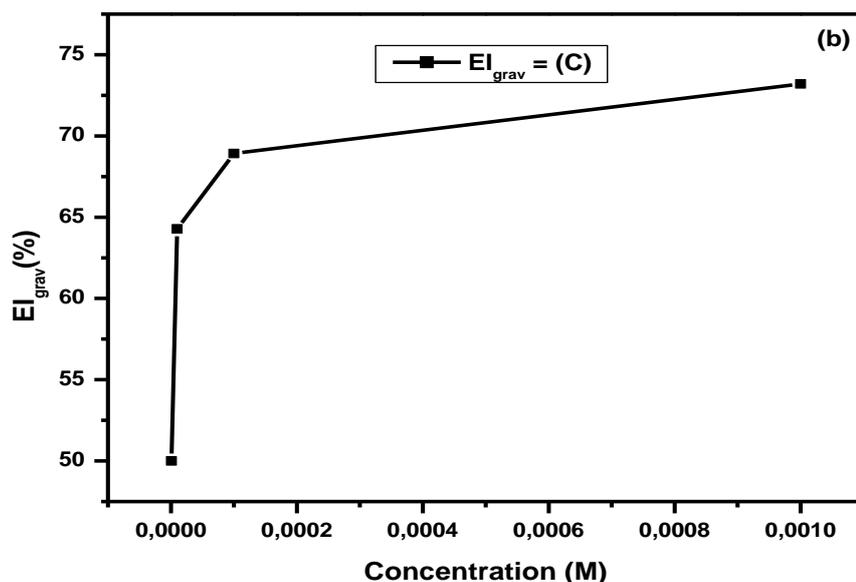


Figure III. 8: Evolution de  $I_{\text{corr}}$  (a) et de  $EI(\%)$  (b) en fonction de la concentration

### III.1.2. Mesure gravimétrique

L'effet de la concentration a été testé encore par la méthode de perte de masse. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice des plaques d'acier après 24h d'immersion dans la solution 0.5M HCl en absence et en présence de différentes concentrations du composé sont regroupées dans le Tableau III.3 et présentés graphiquement par les figures III.9 (a) et (b).





**Figure III.9:** (a) Variation de la vitesse de corrosion de l'acier (b) efficacité inhibitrice dans 0.5M HCl en fonction de la concentration d'inhibiteur.

**Tableau III.3.** Paramètres obtenus par gravimétrie de la corrosion de l'acier sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur.

T (K)	Conc (M)	S (cm <sup>2</sup> )	m <sub>1</sub> (mg)	m <sub>2</sub> (mg)	$\Delta m$ (mg)	V <sub>corr</sub> (mg/cm <sup>2</sup> .h)	EI (%)	$\theta$
298	Blanc	6.58	2100	2091	9	0.056	-	-
	10 <sup>-6</sup>	7.02	2091.2	2086.4	4.8	0.028	50	0.5
	10 <sup>-5</sup>	7.11	1735.6	1732.1	3.5	0.020	64.28	0.6428
	10 <sup>-4</sup>	7.66	2389.6	2386.4	3.2	0.0174	68.92	0.6892
	10 <sup>-3</sup>	6.8	1602.3	1599.7	2.6	0.015	73.21	0.7321

**S** : Surface totale de l'échantillon en cm<sup>2</sup>, **m<sub>1</sub>** et **m<sub>2</sub>** : Les masses de l'échantillon avant et après l'essai en mg,  **$\Delta m$**  : la perte de masse moyenne des échantillons du l'acier en mg, **V<sub>corr</sub>** : Vitesse de corrosion,  **$\theta$**  : Taux de recouvrement.

D'après une lecture attentive du tableau III.3 et la figure III.9, nous remarquons que :

- ✓ La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. Ceci est due à l'adsorption de la molécule sur les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal [12, 13].
- ✓ L'inhibiteur présente un comportement positif sur la protection contre la corrosion de l'acier.

### III.1.3. Méthodes de spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

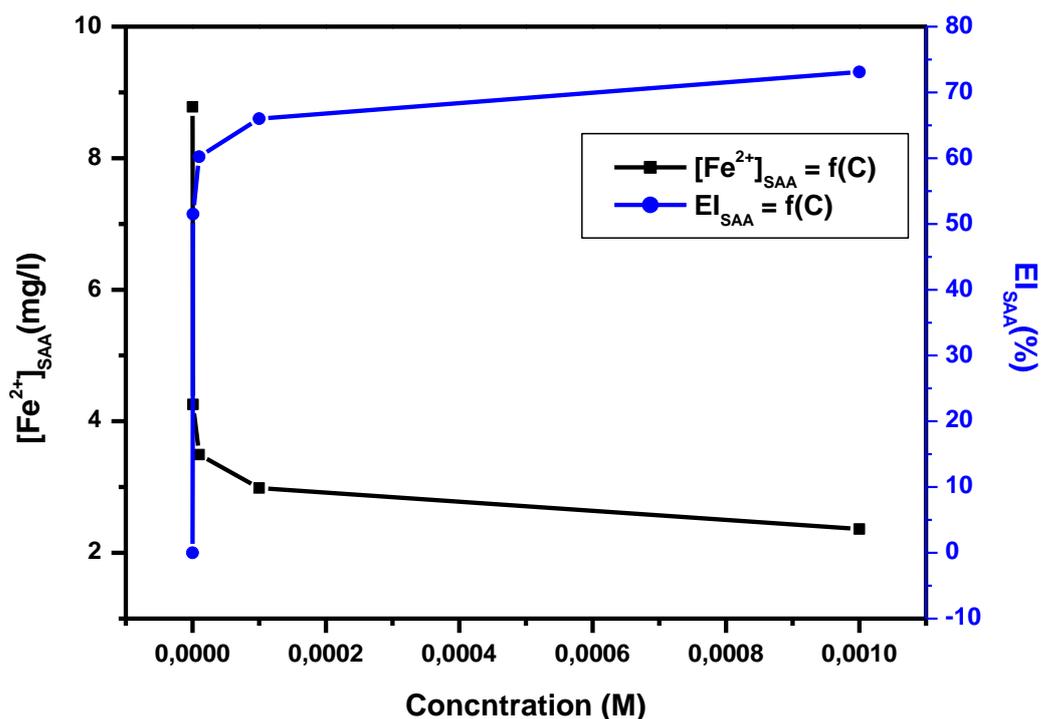
Pour déterminer la concentration d'ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ) de l'acier libérés dans la solution corrosive 0,5M HCl en présence et en l'absence d'inhibiteur après les mesures gravimétriques (24h d'immersion) à la température ambiante 25°C. Nous avons utilisé la méthode spectroscopique d'adsorption atomique (SAA). Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par cette technique ont présenté dans le tableau III.4, celles-ci sont comparées avec celles obtenues par la méthode gravimétrique.

**Tableau III.4:** Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations par la SAA.

<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>Conc</b> <b>(M)</b>	<b>V<sub>corr</sub></b> <b>(mg/cm<sup>2</sup>.h)</b>	<b>EI</b> <b>(%)</b>	<b>[Fe<sup>2+</sup>]<sub>SAA</sub></b> <b>(mg/l)</b>	<b>EI<sub>SAA</sub></b> <b>(%)</b>
	Blanc	0.056	-	8.7812	-
<b>298</b>	10 <sup>-6</sup>	0.028	<b>50</b>	4.2572	<b>51.51</b>
	10 <sup>-5</sup>	0.020	<b>64.28</b>	3.4938	<b>60.21</b>
	10 <sup>-4</sup>	0.0174	<b>68.92</b>	2.9843	<b>66.01</b>
	10 <sup>-3</sup>	0.015	<b>73.21</b>	2.3621	<b>73.10</b>

[Fe<sup>2+</sup>] : La concentration d'ions métallique.

D'après le tableau III.4 et figure III.10, on peut voir que l'ajout des dérivés de phosphonate au milieu corrosif diminue la concentration des ions libérés en solution par rapport à la solution vierge. Ceci est dû à l'adsorption du dérivé de phosphonate sur la surface de l'acier, créant une barrière pour empêcher la dissolution du métal et la formation de produits de corrosion [14,15]. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par les deux méthodes sont pratiquement similaires.

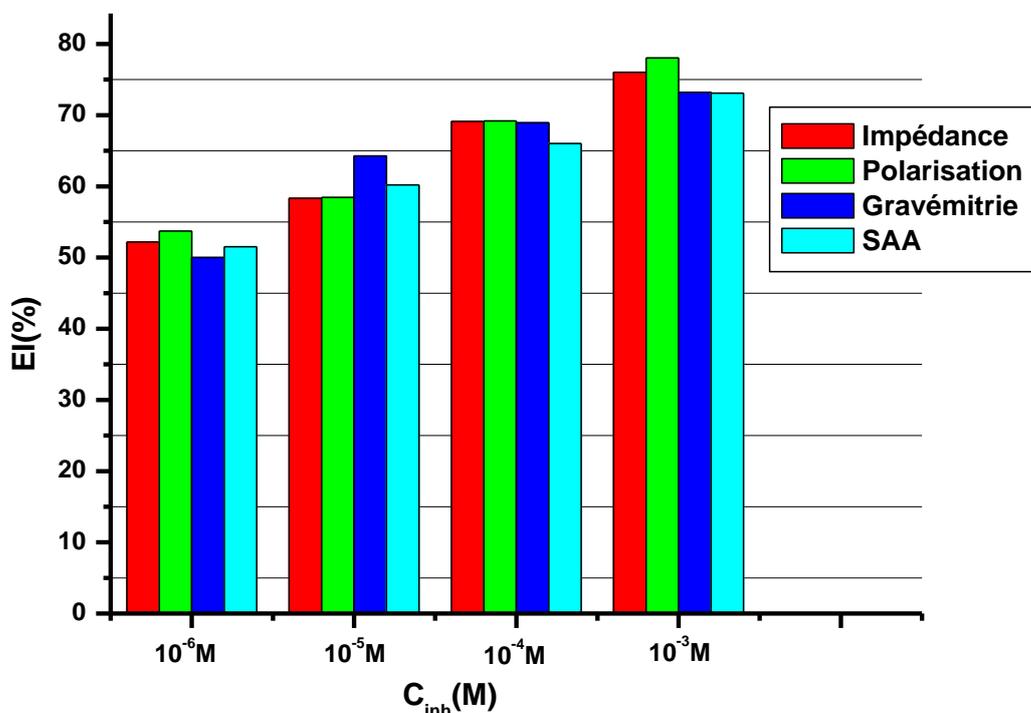


**Figure III.10:** Evolution de l'efficacité inhibitrice obtenue par la SAA et de la concentration en ions métalliques dissous dans la solution agressive en fonction de la concentration en inhibiteur.

### III.2. Etude comparative

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les quatre méthodes, exploitées dans ce travail: la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la SAA, en fonction de la concentration de l'inhibiteur et en milieu 0,5M HCl sont illustrées par les histogrammes de la figure III.11. Selon la fi-

gure, nous constatons que les valeurs déterminées par les quatre méthodes sont en bon accord entre elles.



**Figure III.11:** Histogramme comparatif de l'efficacité obtenu par polarisation, spectroscopie d'impédance et perte de masse en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

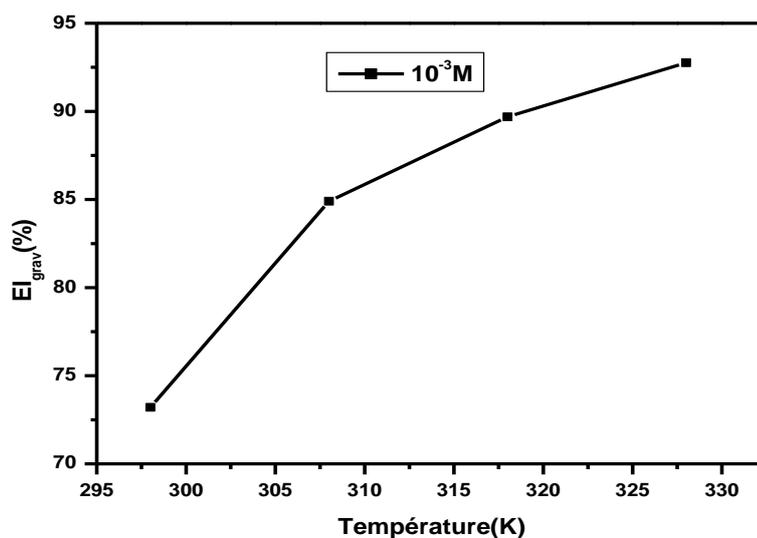
### III.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de la concentration optimale en fonction de température par la méthode gravimétrique

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans 0.5 M HCl, une étude de perte de poids a été réalisée pendant 24 heures d'immersion dans la plage de température de 298-328K en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteur ( $10^{-3}$ M). Les résultats obtenus sont indiqués dans le **tableau III.5** et la **figure III.12**. Il est observé que l'augmentation de température du milieu provoque l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une température de 55°C, cela est due au facteur de température qui est susceptible de

modifier le comportement de l'acier dans le milieu acide et modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [16].

**Tableau III.5.** Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 0.5 M HCl en absence et en présence de la concentration optimale ( $10^{-3}M$ ) à différentes températures.

T (K)	[C] (mol/l)	m1 (mg)	m2 (mg)	$\Delta m$ (mg)	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\theta$	EI <sub>grav</sub> (%)
298	0	2100	2091	9	0.056	-	-
	$10^{-3}$	1602.3	1599.7	2.6	0.015	0.7321	<b>73.21</b>
308	0	2392.4	2366.5	25.9	0.1366	-	-
	$10^{-3}$	2180	2176.2	3.8	0.0206	0.849	<b>84.9</b>
318	0	1868.1	1819.5	48.6	0.233	-	-
	$10^{-3}$	2534.4	2530.2	4.2	0.024	0.8969	<b>89.69</b>
328	0	2189.6	2072.9	116.7	0.677	-	-
	$10^{-3}$	1710.3	1702.5	7.8	0.049	0.9276	<b>92.76</b>

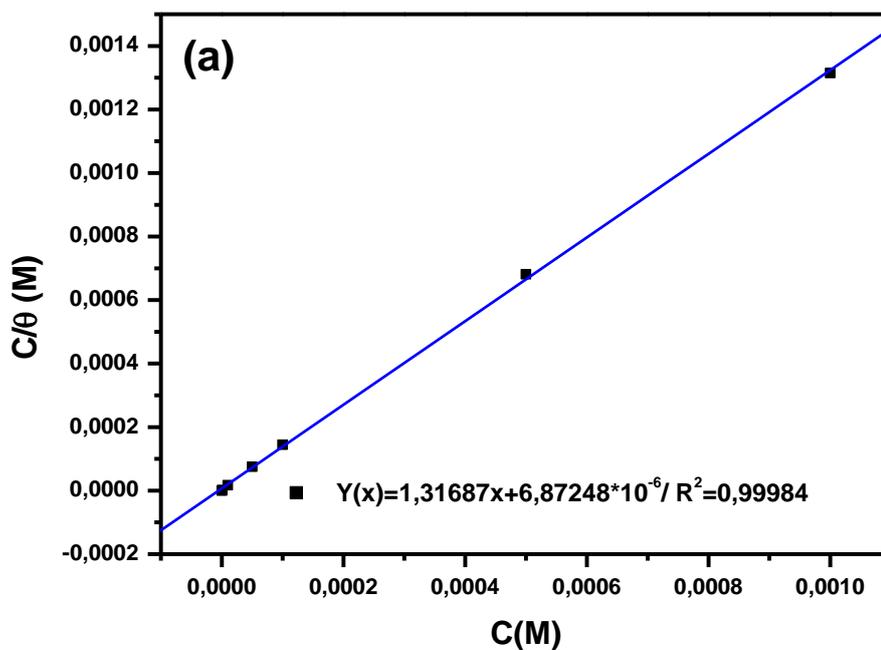


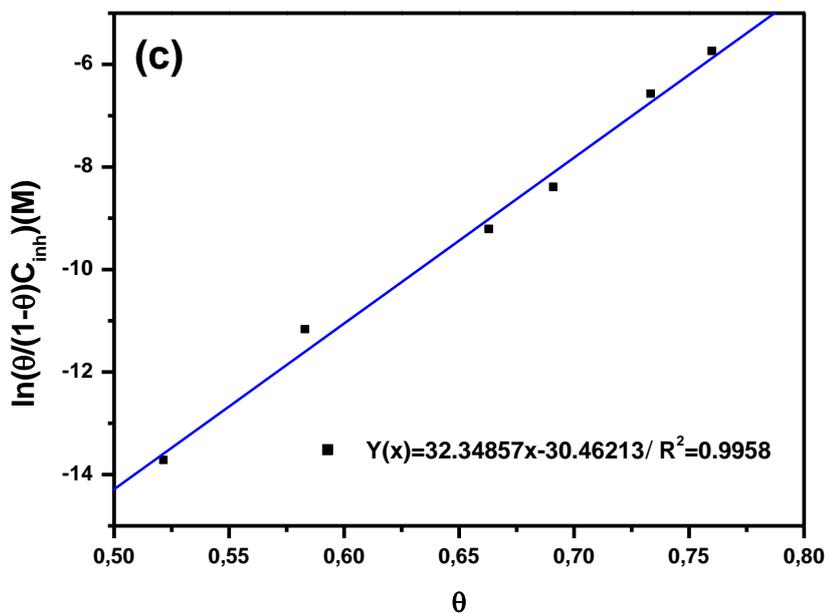
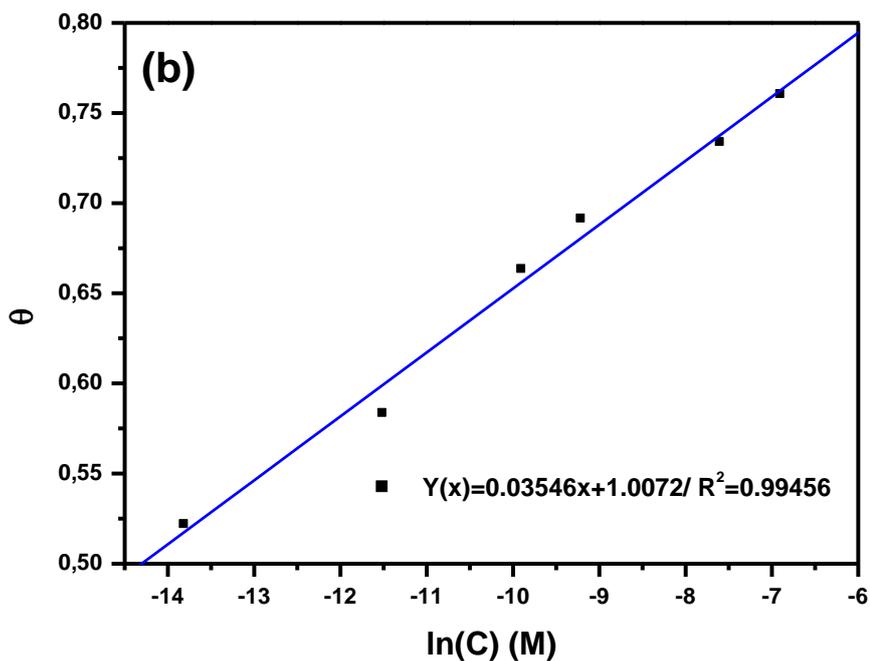
**Figure III.12:** Variation de l'efficacité de la concentration optimale ( $10^{-3}M$ ) avec la température.

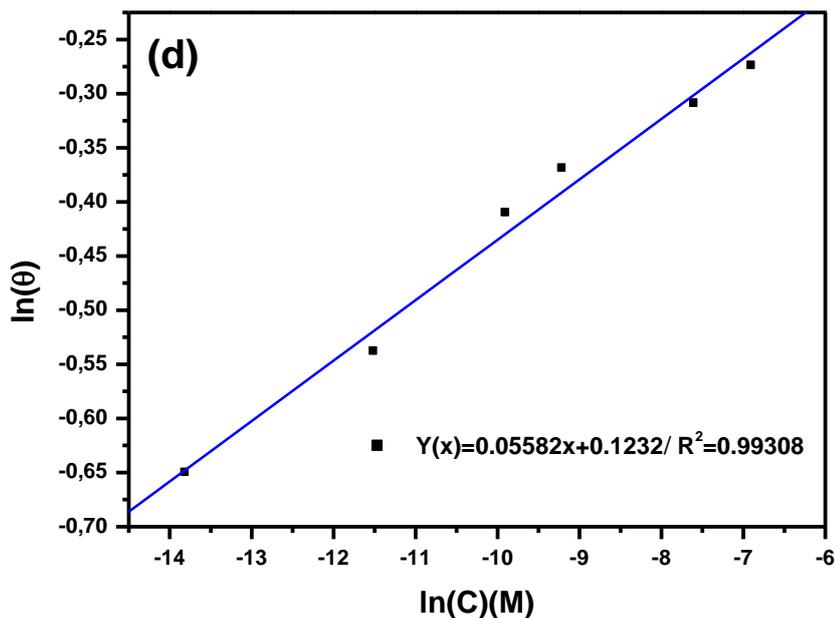
### III.4. Isothermes d'adsorption

L'efficacité de l'inhibiteur dépend généralement de sa capacité d'adsorption sur la surface du métal, par conséquent il est essentiel de caractériser son mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui convient pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement le procédé d'adsorption et donner des informations précises concernant l'interaction entre l'inhibiteur et le surface du métal [17,18].

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, différents types d'isothermes ont été testés à savoir: Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich à température ambiante (Figure III.13) :







**Figure III.13 :** Modèle de l'isotherme d'adsorption : (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Fremkin, (d) Freundlich de l'acier dans 0,5M HCl à différentes concentrations en inhibiteur.

Les valeurs des coefficients de corrélations  $R^2$  et les paramètres d'adsorptions déduites de diverses isothermes d'adsorption de l'inhibiteur étudié dans 0.5 M HCl sont regroupés dans le tableau III.6.

**Tableau III.6:**paramètres d'adsorption obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.

Température (k)	Isotherme de Langmuir		Isotherme de Temkin		Isotherme de Frumkin		Isotherme de Freundlich	
	$R^2$	Pente	$R^2$	Pente	$R^2$	Pente	$R^2$	Pente
<b>298</b>	0,99984	1,311	0,99456	0,035	0,9958	32,348	0,99308	0,055

Pour Langmuir, La courbe ( $C_{inh}/\theta$ ) en fonction de la concentration (figure III.13.(a)), donne une droite avec un coefficient de corrélation linéaire  $R^2$  proche de 1: **(0,99985)** et une valeur de pente aussi voisine de l'unité **(1,311)**. Par contre pour les isothermes de Temkin, Frumkin et Freundlichles valeurs de pentes sont voisines de **0,035; 32,348 et 0,055** respectivement. La déviation de la pente de l'unité montre qu'il ya des interactions intermoléculaires qui cause la répulsion et l'attraction de l'inhibiteur [5].

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier dans 0,5M HCl obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce mode d'adsorption est expliqué par le fait que chaque molécule de l'inhibiteur occupe un seul site actif [19,20].

Les valeurs des constantes d'adsorption  $K_{ads}$  et  $\Delta G_{ads}$  obtenues par extrapolation des droites d'isothermes d'adsorption de Langmuir sont rassemblées dans le tableau III.7

**Tableau III.7:** Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur dans 0,5M HCl à T=25°C

T (K)	$K_{ads}$ ( $10^4 M^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
298	14,5507	-39,404

L'examen des données du tableau III.7 montre que :

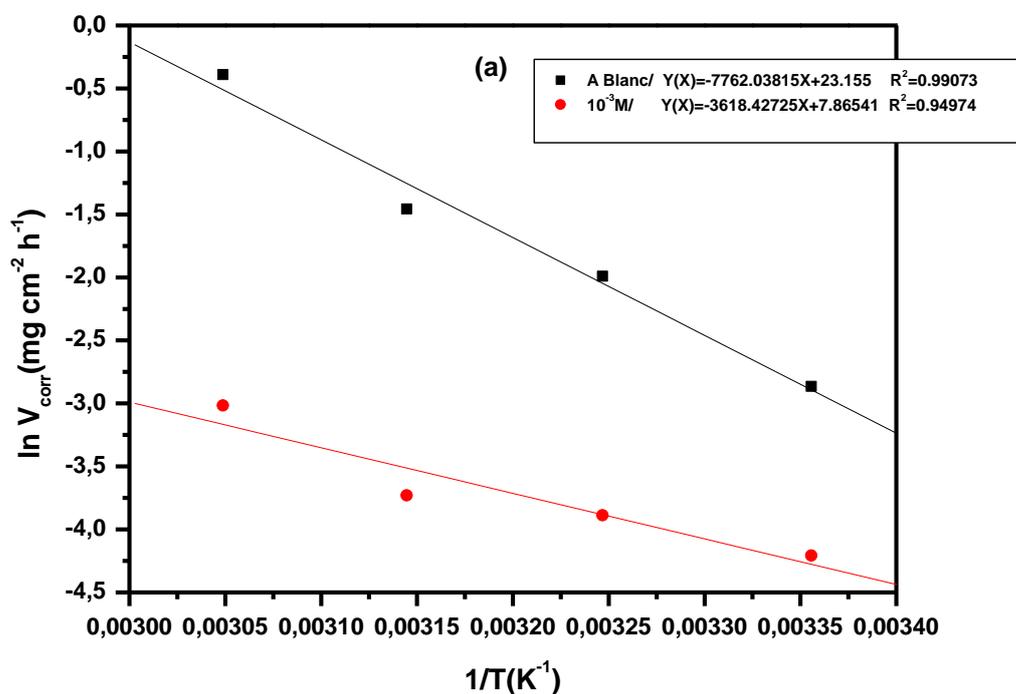
- ✓ La valeur de  $K_{ads}$  déterminée, est très élevée. Ce qui indique une importante réaction entre la double couche électrique et les molécules organique adsorbé sur la surface de l'acier ce qui conduit à une meilleure performance de l'inhibiteur [21].
- ✓ La valeur négative de  $\Delta G_{ads}^\circ$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [5]. Généralement, Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^\circ$  de -40kJ/mol ou moins négatives reflètent l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et la surface chargé de l'acier (physisorption), et les valeurs de  $\Delta G_{ads}^\circ$  de -40kJ/mol ou plus négatives sont associées au partage ou au transfert de charge des molécules inhibitrices vers la surface métallique pour former une liaison de coordination (chimisorption)[22].
- ✓ Dans la présente étude, les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  égale à **-39,404 kJ.mol<sup>-1</sup>**. Ce qui indique que les paires d'électrons non partagés dans les hétéroatomes de l'inhibiteur

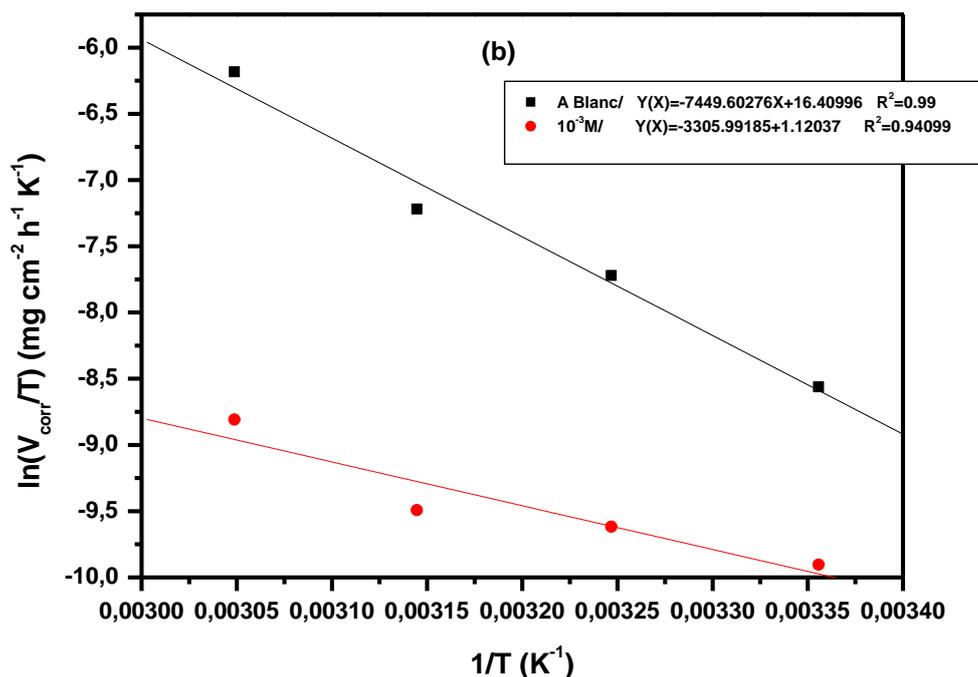
pourraient interagir avec les orbitales de l'atome de fer pour donner un film protecteur chimisorbé.

### III.5. Paramètre d'activation du processus d'inhibiteur

De nombreux auteurs [23,24] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion en milieu acide et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) est une fonction linéaire de  $1/T$ .

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence de concentration optimale de l'inhibiteur. En effet, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) est déterminée en utilisant les valeurs de la vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  obtenues à partir des données gravimétriques.





**Figure III.14 :** Tracés d'Arrhenius de l'acier dans 0.5M HCl sans et avec 10<sup>-3</sup>M en inhibiteur. (a)  $\ln(V_{\text{corr}})$  en fonction de  $1/T$ , (b)  $\ln(V_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1/T$

Le tracé de  $\ln(V_{\text{corr}}) = f(1/T)$  est une droite de pente négative ( $-E_a/R$ ) (Figure III.14(a)). Le tracé de  $\ln(V_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  est une droite (figure III.14(b)) de pente  $-\Delta H_{\text{ads}}^\circ / R$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln(R/Nh) + (\Delta S_{\text{ads}}^\circ / R)$ . Les paramètres thermodynamique  $E_a$ ,  $\Delta H_{\text{ads}}^\circ$  et  $\Delta S_{\text{ads}}^\circ$  de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur sont calculées et présentées dans le tableau III.8.

**Tableau III.8 :** Paramètres thermodynamique de la corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur.

Conc (M)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{ads}}^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{ads}}^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Blanc	64,533	61,935	-61.073
10 <sup>-3</sup>	30,083	27,486	-188.129

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 [25] que les molécules physisorbées se joignent à la partie cathodique et retardent la dissolution du métal en inhibant la réaction cathodique alors que celles chimisorbées protègent les zones anodiques et réduisent la réactivité du métal. Les classements des inhibiteurs reposent sur la comparaison des énergies d'activation obtenue en leurs présence ( $E_a^i$ ) ou non  $E_a$  [25].

- 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 [26], rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. Putilova et coll [27], 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.

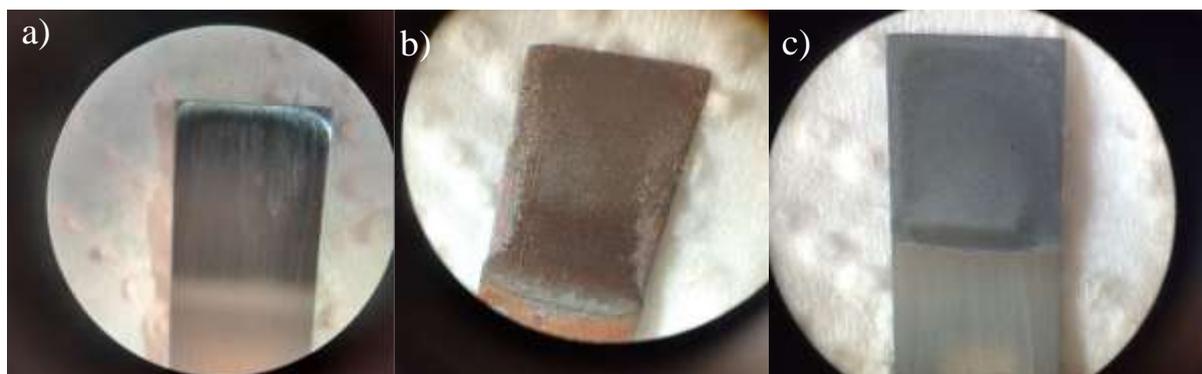
D'après les résultats du tableau III.8, nous constatons que :

- ✓ L'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est inférieure à celle correspondante à 0,5M HCl seul. Cette diminution de l'énergie d'activation correspond à une augmentation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. Par conséquent les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).
- ✓ Les valeurs positives de  $\Delta H_{ads}^\circ$  en absence et en présence de l'inhibiteur reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, la diminution de l'enthalpie  $\Delta H_{ads}^\circ$  avec l'ajout de l'inhibiteur en milieu HCl correspond à une diminution de la dissolution du métal [28].

- ✓ Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ( $\Delta S_{ads}^{\circ}$ ) signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe  $Fe^+$  molécule active sur la surface. [29].

### III. 5. Caractérisation de la surface d'acier par microscope optique

La figure III.15 présente les images par microscope optique prises sur les échantillons d'acier nu et après 45min d'immersion à 25°C dans 0,5 M HCl sans et avec inhibiteur à  $10^{-3}$  M. Ces images montrent clairement qu'en absence de l'inhibiteur la surface est fortement corrodé tandis qu'à sa présence, l'acier est recouvert par un film protecteur (c) qui ralentit le processus de corrosion dans la solution corrosive.



**Figure III.15:** Photographie par microscope optique de l'acier nu (a), sans inhibiteur (b) et avec inhibiteur (c).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.S. Fouda, H.E. Megahed, N. Fouad, N.M. Elbahrawi, Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution by aqueous extract of *Thevetia peruviana*, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, pp 1-13, (2016).
- [2] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y.Chen, *Corros. Sci.* 78,pp 260-268 (2014).
- [3] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys.* 78, pp 800-808 (2003).
- [4] S. Saker, Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphate, thèse magister université de Bejaia, (2010).
- [5] N. Sait N. Aliouane, L. Toukal, H. Hammache, M. Al-Noaimi, Synthesis of ethylene bis [(2-hydroxy-5,1,3-phenylene) bis methylene] tetraphosphonic acid and their anticorrosive effect on carbon steel in 3% NaCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, 326, (2021).
- [6] L. Toukal, S. Keraghel, F. Benghanem, A. Ourari, Electrochemical, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Synthesized Benzimidazole Derivative as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for XC52 Steel in Hydrochloric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13, pp 951 – 974, (2018).
- [7] K.C. Emergul, M. Hayvali, Study on the inhibition of mild steel corrosion by various amino group of organic compounds in different acidic medium. *Corrosion Science*, Vol 48, pp 797-802, (2006).
- [8] H.Hamani, T.Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R. Amina Rikkouh, S.Chafaa, 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, pp 1-59, (2017).
- [9] D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk et al., “weight loss, electrochemical, quantum chemical calculation, and molecular dynamics simulation studies on 2-(benzylthio)-1, 4, 5-triphenyl-1H-imidazole as an inhibitor for carbon steel corrosion in hydrochloric acid,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 40, pp14315-14327, (2013).
- [10] O. Olivares-Xometl, E. Álvarez-Álvarez, N. V. Likhanova et al., “Synthesis and corrosion inhibition mechanism of ammonium-based ionic liquids on API 5L X60 steel in sulfuric acid solution,” *Journal of adhesion science and Technology*, vol. 32, no. 10, pp1092-1113, (2018).

- [11] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corros. Sci.* 42, pp 929-940, (2000).
- [12] S.A. Ali, A.M. El Shareef, R.F. Al-Ghandi, M.T. Saeed, *Corros. Sci.* 2659,47(2005).
- [13] N. Soltani , M. Khayatkashani , *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp 46 – 62, 10 (2015).
- [14] Umoren .S. A, Eduok. U. M, Solomon .M .M, Udo. A .P. Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. *Arabian journal of chemistry*, Vol .9, pp 209-224, (2016).
- [15] Abboud .Y, Hammouti. B, Abourriche .A, Bennamara. A, Hannache .H. 5-Naphthylazo-8-hydroxyquinoline (5NA8HQ) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Research on Chemical Intermediates*, Vol .38, pp 1591-1607, (2012).
- [16] Daoud, Djamel, et al. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion science*79 ,pp 50-58, (2014).
- [17] L.Sail, F.Ghomari, A.Khelidj, A.Bezzar, O.Benali. The effect of phosphate corrosion inhibitor on steel in synthetic concrete solutions, *Advances in materials Research*, Vol 2, pp 155-172, (2013).
- [18] F. Abdelali, W. Boukhedena, S. Lemallem, H.B. Ladouani, H. Allal, Inhibition of Carbon Steel Corrosion in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions by Ethyl 2-Cyano-2-(1,3-dithian-2-ylidene) Acetate, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, pp 41-58 ,(2019).
- [19] S.M.A. HOSSEINI, A. AZIMI, The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea, *Corrosion Science*, Vol. 51, pp 728-732, (2009).
- [20] S. CHENG, S. CHEN, T. LIU, X. CHANG, Y. YIN, Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, vol. 61, pp 3276-3280, (2007).
- [21] D. ÖZKIR, K. KAYAKIRILMAZ, E. BAYOL, A.A. GÜRTEN, F. KANDEMIRLI, The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects, *Corrosion Science*, Vol. 56, pp 143-152, (2012).
- [22] kh. Benbouguerra, Synthèse, caractérisation, mise en évidence de l'efficacité inhibitrice de corrosion et des propriétés biologiques d'une nouvelle série de dérivées  $\alpha$ -

aminophosphonates: Etude expérimentale et théorique, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2018).

[23] G.M. Schmid, H.J. Huang, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, *corrosion science*, 20, pp 1041-1057, (1980).

[24] S. Martinez, I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, *Applied surface science*, 199, pp 83-89, (2002).

[25] N. Sait, Etude physico-Chimique des composés inhibiteurs de la corrosion du cuivre en milieu acide, thèse doctorat, université des Bejaia, (2021).

[26] G.K. Gomma. *Mater. Chem. Phys.*, 52, 1379, (1998).

[27] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metal. Corros. Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, 19, (1960).

[28] 38. ASTM G1-72, *Metal Corrosion, Erosion and Wear*, Annual Book of ASTM Standards West Conshohocken, PA: ASTM, 85 (1987).

[29] Akinbulumo, Olatunde Alaba, Oludare Johnson Odejebi, and Ebenezer Leke Odekanle. "Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by *Euphorbia heterophylla* L. extract in 1.5 M HCl." *Results in Materials* 5 (2020).

# *Conclusion générale*

## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration sur le processus de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl en absence et en présence d'une nouvelle molécule dérivée de phosphonate. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé les méthodes électrochimiques, la méthode gravimétrique et la spectroscopie d'adsorption atomique.

Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- ✓ Les diagrammes de Nyquist ont la même allure quel que soit la concentration. Ils sont constitués d'une boucle capacitive dans la haute fréquence qui est généralement interprétée comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène et irrégulière et une impédance interfaciale dans la basse fréquence.
- ✓ Les courbes de Bode présentent une seule constante de temps pour toutes les concentrations d'inhibiteur, elles deviennent plus hautes et plus larges, en particulier dans la région des basses fréquences qui indique une bonne inhibition.
- ✓ L'étude par polarisation potentiodynamique et l'exploitation des droites de Tafel révèlent que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant. Par conséquent le composé comporte comme un inhibiteur de type mixte.
- ✓ La méthode gravimétrique montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal.
- ✓ La SAA montre que la concentration des ions  $[\text{Fe}^{2+}]$  libérés en solution diminue avec l'ajout de l'inhibiteur par rapport à la solution vierge, ce qui crée une barrière pour empêcher la dissolution du métal.
- ✓ Il y a un bon accord entre les valeurs d'efficacité inhibitrice déterminées par les quatre méthodes: polarisationpotentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique, gravimétrie et la spectroscopie d'adsorption atomique SAA.
- ✓ L'adsorption de l'inhibiteur se fait selon l'isotherme de Langmuir.
- ✓ Les valeurs  $\Delta G_{\text{ads}}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique pour former une liaison de coordination.
- ✓ La diminution de l'énergie d'activation par rapport à la solution témoin, est attribuée à la chimisorption (forte adsorption).

Sur la base de ses résultats, on peut dire que cette molécule à base de phosphonate est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu 0.5M HCl.

### **Perspectives**

Les perspectives que l'on peut envisager pour des travaux futurs sont :

- ✓ Tester ce nouveau dérivé de phosphonate sur d'autres métaux et dans des milieux agressifs différents.
- ✓ L'influence des conditions hydrodynamiques sur le pouvoir filmant et l'efficacité inhibitrice des dérivés de phosphonate.
- ✓ Approfondir la présente étude par des caractérisations complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Etudier l'effet de synergie par l'association avec des cations métalliques ou d'autres composés organiques afin d'améliorer l'action inhibitrice du composé ( $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ...).

## Résumé

Dans ce travail, nous avons mené une étude sur le comportement électrochimique et chimique d'un acier dans un milieu acide en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations, en utilisant la méthode potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique, la gravimétrie et spectroscopie d'adsorption atomique. Les résultats obtenus montrent que le composant étudié c'est un inhibiteur efficace et son efficacité augmente avec l'augmentation de concentration. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir, et les paramètres thermodynamique ont été calculés.

**Mots clé :** phosphonate, Acier, Inhibiteur de corrosion, Spectroscopie d'impédance électrochimique, Gravimétrie.

## Abstract

In this work, we conducted a study on the electrochemical and chemical behavior of a steel in a hydrochloric acid medium in the absence and presence of inhibitor at different concentrations, using the potentiodynamic method, electrochemical impedance spectroscopy, gravimetry and atomic adsorption spectroscopy. The results obtained show that the studied component is an effective inhibitor and its effectiveness increases with the increase of concentration. The adsorption of the inhibitor on the steel surface follows the Langmuir isotherm, and the thermodynamic parameters have been calculated.

**Key words:** Phosphonate, steel, corrosion inhibitor, electrochemical impedance spectroscopy, gravimetry.

## المخلص

في هذا العمل، أجرينا دراسة حول السلوك الكهروكيميائي والكيميائي للفولاذ في وسط حمضي في غياب وفي وجود الكهروكيميائية، وقياس مثبطات بتركيزات مختلفة، باستخدام الطريقة الديناميكية الكهربائية، والتحليل الطيفي للممانعة ضياع الكتلة و التحليل الطيفي للامتزاز الذري. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن المكون الذي تمت دراسته هو مثبط فعال وتزداد كفاءته مع زيادة التركيز. يتبع امتزاز المثبط على سطح الفولاذ إيزوثرم لانغموير، وتم حساب المعلمات الديناميكية الحرارية.

**الكلمات الرئيسية:** الفوسفونات، الفولاذ، مثبط التآكل، التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية، قياس ضياع الكتلة.