



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE: Master

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME

**Etude de L'inhibition de La corrosion de L'acier XC48
par un Ligand Macrocyclique**

Préparé par :
Merzougui Ahlem
Gasmi Nadhra

Soutenu le : 09/2021

Devant le jury :

Président :	S.Tabti	MCA	U.M.E.B.E.I Bordj Bou-Arréridj
Rapporteur 1:	M.R.Khelladi	Pr	U.M.E.B.E.I Bordj Bou-Arréridj
Examineur 2 :	L.Tabti	Dr	U.F.A Sétif-1
Examineur :	M.Mahri	MCB	U.M.E.B.E.I Bordj Bou-Arréridj

Année Universitaire 2020-2021

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'étude, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patience et courage.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN)-Université Ferhat Abbas Sétif-1., sous la direction de Monsieur le professeur Mohamed Redha Khelladi.

Nous adressons nos sincères remerciements à mon encadreur Monsieur Khelladi Mohamed Redha, professeur à l'université Mohamed ElBachir ElIbrahimi de Bordj BouArréridj, pour sa patience, sa disponibilité et surtout à ses conciles, qui ont contribué leurs travail.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Madame Tabti Lilia, Docteur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1

Nous tenons à remercier chacun des membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

Un merci spécial est adressé à tous les camarades de notre promotion.

Enfin, nous adressons notre plus sincères remerciements à notre famille : notre parents, frères, sœurs et tous les proches et amis, qui nous ont soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A ma belle famille

A mes amis et mes camarades sans exception

NADHRA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes parents en témoignage de tout mon amour.

A la lumière de ma vie mon frère : Mohamed El-Amine

Ames sœurs : Nowara , Ibtissam, Chahra, Sonia, Bassma,

Rabia

A toute ma famille.

A tous mes collègues et amis.

AHLEM

Liste de Symboles

Fe₂O₃: Oxyde de fer

Al₂O₃: Oxyde d'aluminium

CuO₂: Oxyde de cuivre

Fe: Fer

Fe²⁺: Fer (II)

e⁻: Electron

H₂: Gaz d'hydrogène

H₂O: Eau

OH⁻: Hydroxyde

H⁺: Proton

O₂: Oxygène

pH: Potentiel d'hydrogène

Fe (OH)₂: Hydroxyde de fer

Fe (OH)₃: Hydroxyde de fer (III)

Δ_rG: Enthalpie libre

E_{eq}: Potentiel d'équilibre

n: Nombre d'électrons

F: Constante de Faraday

CO₂: Dioxyde de carbone

SO₂: Dioxyde de soufre

SH₂: Sulfure d'hydrogène

Hg: Mercure

H₂SO₄: Acide sulfurique

NH₃: Ammoniac

SO₄²⁻: Sulfate de sodium

S²⁻: Sulfure (II)

FeS : Sulfure de fer

C: Degrés Celsius

E_c° : Le potentiel cathodique

P_{O2}: La pression partielle d'oxygène.

MeO : Oxyde de Méthyle

SiO₂.Me₂O: Les silicates

[MePO₃]_n: Les polyphosphates

Cu²⁺ : Cuivre (II)

HCO₃: Bicarbonate de sodium

CaCO₃ : Carbonate de calcium

Cu : Cuivre

Zn : Zinc

Pb : plomb

C.S.C : Corrosion sous contrainte

HCl : Acide Chlorhydrique

K₂CO₃ : Carbonate potassium

L : Ligand (1,4,7-tri[hydrogène(6-méthylpyridin-2-yl)phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane)

ER : Electrode de référence

ET : Electrode de travail

CE : Contre électrode

RMN: Résonance magnétique nucléaire

E_i: Potentiel initial (v)

V : Vitesse de balayage (m/s)

E : Potentiel (V)

I(t) : Densité de courant (A.m⁻¹)

I_{pc} : Courant de pic cathodique

I_{pa} : Courant de pic anodique

E_{pc/2} : Potentiel à mi-hauteur de pic cathodique

E_{pa/2} : Potentiel à mi-hauteur de pic anodique

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa}
 I_0 : Densité de courant initial
 R : Constant des gaz parfait ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 T : Température (K)
 t : Temps (s)
 η : Surtension
 β_a : Coefficient de Tafel anodique
 β_c : Coefficient de Tafel cathodique
 i_{corr} : Courant de corrosion
 E_{corr} : Potentiel de corrosion
 V_{corr} : Vitesse de corrosion
EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
 ΔX : L'amplitude
 ω : La pulsation de la variation sinusoïdale
 Φ : La phase de signale
 φ : Angle de déphase
 \bar{y} : L'admittance
 \bar{Z} : L'impédance
 $|Z(\omega)|$: Module d'impédance
AFM: Microscopie force atomique
STM: Scanning Tunneling Microscopy
EI : L'efficacité inhibitrice (%)
 θ : Taux de recouvrement
Rct : La résistance de transfert de charge
 S : La surface (cm^2)
 A : La vitesse de corrosion (mg/cm^2h)
 Δm : Perte de masse (mg)
ECS : Electrode au Calomel Saturé

Listes de Figures

Figure	Titre	page
Chapitre I : Revu bibliographique		
Figure I.1	Corrosion humide de fer	6
Figure I.2	Corrosion uniforme (générale)	9
Figure I.3	Piqûres de corrosion dues aux chlorures	10
Figure I.4	corrosion caverneuse	11
Figure I.5	Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion	11
Figure I.6	Corrosion galvanique	12
Figure I.7	corrosion sous contrainte	12
Figure I.8	Corrosion intergranulaire	13
Chapitre II : Dispositif expérimental		
Figure II.1	Représentation schématique du dispositif expérimental (Voltalab 40 + cellule électrochimique).	25
Figure II.2	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique	26
Figure II.3	Représentation schématique d'un système de corrosion	27
Figure II.4	principe de spectroscopie d'impédance électrochimique	29
Figure II.5	Représentation graphique de différentes courbes d'impédance électrochimique	30
Figure II.6	Les principaux éléments d'un microscope à force atomique	31
Figure II.7	schéma représentatif du mode contact	31
Figure II.8	schéma représentatif du mode contact intermittent (tapping)	32
Figure II.9	schéma représentatif du mode non contact (modulation)	32
Figure II.10	schéma d un microscope A sylum ResearchMFP-3D	33

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Figure III.1	Variation de la vitesse de corrosion et évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier XC48 en fonction de la concentration en milieu acide HCl 1M à 25 °C.	36
Figure III.2	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L à 25°C avec $V=2$ mV/s.	37
Figure III.3	Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteur L à 25°C.	40
Figure III.4	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentrations de L (dans HCl 1M) obtenues par les trois méthodes d'études.	42
Figure III.5	Variation de l'efficacité inhibitrice L en fonction de concentrations dans HCl 1M obtenue pour différents temps	44
Figure III.6	Image AFM en 3D de la surface de l'acier XC48 après 40h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L.	45
Figure III.7	Image AFM en 2D de la surface de l'acier XC48 après 40h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur	46
Figure III.8	Variation de la rugosité de surface de l'acier XC48 en fonction de concentrations de l'inhibitrice L dans une solution de HCl 1M à 25 °C.	47

Liste de Tableaux

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion		
Tableau III.1	Paramètres de corrosion obtenus par la méthode gravimétrique de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différents concentration de L à 25°C, S=3.14 cm ² et t= 1h.	36
Tableau III.2	Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand L à 25°C	38
Tableau III.3	Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand L à 25°C.	41
Tableau III.4	Paramètres de corrosion de l'acier XC48 obtenus par gravimétrie dans HCl 1M, pour différents temps d'immersion à 25° en absence et en présence d'inhibiteur L , S=3.14 cm ² .	43
Tableau III.5	Paramètres de rugosité de l'acier XC48 obtenus par l'AFM dans HCl 1M, en absence et en présence d'inhibiteur L .	47

Liste des schémas

Chapitre II : Dispositif expérimental		
Schéma II.1	Synthèse du ligand triphosphonate L	22
Schéma II.2	Mécanisme réactionnel du ligand L .	22
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion		
Schéma III.1	Structure de l'inhibiteur L .	35

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Revue bibliographique	
I.1. Introduction.....	4
I.2 Généralités sur la corrosion de fer et moyens de protection	5
2.2. Type de corrosion.....	7
2.2.1. Corrosion chimique.....	7
2.2.2 Corrosion électrochimique.....	8
2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....	9
I.2.3. Forme de la corrosion.....	9
2.3.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	9
2.3.2. Corrosion localisés.....	10
a) Corrosion par piqûres.....	10
b) Corrosion sélective.....	10
c) Corrosion caverneuse.....	10
d) Corrosion par érosion.....	11
e) Corrosion galvanique.....	12
f) Corrosion sous contrainte.....	13
g) Corrosion intergranulaire.....	13
2.4. Effet de divers paramètres sur la corrosion	13
2.4.1. Effet de la température.....	13
2.4.2. Influence du pH.....	14
2.4.3. Régime hydrodynamique.....	14
2.4.4. Influence de l'oxygène.....	14
I.3. Rappels théoriques sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	15
3.1. Introduction.....	15
3.2 Origine et historique.....	15
I.3.5. Les classes d'inhibiteurs.....	16
3.5.1. Nature des molécules inhibitrices.....	16
3.5.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	16
3.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	16
3.5.2. Mécanismes d'action électrochimique.....	17
3.5.3. Mécanismes d'action inter-faciale.....	17
3.6. Les propriétés de ligand polyamine phosphonate.....	18
3.6.1. Les applications des ligands polyamine phosphonate.....	18
I.4. Références bibliographiques.....	19
Chapitre II : Dispositif expérimental	
II.1. Introduction.....	21
II.2. Dispositif expérimental.....	21
II.2.1. Synthèse du ligand L triphosphonaté.....	21
2.1. Cellule électrochimique.....	23
2.1.1 Électrode de travail (ET).....	23

2.1.2 Électrode de référence (ER).....	23
2.1.3 Contre électrode (CE)	24
2.2. Montages électrochimique expérimentaux	24
II.3. Milieu d'étude	25
II.4. Méthode électrochimique	26
4.1. Courbes courant-potentiel.....	26
4.1.1. Courbes de Tafel.....	26
4.1.2. Détermination de la vitesse de corrosion	28
4.2. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	28
4.2.1. Principe	28
4.2.2. Représentation graphique.....	29
II.5. Méthodes de caractérisation	30
5.1. Microscopie à force atomique AFM.....	30
5.1.1. Principe de base.....	30
5.1.2. Le différent mode de fonctionnement.....	31
5.1.3. Caractérisation par AFM.....	32
5.1.4. Rugosité.....	33
II.6. Références bibliographiques	34
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Inhibition de corrosion de l'acier XC48 en milieu acide.....	35
III.2. Etude par gravimétrie.....	35
III.3 Courbes de polarisation.....	37
III.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	39
III.5. Influence de temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	42
III.6. Microscopie à force atomique (AFM).....	44
III.7. Conclusion.....	48
III.8 .Références bibliographiques	49
Conclusion Générale	51

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthode de protection. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faible concentration, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé [1].

La corrosion est un phénomène naturel communément défini comme la détérioration d'une substance (généralement un métal) ou des propriétés en raison d'une réaction avec son environnement. Comme d'autres risques naturels tels que les tremblements de terre ou les perturbations météorologiques graves, la corrosion peut causer des dommages dangereux et coûteux à tous, automobiles, appareils ménagers, systèmes d'eau potable, pipelines, ponts et aux bâtiments publics [2]. Cependant, contrairement aux catastrophes naturels, la corrosion peut être contrôlée, mais à quel prix ?

Divers méthodes, largement utilisées pour prévenir et contrôler la corrosion, dépendent du matériau spécifique à protéger et l'environnement. Les méthodes les plus utilisées comprennent les revêtements organiques et métalliques, la protection cathodique et les inhibiteurs de corrosion. Ces derniers peuvent être utilisé dans des systèmes fermés, le décapage acide des métaux et même comme additif aux peintures anticorrosion [1].

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide sans ou avec addition de ligand lanthanide macrocyclique de type polyaminophosphonaté a été évalué en utilisant, la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et le diagramme d'impédance électrochimique. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur de notre inhibiteur (ligand L) et l'aspect de la surface de notre acier XC48 nu et traité, nous avons utilisé la microscopie à force atomique(AFM) [3].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 par un ligand macrocyclique de type polyaminophosphonaté.

Un premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs.

Un deuxième chapitre concerne pour les matériaux, les solutions électrolytiques et toute la partie d'appareillage utilisés dans cette étude. Sont décrites aussi les méthodes électrochimiques employées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux, mais aussi les technique d'analyse se surface.

Introduction générale

Le dernier chapitre est consacré, en premier lieu, à une étude détaillée de l'effet de l'inhibition de ligand macrocyclique vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide. Cette étude fait appel à la mesure gravimétrique à différentes concentrations et à différentes températures, sans oublier le temps d'immersion. Le suivi du mécanisme d'inhibition ne peut se réaliser sans une étude électrochimique. Enfin, l'étude de l'état de surface de l'acier XC48 avant et après inhibition a confirmé le processus de l'inhibition.

En fin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail termine cette étude.

Introduction générale

Références Bibliographiques

- [1] F. Bentiss, « Synthèses Et Etudes Physicochimiques des Inhibiteurs Organiques De Corrosion en milieu acide ». Thèse de Doctorat. Université Des Science et Technologies de Lille-France (1990).
- [2] H. Derfouf-Talbi. « Etude de L'inhibition de La corrosion de L'acier au Carbone (XC38) par L'extrait Aqueux De Plantes Sahariennes Dans Le Milieu Acide Chlorhydrique 1M ». Thèse de Doctorat .Université Abou-Beker Belkaid-Tlemcen (2019).
- [3] L. Tabti. « Synthèse, Mécanisme De Reconnaissance Ionique Et Moléculaire, De Nouveaux Ligands Et De Leurs Complexe En Vue De Leurs Applications Dans Le Domaine Bioorganique Et Médicinal» (2021).

Chapitre I
Revue
Bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1.Introduction

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimique sous l'influence de paramètres divers de son environnement. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristique chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées [1].

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide comme les composés à base d'amine quaternaire (polyaminephosphonaté).

La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques et elle touche tous les domaines de l'économie du circuit intégré au pont en béton armé. L'évaluation des pertes dues à la corrosion doit prendre en considération :

- Les pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés.
- Les pertes indirectes : réparation, perte de production.
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien.

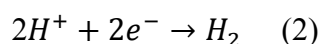
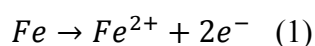
Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des couts de la corrosion, elles sont souvent inférieures aux pertes indirectes [2].

Malgré son importance, l'approche scientifique de ces mécanismes a cependant été trop souvent négligée par le monde industriel, la corrosion ayant bien longtemps été considérée comme « un mal nécessaire » ou, au mieux, un art réservé à quelques initiés. Ce n'est qu'avec le développement d'outils d'investigations performants, d'analyse microscopique des métaux et de leurs surfaces ainsi que des techniques électrochimiques d'étude du comportement des matériaux immergés en solution corrosive, que cette approche a été rendue possible. L'étude de la tenue à la corrosion des métaux et alliages est alors passée d'une approche empirique à une approche scientifique, prenant en compte la compréhension fine des mécanismes, à la lumière des progrès réalisés dans la connaissance physicochimique des matériaux et leur examen à l'échelle atomique [3].

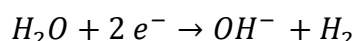
I.2. Généralité sur la corrosion de fer et moyens de protection

Dans la nature, les métaux sont principalement présents sous forme d'oxydes (Fe_2O_3 , CuO_2 , Al_2O_3 , etc.). Pour obtenir des métaux non oxydés, la métallurgie procède par réduction de ces oxydes. Les métaux au degré d'oxydation zéro sont, à quelques exceptions près, thermodynamiquement instables: ils sont oxydés par l'oxygène de l'air mais la réaction est heureusement extrêmement lente. En présence d'eau, ils peuvent subir une oxydation beaucoup plus rapide, de la part de l'eau elle-même ou bien de l'oxygène dissous dans l'eau. Ce phénomène est appelé corrosion humide. Il concerne les pièces métalliques partiellement ou complètement immergées, mais aussi les pièces soumises à l'humidité atmosphérique.

La corrosion humide est un phénomène électrochimique. Les deux réactions électrochimiques ayant lieu sur la surface du métal sont l'oxydation du métal, et la réduction de l'eau. Par exemple pour le fer, les deux réactions élémentaires sont :

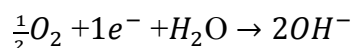


La réaction de réduction de l'eau peut être écrite explicitement avec l'eau (écriture préférable en milieu neutre ou basique) :



Pour les calculs de potentiel, il faudra néanmoins utiliser la première forme, afin d'utiliser le potentiel standard du couple H^+/H_2 égal à 0 V.

Lorsque la concentration d'oxygène dissous dans l'eau est importante, il se produit aussi une réduction de l'oxygène :



La conséquence de ces deux réactions (oxydation anodique et réduction cathodique) est la dissolution du métal sous forme d'ion, du moins lorsque le pH est assez bas pour que l'ion ferreux soit stable. Au voisinage du métal, la formation d'ions hydroxyde rend l'eau basique, ce qui provoque la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Celui-ci peut-être oxydé pour donner $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qui peut se déshydrater pour conduire à l'oxyde de fer Fe_2O_3 . La rouille est un mélange d'hydroxydes et

Chapitre I : Revue bibliographique

d'oxydes de fer. La photographie ci-dessous montre une canalisation ayant séjourné en milieu marin.



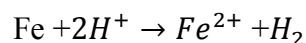
Figure I.1 : *Corrosion humide de fer*

La présence de chlorure de sodium dans l'eau de mer accélère considérablement la corrosion, d'une part à cause de la conductivité importante de l'eau salée, d'autre part à cause d'un rôle spécifique de l'ion chlorure dans la cinétique de corrosion. La corrosion peut être uniforme, c'est-à-dire se dérouler sur toute la pièce uniformément. Le plus souvent, elle est localisée : elle se produit surtout sur certaines zones de la pièce, apparaissant d'abord sous forme de piqûres, puis de trous qui peuvent rapidement rendre la pièce inutilisable. La corrosion localisée est bien plus nocive que la corrosion uniforme [4].

D'un point de vue thermodynamique, un métal est oxydé par l'eau si son potentiel d'équilibre (ou potentiel de Nernst) est inférieur à celui de l'eau :

$$E_{(M^+/M)eq} < E_{(H^+/H)eq}$$

L'eau est un oxydant du fer quel que soit le pH. Cependant, la différence de potentiel augmente lorsque le pH diminue. Considérons en effet l'équation bilan :



Son enthalpie libre est reliée à la différence des potentiels des deux couples :

$$\Delta_r G = -nF(E_{(H^+/H)eq} - E_{(Fe^{2+}/Fe)eq})$$

L'enthalpie libre de réaction est négative et sa valeur absolue est plus grande en milieu acide, où le pouvoir oxydant de l'eau est donc plus grand. Si l'on plonge un petit morceau de fer dans un acide fort concentré, on peut observer la formation de bulles d'hydrogène, et la destruction de la

Chapitre I : Revue bibliographique

pièce se fait assez rapidement. Le dioxygène est un oxydant du fer très fort, mais sa concentration dans l'eau est heureusement très faible [4].

Pour faire une étude cinétique de la corrosion du fer, on utilise le montage à trois électrodes avec une électrode de travail en fer.

Plusieurs approches ont été utilisées afin de réduire ou inhiber complètement la corrosion des métaux. Ces méthodes de prévention, qu'elles soient appliquées sur des matériaux neufs ou sur des matériaux déjà en service, sont nombreuses; elles peuvent être classées dans 4 groupes :

- a. Action sur le matériau : - choix du métal traitement mécanique, thermique ou chimique
- b. Action sur le milieu : - variation du pH, du degré hygrométrique, de la température, de la vitesse (cas d'un fluide)

-Utilisation d'un inhibiteur de corrosion minéral ou organique.

- c. Ajout d'un revêtement sur le métal (enduit métallique, peinture, plastique).
- d. Action sur le processus électrochimique de la corrosion :
 - protection cathodique
 - protection anodique.

Le choix de la méthode n'est pas toujours facile. A part le fait que les méthodes de protection ne sont en aucun cas universellement applicables, le choix se fait d'une part selon le milieu environnant, d'autre part selon les considérations économiques [5].

2.2. Type de corrosion

2.2.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait donc ne pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acide (anhydride carbonique CO₂ et sulfureux SO₂, hydrogène sulfureux SH₂ etc.) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO₂. On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire.

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



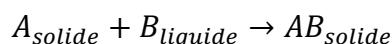
Chapitre I : Revue bibliographique

Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans CCl₄) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température.

2.2.2. Corrosion électrochimique

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées).

Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monphasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif. Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monphasés, car ils présentent toujours des inclusions. Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales

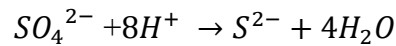
2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne) :

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

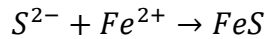
a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.

Chapitre I : Revue bibliographique



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [2].

1.2.3. Forme de la corrosion

2.3.1. La corrosion uniforme

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode. La corrosion non uniforme est celle qui n'est pas répartie sur toute la surface. La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.

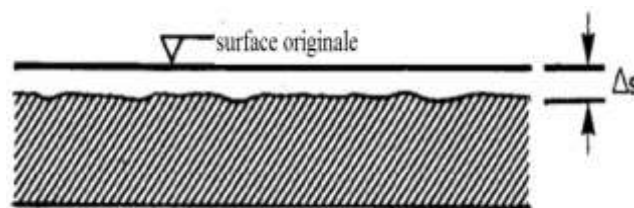


Figure I.2: Corrosion uniforme (générale)

2.3.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de corrosion est dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient [2].

a) Corrosion par piqûres

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [6].



Figure I.3 : *Piqûres de corrosion dues aux chlorures*

b) Corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut se subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduire à des perforations ou répartie uniformément et aboutir à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas, les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés : délignification des laitons : Corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redépôts du cuivre).

Le laiton prend la teinte rouge du cuivre. Graphitisation des fontes : corrosion du fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [5].

c) Corrosion caverneuse

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériau isolants, etc. Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse), n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres.

L'anode, dans l'interstice, est le siège d'une réaction d'oxydation du métal tandis que le reste de la surface est la cathode où se produit la réduction de l'oxygène.

Chapitre I : Revue bibliographique

La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer. La prévention contre la corrosion caverneuse impose l'utilisation d'assemblages sans interstices, soudés par exemple. Le nettoyage des dépôts et salissures, l'utilisation de joints solides et non poreux [2].

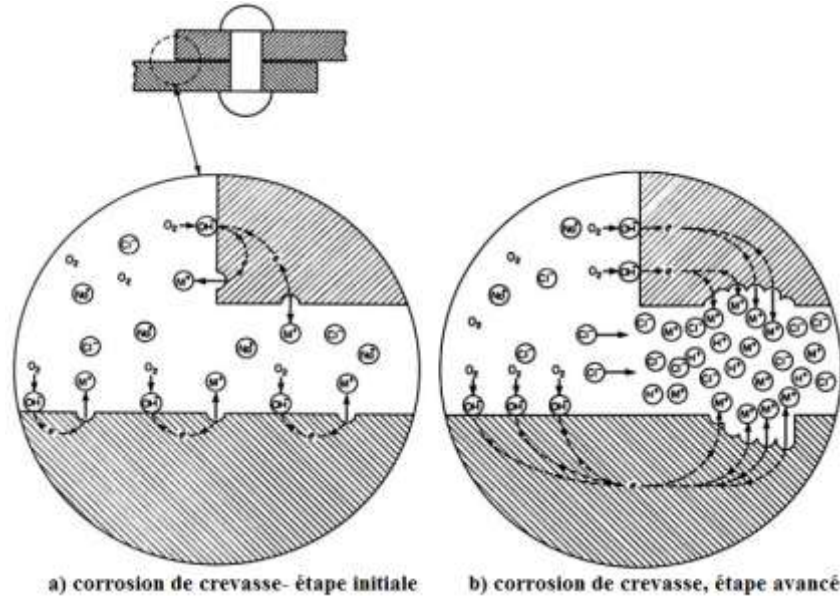


Figure I.4 : corrosion caverneuse

d) Corrosion par érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide.

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface du métal, la vitesse de corrosion est généralement diminuée si cette dernière est éliminée en certains points, par abrasion du métal due à l'écoulement du liquide ou particules solides. Il y a donc accélération de la corrosion. Une forme spéciale de corrosion par érosion est la corrosion par cavitation, qui se produit dans les turbines hydrauliques, pompes etc. Ce type de corrosion est causé par la formation et l'explosion de bulles de vapeur dans un liquide en contact de la surface du métal [2].

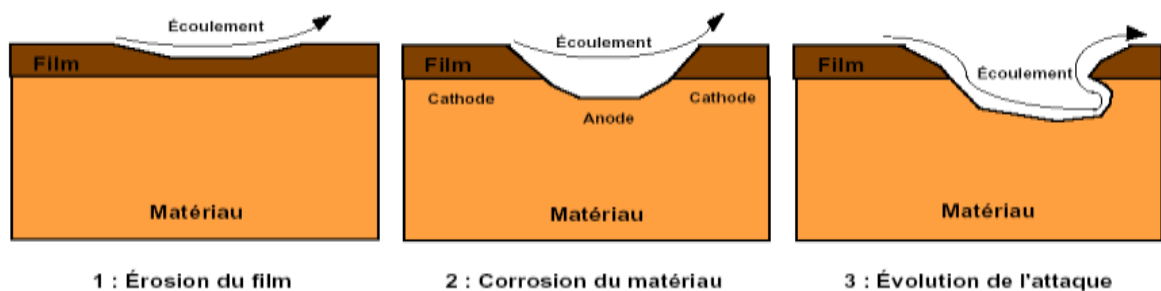


Figure I.5: Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.

e) Corrosion galvanique

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence ne sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'*anode* et la plus noble est la *cathode*. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode n'est de petite taille, plus la vitesse de dissolution n'est élevée. Ce fait a une grande importance dans la pratique clinique en odontologie, en particulier lors du choix des alliages utilisés pour les réalisations prothétiques [6].

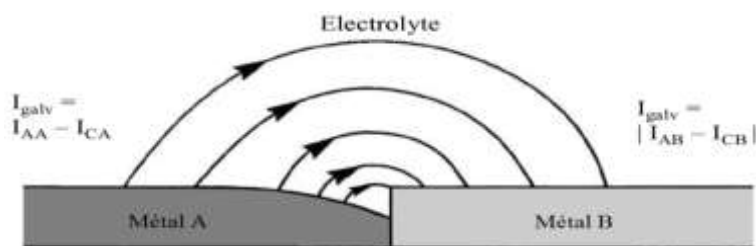


Figure I.6: Corrosion galvanique.

f) Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'un type de corrosion tout à fait général qui se produit sous l'action commune d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. En l'absence de la contrainte, le phénomène ne se produit pas. La C.S.C se manifeste sous la forme de fissures qui peuvent être intergranulaires, soit transgranulaires. Les contraintes peuvent être, d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe, qui résultent des conditions d'utilisation [2].

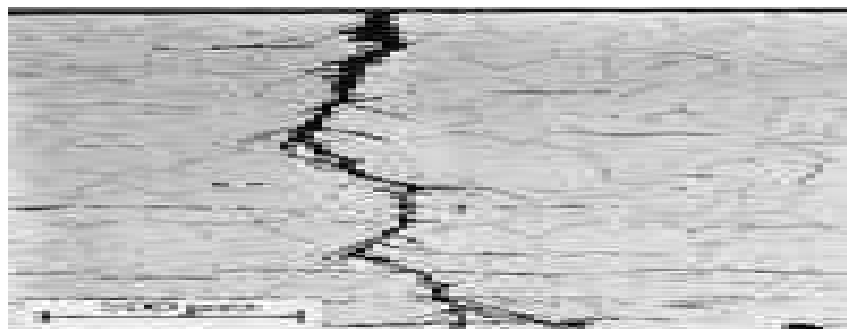


Figure I.7 : corrosion sous contrainte

g) corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [6].

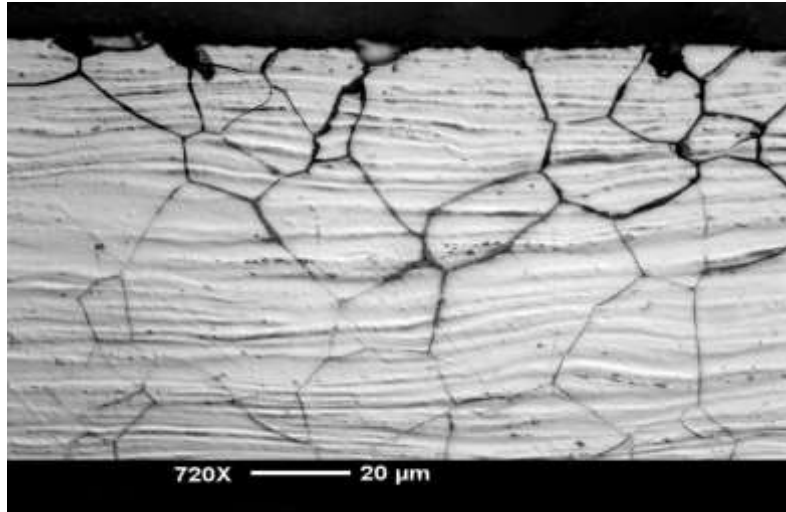


Figure I.8 : corrosion intergranulaire

2.4. Effet de divers paramètres sur la corrosion

2.4.1. Effet de la température

D'une manière générale, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion. 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. Le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20°C conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active ».

En milieu aéré, ce phénomène est aussi significative, car une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur du courant limite. Cependant, la solubilité de l'oxygène diminue, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Cela permet d'expliquer la différence de comportement en système ouvert et fermé [7].

D'un autre côté, l'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci [8].

2.4.2. Influence de pH

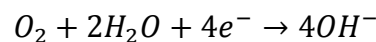
La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [1].

2.4.3. 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 [1].

2.4.4. Influence de l'oxygène

L'oxygène dissous joue un rôle majeur et complexe dans le mécanisme de la corrosion, en particulier dans le cas du fer. L'oxygène participe à la réaction cathodique de demi-cellule selon la réaction suivante :



Le potentiel de la réaction cathodique de demi-cellule est alors déterminé par la relation de Nernst :

$$E = E_c^\circ + \left(\frac{0.58}{4}\right) \ln\left[\frac{(OH^-)^4}{(p_{O_2})}\right]$$

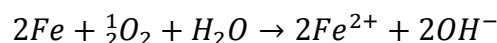
Les facteurs affectant le potentiel cathodique sont donc :

- la concentration en ions OH^- , elle-même déterminée par le pH ;
- la pression partielle d'oxygène p_{O_2} .

Lorsque ce potentiel est supérieur à celui de l'électrode métallique, le potentiel net de la réaction de corrosion est positif, et la réaction se poursuit. Dans les conditions normales, le potentiel de la réaction est + 1,21 volt, signe que l'eau aérée a une forte réactivité thermodynamique vis-à-vis du fer.

Les produits des réactions anodique et cathodique de demi-cellule sont respectivement des ions Fe^{2+} et OH^- . Les réactions de ces espèces avec l'oxygène et les autres composés de l'eau jouent un rôle crucial dans la formation soit de couches de protection soit de dépôts nocifs.

L'oxygène dissous participe à des réactions secondaires formant des produits de corrosion au niveau de l'anode :



Chapitre I : Revue bibliographique

La solubilité des espèces contenant des ions Fe^{3+} est beaucoup faible que celle des composés Fe^{2+} , leur dépôt va freiner la corrosion expliquant le rôle essentiel de l'oxygène dans de nombreux mécanismes d'inhibition de corrosion [7].

I.3.Rappels théorique sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

3. I. Introduction

La norme ISO 8044 donne pour un inhibiteur, la définition suivant :

« Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. »

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), ce qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif.

Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtement, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu.

L'inhibiteur doit satisfaire un certain nombre de critères, il doit :

Abaissier la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (ex : risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) [9].

3.2. Origine et historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs» [10].

Depuis les années 1950 et 1960, il ya eu des progrès significatifs dans le développement de la technologie de corrosion comme l'application de l'électrochimie pour évaluer les inhibiteurs. Le premier brevet délivré à Baldwin (brevet britannique 2327) consistait à utiliser de la mélasse et des huiles végétales pour le décapage de la tôle d'acier en acides. Le nombre croissant de publications indique clairement l'intérêt à explorer les nouveaux inhibiteurs pour une variété d'environnements corrosifs afin de contrôler la corrosion de divers métaux. Bien que le nombre d'enquêtes sur les inhibiteurs de corrosion ait considérablement augmenté, seulement 5% de la littérature publiée au cours de la dernière décennie concerne les inhibiteurs verts [8].

I.3.5. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons

- Par domaine d'application (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- Par réaction partielle (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes)
- Par mécanisme réactionnel [11].

3.5.1. Nature des molécules inhibitrices

3.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques tel que : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition. Selon la nature de l'hétéroatome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal, on peut classer les inhibiteurs organiques en trois grandes classes:

- Les composés azotés: Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc.). En plus de leurs rôles important par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmant à la surface du métal et l'hydrophilisation de la surface du métal.

-Les composés soufrés : Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les composés oxygénés : Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment [12].

3.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivant (phosphates et polyphosphates, sels de zinc...etc.).

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu [12].

3.5.2. Mécanisme d'action électrochimique

✓ Inhibiteurs anodique

Le filmage se réalise au niveau de l'anode, les produits réagissent essentiellement avec le fer remis à l'anode. Il va se former un dépôt qui va colmater l'anode et la cathode reste sans protection. Il est impératif de colmater toute l'anode si non, le processus de corrosion étant sous contrôle cathodique, on aura simplement réduit la surface d'attaque et non l'intensité du phénomène comme anions filmogènes, on peut citer les phosphates, les borates, les silicates[13].

✓ Inhibiteurs cathodique

Ces produits, par leur charge positive, une grande affinité pour les électrons émis à la cathode et vont filmer préférentiellement des dérivés azotés : amines primaires, secondaires, tertiaires, polyamines grasses, ammoniums quaternaires, imines...Ce sont de grosses molécules ayant un site actif électrophile et un radical R lipophile. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique par leur site actif et le radical R va constituer le film protecteur.

Ces produits vont réduire l'intensité d'attaque quel que soit le pouvoir filmant du produit, ceci constitue un avantage par rapport au produit précédent [13].

✓ Inhibiteur mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion

On distingue deux groupes important :

Les silicates : $SiO_2.Me_2O$

L'action des silicates consiste à neutraliser le CO_2 dissout dans l'eau et à former un film protecteur sur le métal corrodant

Les polyphosphates : $[MePO_3]_n$

Corps complexes dissout dans l'eau. Dans un milieu neutre, ils freinent la formation de tartre $Ca^{2+} + 2HCO_3 \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$ et diminuent la corrosion du Fe, zinqué, Cu, Zn, Pb, et (Zn, Cu)[14].

3.5.3. Mécanismes d'action inter-faciale

Quel que soit le mécanisme exacte par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

Chapitre I : Revue bibliographique

- a) La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèce en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).
- b) L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

On peut concevoir le mécanisme d'action l'inhibiteur par:

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. L'adsorption du composé à la surface sera primordiale [11].
- L'ajout des composés qui augmentent le pH près de la surface métallique favorisent la passivation dans certains cas en diminuant ainsi la vitesse de corrosion.
- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'électrolyte et ils bloquent partiellement la dissolution anodique [15].

3.6. Les propriété de ligand polyamine phosphonate :

Les structures macrocycliques se caractérisent par des constantes de stabilité très élevées par rapport aux ligands acycliques, mais présent également des inconvénients majeurs comme leurs protocoles synthétiques compliqués, une cinétique de complexation parfois lente et une plus faible stabilité en milieu acide, ce qui conduit à un phénomène de réduction et à la dissociation du métal [16].

Le ligand (1,4,7-tri[hydrogène(6-méthylpyridin-2-yl) phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane)) (L) choisir comme un inhibiteur organique en tant que tel principalement sur la base des facteurs suivants :

Le premier est qu'il contient des multiples N, P et O comme centre actifs et un cycle pyridine. Deuxièmement, il a une solubilité élevée dans les milieux acides [17].

3.6.1. Les application des ligands polyamine phosphonate :

- ✓ Le ligand (1,4,7-tri[hydrogène (6-méthylpyridin-2-yl) phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane) forment des complexes avec les métaux de transition.
- ✓ Ce composé peut être utilisé dans la médecine inorganique.
- ✓ Comme photo sensibilisateur dans des cellules solaires.
- ✓ Comme modèle d'enzymes
- ✓ Comme catalyseur de réaction organique [18].

Chapitre I : Revue bibliographique

Référence Biobibliographiques

- [1] A. Jayarman, «Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon System». Corrosion 96, Nace international, Houston, TX, 96 (1996) 221.
- [2] S. Bensaada, « Cours de corrosion », Université-Biskra (2019).
- [3] B. Baraux, « La Corrosion Des Métaux Passivité Et Corrosion Localisée». Dunod, Paris(2014).
- [4] F. Legrand, « CORROSION ». [En Linge]. Disponible sur <<http://www.f-legrand.fr>>. (Consulté le : 19/ 4 / 2021)
- [5] F. Chouia, « Chapitre I La Corrosion et Les Moyens de Protection».Thèse de doctorat, Université Biskra (2011).
- [6] B. Normond, N. Pebere, C. Richard, M. Wery, «Prévention et Lutte Contre La Corrosion».Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne-France (2004).
- [7] L. Jaubert, « Etude de La Corrosion Uniforme d'aciers Non Alliés et Inoxydables : Utilisation Conjointe de L'émission Acoustique et des Technique Electrochimiques». Thèse de Doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon-France(2004).
- [8] M. Pourbaix, «Application of Electrochemistry in Corrosion Science and in Practice». Corrosion Science. 14(1974).
- [9] G. Bérager, S.Audisio, « Anticorrosion et Durabilité dans le Bâtiment, le Génie Civil et les Ouvrage Industriels».Press Polytechniques et Universitaires Romandes, France(2010).
- [10] H.E. Waldrip,«Présent Day Aspect of Condensate Well Corrosion ». Association Nationale des Ingénieurs en Corrosion(1948).
- [11] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface Des Métaux».Premier Edition, Press Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [12] H. Bensabra, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux». Université de Jijel(2016).
- [13] B. Dinhbao, « Etude du Comportement des D'inhibiteurs de Corrosion En Statique et en Dynamique».Bureau de Recherches Géologique et Minières, Institut Mixte de Recherche Géothermiques National d'hydrologie Laboratoire de Géologie Appliquée. Université Pierre et Marie Curie-France (1988).
- [14] N. Deghfel, R.Rehmania, «Introduction à La Corrosion et Aux Inhibiteurs de Corrosion». Office des Publication Universitaires Place centrale de Ben- Aknoun- Alger (2002).
- [15] S. Bradford, «Corrosion and Protection».VanNostrand Reinhold, New York (1992).

Chapitre I : Revue bibliographique

- [16] S. V. J. Smith, «Molecular Imaging With Copper-64». *Journal of Inorganic Biochemistry*, Australia. 98 (2004) 1874.
- [17] L. Tabti, R.M. Khaladi, N. Chafai, A. Lecointre, A.M. Nonat, J. Loic, E. Bentouhami, «Corrosion Protection of Mild Steel By a New Phosphonated Pyridines Inhibitor System in HCl Solution». *Trans Tech Publication Ltd, Switzerland* (2020).
- [18] A.C. Wardan, B. Graham, M.T.W. Hearn, L. Spiccia, «Synthèse de nouveaux dérivés du 1,4,7-triazacyclononane». *Org. Lett*, Société Américaine de Chimie. 3(2001)2855.

Chapitre II

Dispositif expérimental

II.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 par le ligand polyamine phosphatée de structure (1,4,7-tri[hydrogène(6-méthylpyridin-2-yl)phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane) dans milieux acide, parmi eux on se trouve des méthodes électrochimique et gravimétrique telles que la polarisation et la mesure d'impédance. D'un autre côté, l'état de surface des échantillons d'acier XC48 a été observé en microscopie à force atomique (AFM). Dans ce chapitre consacré le principe de ces méthodes.

II.2. Dispositif expérimental

II.2.1. Synthèse du ligand L triphosphonaté

La synthèse de ce ligand nécessite d'abord la synthèse d'un précurseur et repose sur deux réactions principales : la première est la phosphorylation avec le triéthylphosphite sur un dérivé chlorométhyl pyridine. La deuxième est la réaction de déprotection des esters phosphoniques avec du HCl (6M).

Le ligand final est synthétisé via le couplage du méthyl (d_2)-pyridine phosphonaté (**2**) et du TACN (**3**) commercial. La substitution nucléophile suivante est possible grâce à l'action préalable du K_2CO_3 sur le TACN. Cette réaction nécessite une précaution toute particulière par rapport au nombre d'équivalent du composé (**2**) mis à réagir. En effet la formation des amines primaires, secondaires puis tertiaires voit leurs réactivités augmenter de manière proportionnelle à leur degré de substitution. La formation d'un ammonium sur l'une de ces fonctions amines est donc observée si plus de 3 équivalents du composé (**2**) sont introduits dans le milieu réactionnel.

Le composé (**4**) est ensuite isolé après purification par chromatographie. Selon la stratégie adoptée, l'hydrolyse du composé (**4**) en présence d'acide chlorhydrique (HCl 6M), pour donner le ligand L (**Schéma II.1**) sous forme de chlorhydrate de trihydrohydrate. Son mécanisme réactionnel est illustré par le **Schéma II.2**.

Chapitre II : Dispositif expérimental

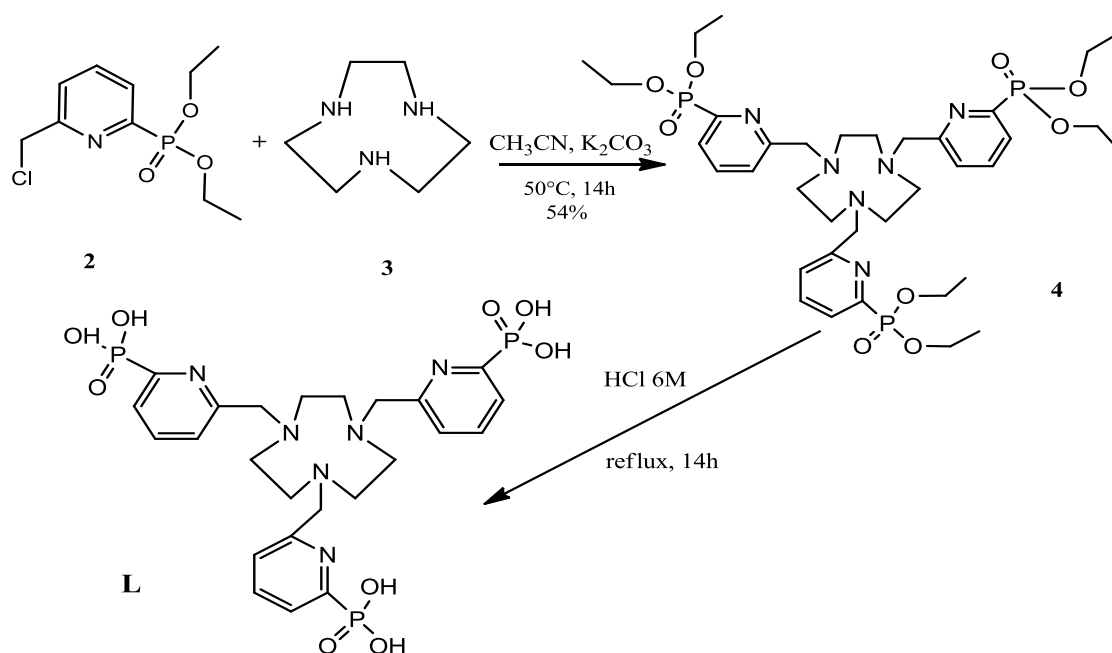


Schéma II.1 : Synthèse du ligand triphosfonate L.

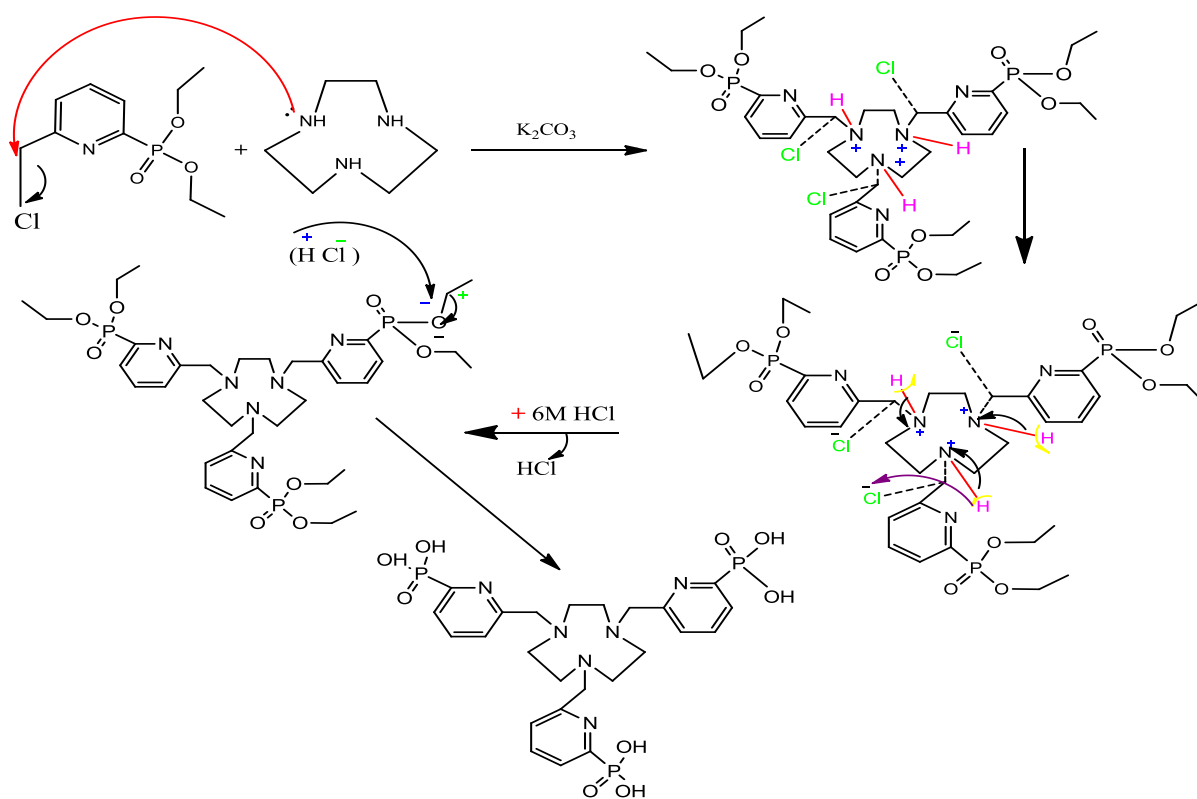


Schéma II.2 : Mécanisme réactionnel du ligand L.

Le ligand L soluble dans l'eau, est caractérisé par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), par microanalyse et par spectrométrie de masse.

II.2.2. Cellule électrochimique

Le dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions est appelé cellule électrochimique. Il est composé de deux conducteurs électriques plongeant dans un électrolyte (conducteur ionique). Qui peut être une solution, un liquide, ou un solide. Le conducteur électronique et l'électrolyte qui l'entoure constituent une électrode, l'ensemble est placé dans un compartiment. Les deux électrodes peuvent partager le même compartiment. Si les deux électrolytes sont différents, les deux compartiments peuvent être reliés par un pont salin. Constitué par une solution électrolytique qui boucle le circuit électrique en laissant passer les ions d'un compartiment à la cellule de fonctionner. Les deux solutions peuvent aussi être en contact physique direct (à travers une membrane poreuse, par exemple), mais la présence de ce type de jonctions introduit une complication supplémentaire dans l'interprétation des mesures, et nous n'attarderons pas sur ce cas [1].

2.2.1. Électrode de travail (ET)

Une électrode de travail est une électrode dans un système électrochimique sur laquelle se produit la réaction d'intérêt. L'électrode de travail est souvent utilisée avec une électrode auxiliaire et une électrode de référence dans une électrode. Selon que la réaction sur l'électrode est une réduction ou une oxydation, l'électrode de travail est appelée cathodique ou anodique.

Les électrodes de travail courantes peuvent être constituées de matériaux allant de métaux inertes tels que l'or, l'argent ou le platine, à du carbone inerte tel que le carbone vitreux, le diamant dopé au bore ou le carbone pyrolytique, en passant par électrodes à film et à goutte de mercure. Des électrodes modifiées chimiquement sont utilisées pour l'analyse d'échantillons organiques et inorganiques [2].

2.2.2. Électrode de référence (ER)

L'électrode de référence doit présenter des caractéristiques leur permettant d'être idéalement non polarisables, c'est-à-dire de garder un potentiel constant quel que soit le courant qui les travers. une condition préalable est donc que le couple redox utilisé dans l'électrode soit un couple rapide (absence de surtension)et, afin de ne pas faire dépendre le potentiel d'équilibre du couple de concentration d'espèces en solution, d'utiliser des espèces solides ou liquides.

Les électrodes de référence courantes sont donc basées sur des couples redox de la forme :



Où M désigne un métal et X généralement un halogène de sorte que le composé MX_n (oxydant du couple) soit insoluble.[3]

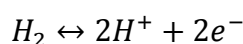
Types d'électrodes de références

▪ Electrode à hydrogène(EH)

Une telle électrode est réalisée par barbotage de dihydrogène dans une solution de pH connu sure une électrode de platine avec la demi-cellule suivante :

Pt platiné, $H_2(1 \text{ bar}) | H^+$ de concentration C |

Cette demi-cellule fait donc intervenir le couple H^+/H_2



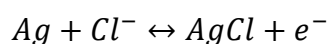
▪ Electrode au chlorure d'argent

Cette électrode est réalisée par un fil d'argent enrobé d'une couche de chlorure d'argent (AgCl) immergé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium.

La chaine électrochimique de la demi-cellule est ainsi du type :

Ag | AgCl | solution aqueuse KCl de concentration C |

Cette demi- cellule fait donc intervenir le couple AgCl/Ag :



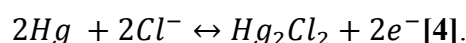
▪ Electrode au calomel saturé (Hg_2Cl_2)

Elle est réalisée par la mise en contact du mercure avec le calomel (Hg_2Cl_2 , sel de mercure (I) solide et peu soluble dans l'eau) et une solution aqueuse de chlorure de potassium.

La chaine électrochimique de la demi-cellule est ainsi du type :

Hg | Hg_2Cl_2 | solution aqueuse KCl de concentration C |

Cette demi-cellule fait donc intervenir le couple Hg_2/Hg :



2.2.3. Contre électrode (CE)

Une électrode auxiliaire est une électrode utilisée dans une cellule électrochimique à trios électrodes pour l'analyse voltamétrique ou d'autres réactions dans lesquelles un courant électrique est attendu [5].

II.2.3. Montages électrochimique expérimentaux

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un potentiostat-galvanostat Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données, on peut ainsi reconstituer les courbes de notre étude par deux techniques électrochimiques : Voltampérométrie cyclique ou bien linéaire et les impédances électrochimiques. La cellule et les électrodes sont reliées directement au voltalab 40 (Figure II.1).



Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental (Voltalab 40 + cellule électrochimique).

II.3. Milieu d'étude

L'électrolyte de solution agressive de HCl 1M à été préparé par dilution de qualité analytique de 37% HCl avec l'eau distillée. Les concentrations des inhibiteurs de notre ligand variaient de 0.010 mM à 0.075 mM.

II.4. méthode électrochimique

4.1. Courbes courant-potentiel

Définition

La voltamétrie cyclique est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimique, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanisme de réactions ou comme technique analytique. En fait, une terminaison plus correcte devrait être voltampérométrie cyclique, mais par traduction directe de l'anglais cyclicvoltammetry ou de l'américain cyclicvoltametry, l'expression usuelle en français devient voltamétrie cyclique.

La technique consiste à varier linéairement le potentiel d'électrode entre deux limites : le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f [5].

Principe

Le principe de la méthode consiste à appliquer à une petite électrode de travail stationnaire une tension variant linéairement avec le temps. Le balayage de tension s'effectue à partir d'une tension dite de base E_b où aucun transfert de charge ne s'effectue, jusqu'à une tension finale E_f où

Chapitre II : Dispositif expérimental

une oxydation ou une réduction s'effectue ou s'est déjà produite. Après la traversée de la région de potentiel où l'espèce étudiée est électroactive, le sens du balayage est inversé. On effectue alors, à la même vitesse, le balayage de E_f et E_b . C'est le balayage de retour. Plusieurs cycles successifs peuvent être réalisés. Le profil du potentiel imposé à l'électrode en fonction du temps est donné. La voltamétrie cyclique est donc une variante de la voltammétrie linéaire, comme l'est la voltammétrie triangulaire simple [7].

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation. Dans le cas de la voltammétrie cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage. **La figure II.2** représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$

Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont :

I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique, E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique, $E_{pc/2}$, $E_{pa/2}$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} [8].

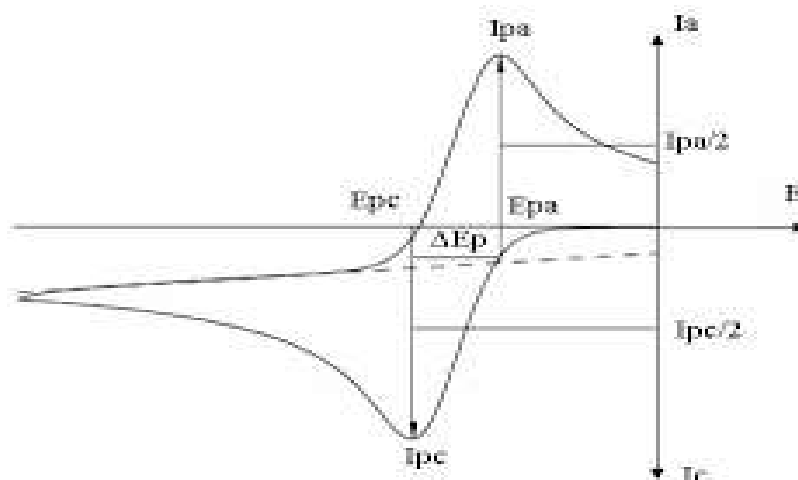


Figure II.2: Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

4.1.1. Courbes de Tafel

Principe

Consistent en des balayages anodiques et cathodique, tracée à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Volmer devient :

Chapitre II : Dispositif expérimental

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0, β_a, β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière est élevée.

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303\beta_a$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -\exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

$$b_c = 2.303\beta_c$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer.

Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer[9].

Le courbe $\log i = f(E)$ permet de déterminer la valeur du courant de corrosion i_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} en exploitant la droite de Tafel (**figure II.3**) [10].

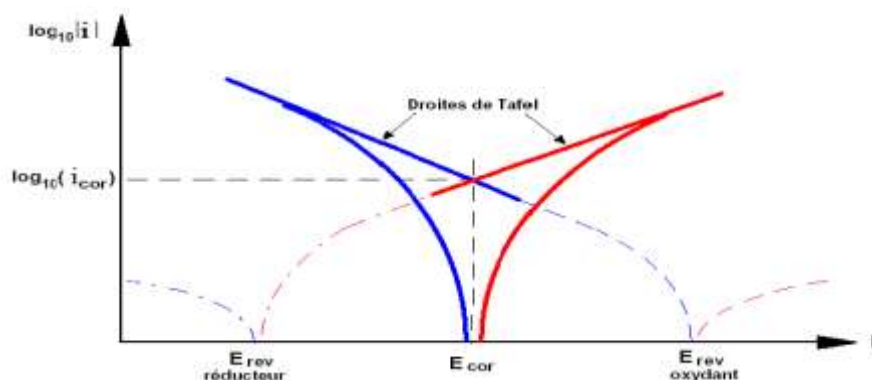


Figure II.3: Représentation schématique d'un système de corrosion.

4.1.2. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion correspond au nombre de mole de métal qui est oxydé par unité de surface de métal et de temps. Dans le cas de la corrosion uniforme, la vitesse moyenne de corrosion s'exprime par :

$$V_{\text{corr}} = \frac{N}{A \cdot t}$$

Avec : N : nombre de mole de métal, A : surface de l'électrode et F est le Faraday

Soit en appliquant la loi de Faraday :

$$\frac{n \cdot M}{A \cdot t} = \frac{M \cdot I_{\text{corr}}}{n \cdot F \cdot A} = \frac{j_{\text{corr}}}{n \cdot F}$$

$$\frac{e}{t} = \frac{M \cdot I_{\text{corr}}}{n \cdot F \cdot A \cdot \rho}$$

Avec : n le nombre d'électrons libérés par atome de métal.

On peut également exprimer la vitesse de corrosion en masse perdue par unité de surface et de temps (par exemple en mg/cm²/jour) ou en épaisseur corrodée par unités de temps (exemple: mm/an)

$$\frac{m}{A \cdot t} = \frac{M \cdot I_{\text{corr}}}{n \cdot F \cdot A} = \frac{M \cdot j_{\text{corr}}}{n \cdot F}$$

Avec M : masse molaire du métal et ρ : masse volumique du métal

I_{cor} pourrait être déterminé à partir du tracé des droites de TAFEL [3].

4.2. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

4.2.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode d'analyse apparue dans les années 1960. Elle repose sur le concept de la fonction de transfert couplant la réponse du système, vu une «boîte noire», à une perturbation du signal d'entrée



Comme il s'agit d'analyser des fonctions variant de manière sinusoïdale au cours du temps autour d'une valeur d'équilibre, on utilise la notation complexe correspondante :

$$\bar{X} = X_0 + \Delta X e^{j(\omega t + \phi)}$$

Où X_0 désigne une valeur d'équilibre de X , ΔX désigne l'amplitude de la fonction $X(t)$ par rapport à cette valeur d'équilibre, ω la pulsation de la variation sinusoïdale et ϕ la phase de ce signal.

Chapitre II : Dispositif expérimental

Dans la problématique électrochimique, le signal d'entrée est généralement le potentiel et le signal de sortie le courant, de sorte que la fonction de transfert est définie comme l'admittance :

$$\bar{Y} = \bar{I} / \bar{E} \quad \text{ou l'impédance: } \bar{Z} = 1 / \bar{Y}$$

Cette impédance complexe peut se mettre sous la forme :

$$Z = Z' - jZ'' = |Z(\omega)| e^{j\varphi}$$

où φ représente le déphasage entre courant et potentiel et $|Z(\omega)|$ représente le module de l'impédance

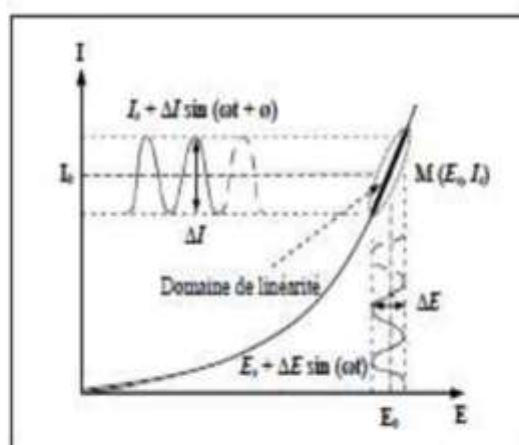


Figure II.4 : principe de spectroscopie d'impédance électrochimique

C'est précisément le module et le déphasage de cette impédance que l'on va s'attacher à déterminer pour caractériser le système électrochimique [3].

4.2.2. Représentation graphique

Il existe principalement deux manières de représenter l'analyse fréquentielle de variation d'impédance :

- **Le diagramme de Bode**, consistant à représenter séparément $\log |Z|$ et ϕ en fonction de $\log \omega$;
- **Le diagramme de Nyquist**, consistant à représenter, pour chaque valeur de ω , l'opposé de la partie imaginaire de Z en fonction de sa partie réelle soit : $Z'' = f(Z')$.

C'est généralement cette dernière représentation qui est adoptée, car elle présente l'avantage de ne faire apparaître qu'un seul graphe.

Contrairement aux techniques voltampérométriques, qui représentent l'évolution du courant en fonction du potentiel, les méthodes impédancemétriques fournissent une représentation des résultats beaucoup moins directe, qu'il convient généralement d'analyser en les confrontant à celle de systèmes modèles. Ceux-ci sont obtenus à partir de circuits équivalents, représentant au mieux le système électrochimique [3].

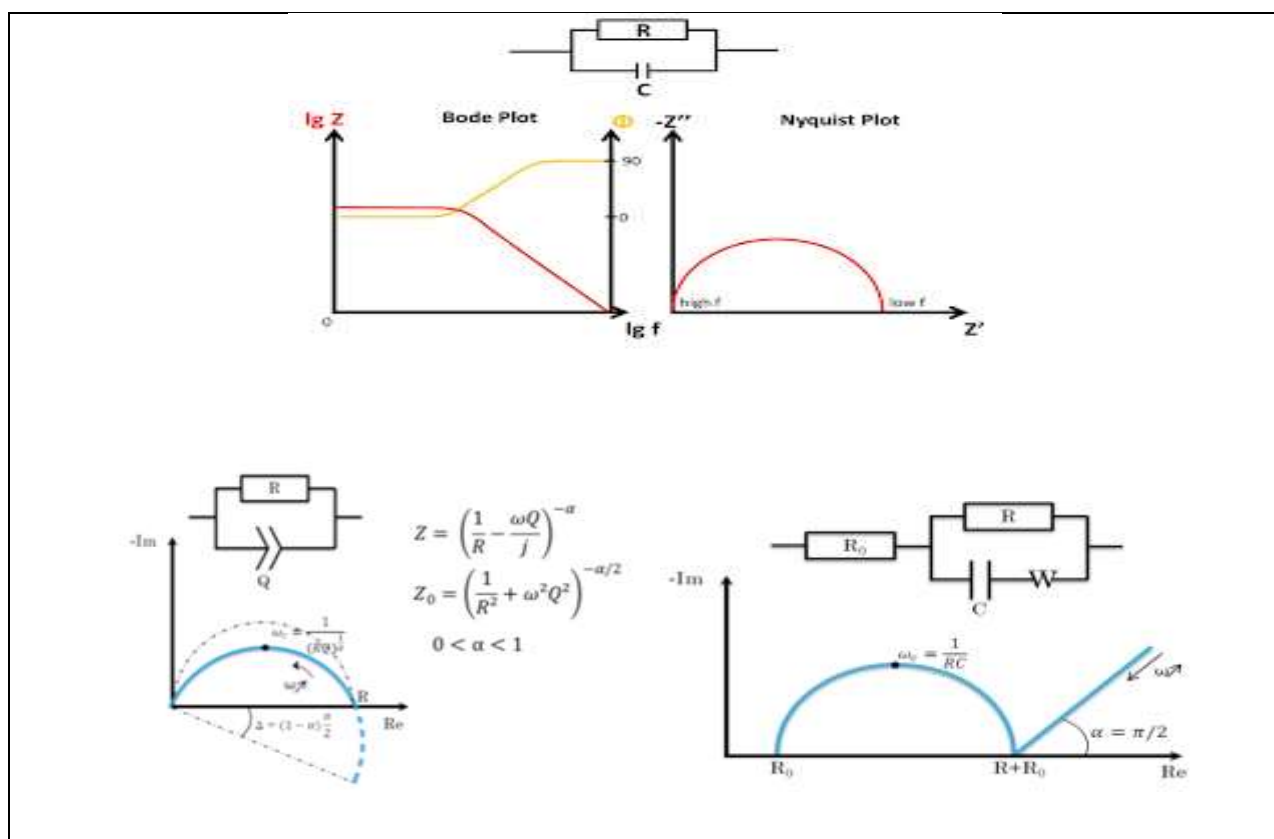


Figure II.5 : Représentation graphique de différentes courbes d'impédance électrochimique.

II.5. Méthodes de caractérisation

5.1. Microscopie à force atomique AFM

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy), inventée en 1986 par les chercheurs d'IBM Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber, est un type de microscopie à sonde locale à très haute résolution. Son précurseur, le microscope à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunneling Microscopy), inventé en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, fut récompensé par le prix Nobel de physique en 1986

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde constituée d'une pointe fine, ce qui constitue sa différence principale avec les microscopes usuels et en fait un outil remarquable pour l'observation d'objets à très petite échelle.

5.1.1. Principe de base

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke

Chapitre II : Dispositif expérimental

L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon [11].

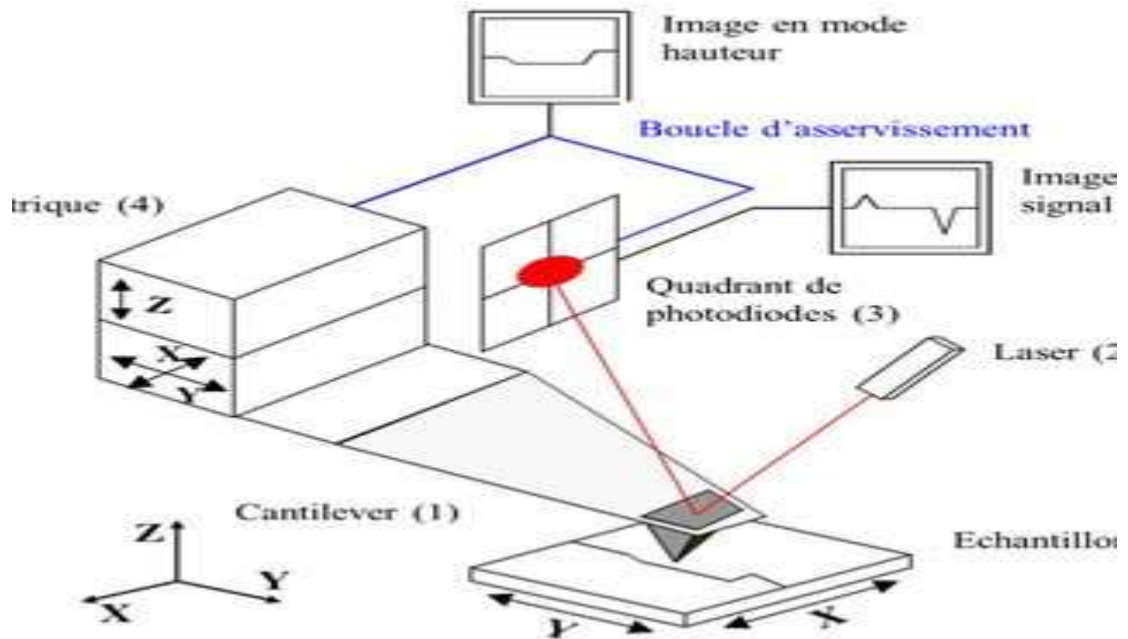


Figure II.6 : Les principaux éléments d'un microscope à force atomique

5.1.2. Les différents modes de fonctionnement

Depuis la création de l'AFM, différents modes d'utilisation de l'appareil ont été développés. Nous détaillons les trois plus courants

Le mode contact utilise les forces répulsives. La pointe appuie légèrement sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli et le levier est infléchi. L'appareil mesure alors la déviation, ce qui donne accès à la hauteur de l'échantillon et permet d'effectuer la rétroaction. En pratique, le signal de rétroaction est souvent utilisé pour garder le levier à une position constante [11].

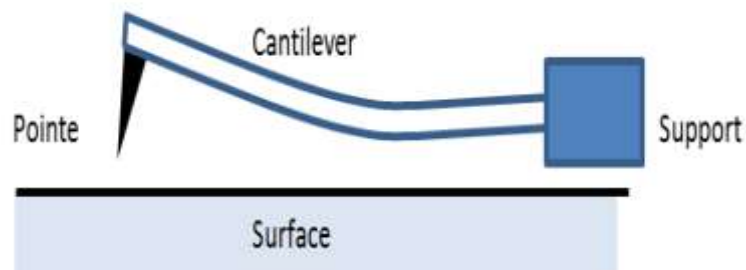


Figure II.7: schéma représentatif du mode contact

Le mode contact intermittent ou tapping est le plus utilisé : il s'agit de faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre de 50-100 kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. L'appareil mesure cette

Chapitre II : Dispositif expérimental

différence d'amplitude, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'échantillon à analyser comme sa hauteur locale par exemple. Un rétrocontrôle est ensuite effectué pour ajuster la hauteur de l'échantillon et poursuivre les mesures afin de minimiser l'usure de la pointe [11].

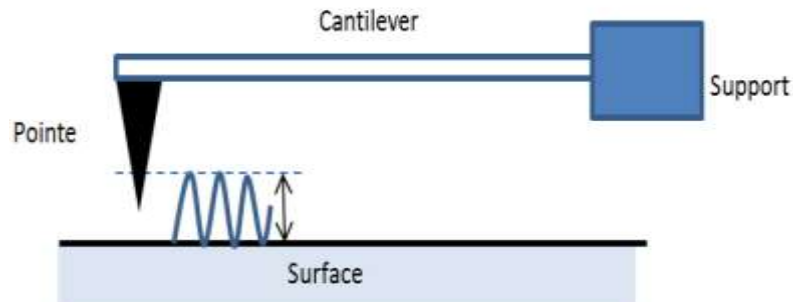


Figure II.8 : schéma représentatif du mode contact intermittent (tapping)

Le mode non contact ou modulation de fréquence utilise les forces attractives. La pointe ne touche pas l'échantillon et le levier oscille avec une fréquence proche ou égale à sa fréquence de résonance. La pointe est gardée à une distance fixe de l'échantillon et la déviation du levier n'est due qu'aux interactions attractives entre la pointe et l'échantillon. C'est un mode de fonctionnement essentiellement utilisé sous vide [11].

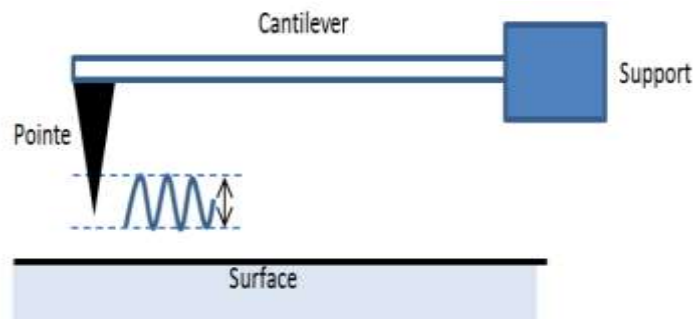


Figure II.9 : schéma représentatif du mode non contact (modulation)

5.1.3. Caractérisation par AFM

Les mesures morphologiques ont été effectuées sur un microscope AsylumResearch MFP-3D en mode contact et réalisée dans le Laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN)-Université Ferhat Abbas –Sétif 1.



Figure II.10 : schéma d'un microscope Asylum Research MFP-3D en mode contact

5.1.4. Rugosité

Le microscope à force atomique mesure la rugosité d'un échantillon en utilisant les forces atomique entre la pointe et l'échantillon. Pour réaliser la mesure, l'utilisateur déplace le cantilever, doté d'une pointe (sonde) à son extrémité, à proximité de la surface d'un échantillon à une distance de plusieurs nanomètres. De façon à maintenir une force constante entre la pointe et l'échantillon (une déformation constante du cantilever), le microscope à force atomique fournit un retour au scanner piézoélectrique pendant le balayage.

Le déplacement fourni en retour au scanner piézoélectrique est mesuré pour obtenir le déplacement dans l'axe z, qui est la structure de la surface

Une façon habituelle de mesurer le déplacement du scanner piézoélectrique consiste à adopter la méthode du levier optique, dans laquelle un faisceau laser est émis sur le côté postérieur du cantilever et le faisceau réfléchi est détecté par des diodes photoélectriques à quatre segments (ou deux segments) [12].

Chapitre II : Dispositif expérimental

Références Bibliographiques

- [1] W. Petre Atkins, « Eléments De Chimie Physique». Deuxième Edition, De Book Université, Paris-France (1998).
- [2] P. Kissinger, R. William Heimeman, « Laboratory techniques Electroanalytical Chemistry», second edition, Revised and expanded CRC (1996).
- [3] F. Miomandre, S. Sadk, R. Méallert-Renaut, P. Audebert, « Electrochimie Des concepts Aux Applications ». Deuxième Edition. Dunod, Paris (2011).
- [4] C. Lefrou, P. Fabry, J. C. Poignet, « L'électrochimie: fondamentaux avec Exercice Corrigés ». EDP science. Les Ulis Cedex-france (2009).
- [5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, « Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications ». Deuxième Edition. Wiley, New York (2000).
- [6] H. H. Girault, « Electrochimie Physique et Analytique ». Deuxième Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romande (2007)
- [7] J. L. Burgot, « Méthodes électrochimiques d'analyse ». Edition : Elodie Lecoquerre, Lavoisier SAS, Paris (2012)
- [8] B. Le Gorrec, « Thermodynamique et Cinétique Electrochimique Expérimentale ». Edt. Masson, Paris (2005).
- [9] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux ». Press polytechniques et Universitaires Romandes, première Edition (1993).
- [10] F. Chouia, « La corrosion et moyens de protection ». Thèse de doctorat, Université Biskra (2011).
- [11] P. Bacle, H. Lucas, C. Rossi-Gendron « La Microscopie à Force Atomique pour L'observation de Molécule Avec Une Résolution Atomique », (2016).
- [12] Keyence, « Microscopie à Force Atomique (AFM) Instruments de Mesure de Rugosité ». [en ligne]. Disponible sur <[https :// www.keyence.eu](https://www.keyence.eu)>. Consulté le (30/05/2021).

Chapitre III

Résultats expérimentaux

III. Inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl (1M) par le ligand L(1,4,7-tri[hydrogène(6-méthylpyridin-2-yl) phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane)

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier XC 48 en milieu acide sans ou avec addition de composé organique va être évalué en utilisant différentes techniques, la mesure de perte de masse (gravimétrie), l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes de polarisation (intensité-potentiel) et le diagramme d'impédance électrochimique de type Nyquist. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) et enfin nous avons mis en évidence l'existence de corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leurs activités inhibitrices.

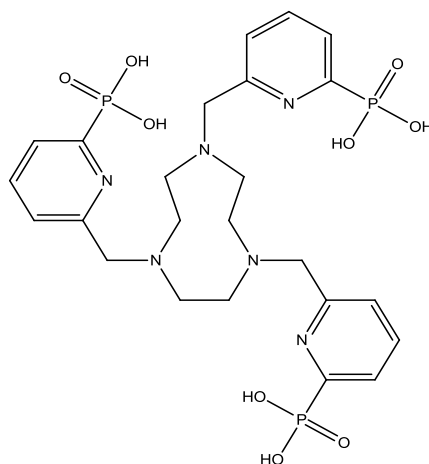


Schéma III.1 : Structure de l'inhibiteur L(1,4,7-tri[hydrogène(6-méthylpyridin-2-yl) phosphonate]-1,4,7-triazacyclononane).

III.1. Etude gravimétrique

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple.

Le **tableau III.1** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice (EI(%)) calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du ligand **L** en milieu HCl 1M à 25°C sur l'acier XC48.

L'observation du **tableau III.1** permet de remarquer que, d'une part, la vitesse de corrosion électrochimique diminue et que d'autre part, l'efficacité inhibitrice de surface croît avec la concentration en inhibiteur **L**, et atteint une valeur maximale de 41% en présence **L** de $7,5 \cdot 10^{-5}$ M. Cette dernière peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier [1].

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Tableau III.1: Paramètres de corrosion obtenus par la méthode gravimétrique de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différents concentration de L à 25°C, S=3.14 cm² et t= 1h.

Concentration (mM)	Δm (mg)	A (mg/cm ² h)	Θ	EI (%)
Blanc	476.3	151.68	--	--
0.010	368.5	117.35	0.226	22.60
0.025	345.6	110.06	0.274	27.40
0.050	325.1	103.53	0.317	31.70
0.075	282.2	89.87	0.407	40.70

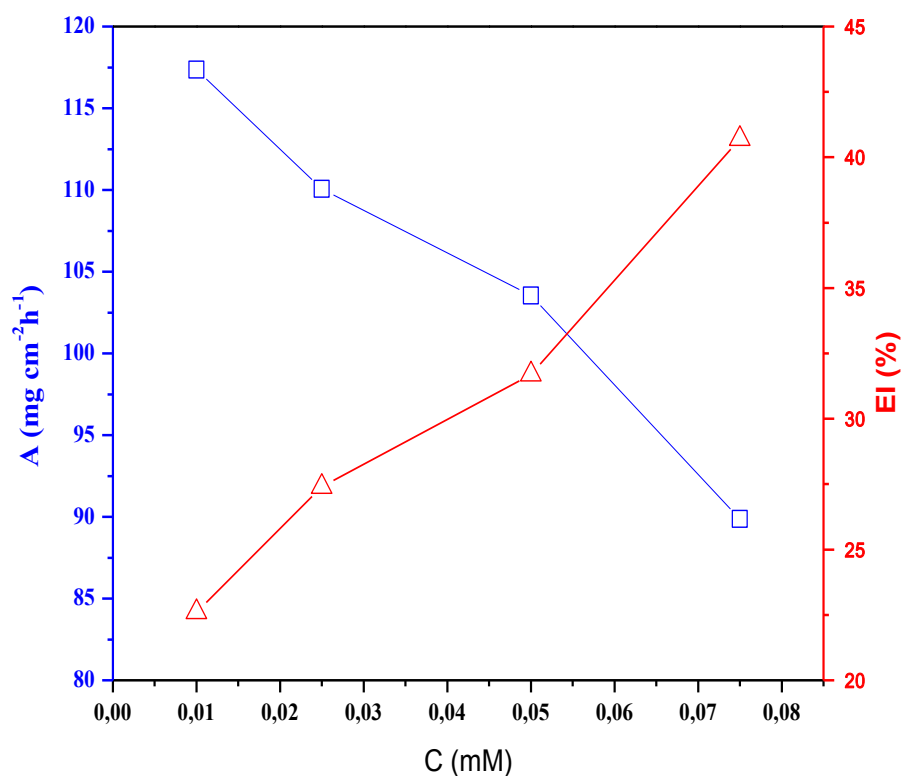


Figure III.1 : Variation de la vitesse de corrosion et évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier XC48 en fonction de la concentration en milieu acide HCl 1M à 25 °C.

III.2. Courbes de polarisation

La **figure III.2** représente, la courbe de polarisation en absence et en présence de ligand **L**, à différentes concentrations en milieu HCl à 25°C. Des résultats obtenus, on observe que l'addition du composé **L** se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

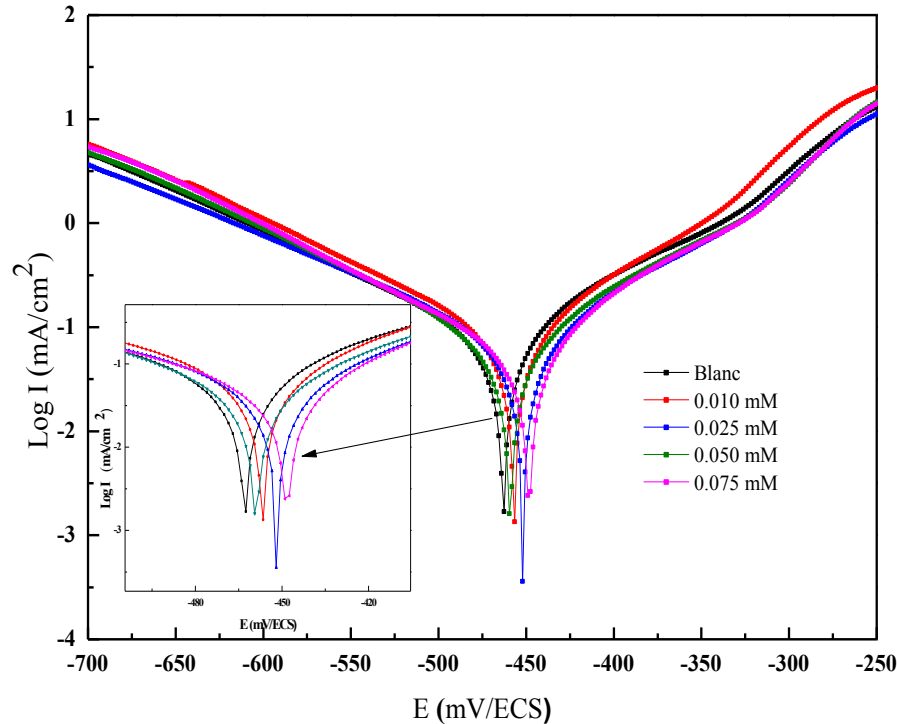


Figure III.2 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de **L** à 25°C avec $V = 2 \text{ mV/s}$.

La courbe de polarisation montre, que les réactions électrochimique anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur de corrosion **L** qui en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction d'oxydation $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ainsi que la diminution du courant cathodique correspondant à la réaction de réduction du dégagement d'hydrogène $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

Généralement, cette réaction d'inhibition nécessite deux étapes successives [2].

*La première réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer): $H_{ads}^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$

*La seconde étape pourrait être

-Soit purement chimique: $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ (Réaction de Tafel)

-Soit électrochimique: $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$ (Réaction d'Heyrovski)

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Dans notre cas, 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.

Le **tableau III.2** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation précédemment obtenue tels que, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (B_c et B_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion EI_p (%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de ligand **L** en milieu HCl 1M à 25°C.

L'efficacité inhibitrice ($EI\%$) et le taux de recouvrement (θ) sont définies par les équations (1 et 2) [3,4].

$$EI(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(\text{inh})}{I_{\text{corr}}} \quad (2)$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr}}(\text{inh})$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide.

Tableau III.2: Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand **L** à 25°C.

Concentration (mM)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)	Θ
Blanc	463	150.5	119.1	0.090	246.6	--	--
0.010	458	129.3	104.2	0.074	287.2	17.77	0.17
0.025	454	114.4	139.6	0.067	319.5	25.55	0.25
0.050	451	123.2	102.2	0.062	328.4	31.11	0.31
0.075	446	102.6	112.5	0.044	338.1	51.11	0.51

D'après ces résultats, on peut conclure que :

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

*Dans le domaine cathodique, l'ajout du composé L en milieu corrosif se traduit par une légère modification des pentes de Tafel cathodique (B_c), montrant que la réaction de réduction des protons H^+ à la surface de l'acier XC48 n'est pas modifiée par l'addition des inhibiteurs et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure [5-8]. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage par ses sites actifs⁸. Un comportement de ce type a également été observé dans plusieurs travaux concernant le même alliage et le même milieu avec des bases de Schiff, des dérivés du triazole ou du thiadiazole [9-14].

*Dans le domaine anodique pour des potentiels supérieurs à -200 mV/ESC, le potentiel de désorption, (*appelé aussi potentiel de non polarisabilité ou potentiel of unpolarizability par Heusler et Cartledge ou par Bartos et Hackerman [15-17]*), est dépassé et l'inhibiteur n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques; la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement documenté dans le cas de l'acier dans des solutions d'acide chlorhydrique¹⁶⁻¹⁷.

Toutefois, même si l'inhibiteur se résorbe de la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodiques restent légèrement inférieures à celles du blanc. Ce qui indique clairement que l'adsorption et la désorption du ligand L dépendent du potentiel d'électrode.

*Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'électrode [18-22]. Notons également que les valeurs du potentiel de désorption sont pratiquement constantes (autour de -350 mV/ECS) pour les différentes concentrations étudiées, cela permet de suggérer que les valeurs du potentiel de désorption sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur [7].

*De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, la différence de potentiel de corrosion est inférieure à 85 mV [23-24] et que les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte d'inhibiteur et montrent clairement que l'inhibiteur L réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

L'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximale de 51,11% (pour 1 heure de trempage). Ces résultats sont en bon accord avec ceux déterminés à partir des mesures de perte de poids pour 10 heures.

III.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier de déterminer le mode d'action du ligand L. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M. Le diagramme de Nyquist de l'acier

immergé dans la solution d'acide avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur (*ligand L*) est représenté sur la **Figure III.3**.

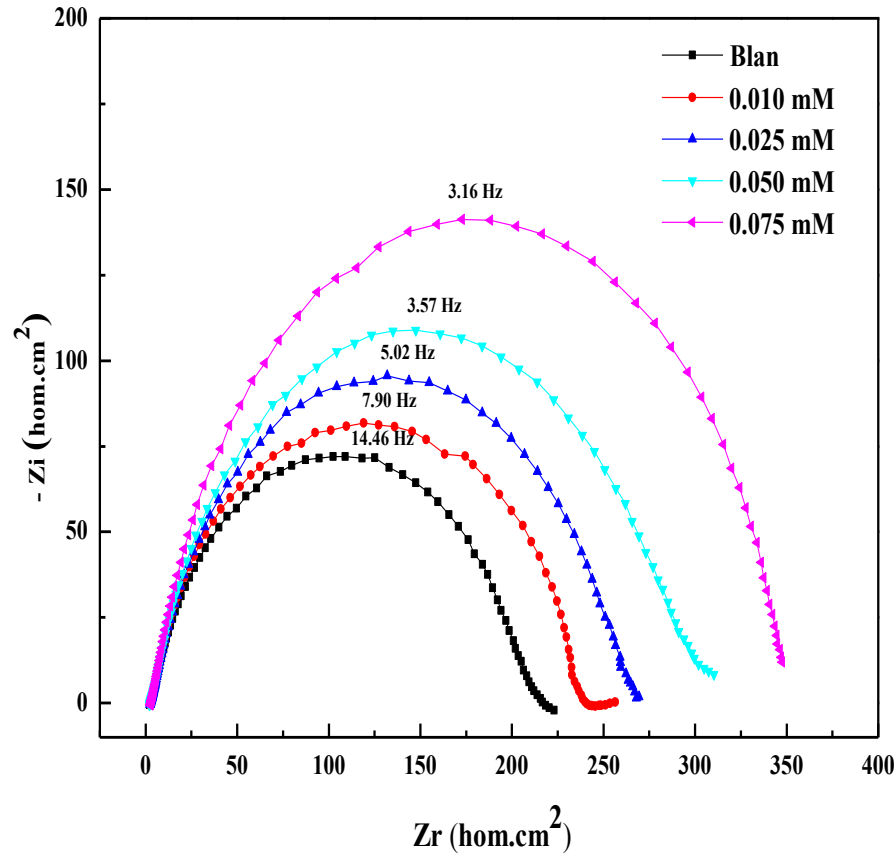


Figure III.3 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteur **L** à 25°C.

Le diagramme d'impédance électrochimique obtenu est constitué d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [25-26], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de surface, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [27-28]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [29-30].

L'efficacité inhibitrice (EI(%)) de corrosion est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) selon la relation suivante:

$$EI(\%) = \frac{R_{cto}^{-1} - R_{ct}^{-1}}{R_{cto}^{-1}} \times 100 \quad (3)$$

Où $R_{cto}^{-1} < R_{ct}^{-1}$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion ; avant et après addition d'inhibiteur. Lors de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, les valeurs des paramètres électrochimiques et celle de l'efficacité inhibitrice (EI(%)) obtenues par S.I.E pour différentes concentrations de ligand sont regroupées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC48 dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand L à 25°C.

Concentration (mM)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI (%)
Blanc	2.54	196.4	293.2	--
0.010	2.63	244.5	172.0	19.67
0.025	3.02	256.1	153.5	23.31
0.050	2.68	264.6	151.5	25.77
0.075	3.10	283.3	95.4	30.67

Les valeurs de la résistance de transfert R_{ct} deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de ligand L. La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption de molécules organiques à la surface de l'acier formant une couche protectrice contre la corrosion.

La double couche électrochimique formée à l'interface électrode/solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur de l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [31-33]. En effet, plus l'inhibiteur de corrosion s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche électrochimique diminue selon l'expression du modèle d'Helmutz [34-35] :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^0 \varepsilon}{d} S \quad (4)$$

Où :

d : Epaisseur du dépôt.

S : Surface de l'électrode.

ε : Permittivité du milieu.

ε^0 : Constante diélectrique.

En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote tels que, les triazoles, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le phénomène de dégagement d'hydrogène. Ces molécules sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électrodonneurs

comme les hétéroatomes (N, S et O) et les motifs aromatiques (*phényle*) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier XC48.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de concentrations de composé **L** en milieu HCl 1M est illustrée par la **Figure III.4**.

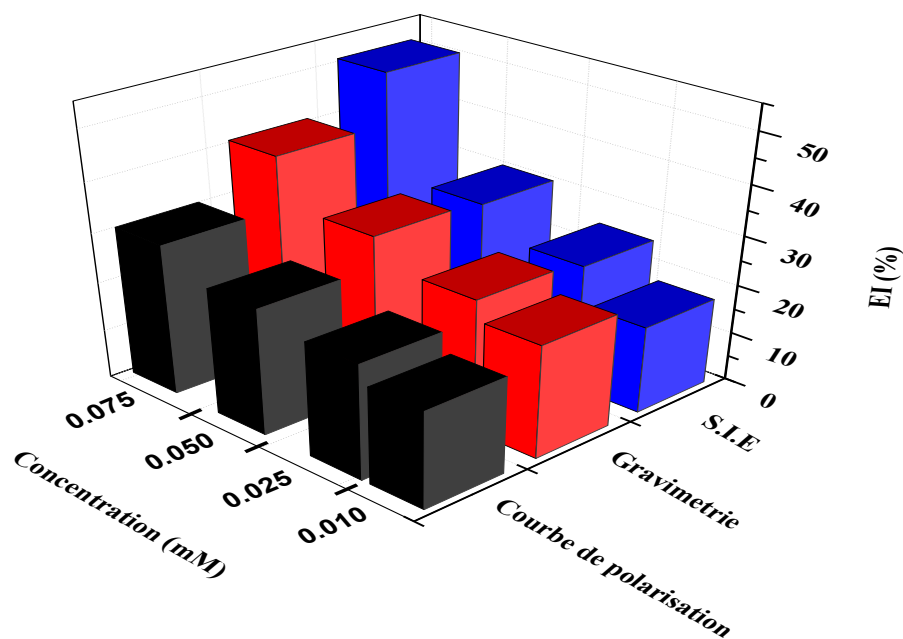


Figure III.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentrations de **L** dans (HCl 1M) obtenues par les trois méthodes d'études.

III.4. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

L'étude de l'évolution de la vitesse de corrosion et celle du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 25°C dans le milieu agressif HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteurs **L**, permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène d'inhibition. Le **tableau III.4** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (A) de l'acier dans HCl 1M et l'efficacité inhibitrice EI(%) à différents temps d'immersion du **L**; calculées par gravimétrie.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Tableau III.4 : Paramètres de corrosion de l'acier XC48 obtenus par gravimétrie dans HCl 1M, pour différents temps d'immersion à 25° en absence et en présence d'inhibiteur L, S=3.14 cm².

Concentration / temps (mM)	Δm (mg)	A (mg/cm ² h)	Θ	EI (%)
Blanc	476.3	15.16	--	--
0.010	288.1	9.17	0.40	40
0.025 10 Heures	240.7	7.66	0.48	48
0.050	190.6	6.07	0.60	60
0.075	150.2	4.78	0.68	68
Blanc	476.3	7.58	--	--
0.010	252.8	4.03	0.47	47
0.025 20 Heures	211.3	3.36	0.55	55
0.050	145.2	2.31	0.70	70
0.075	101.5	1.62	0.78	78
Blanc	476.3	5.04	--	--
0.010	232.5	2.46	0.51	51
0.025 30 Heures	190.8	2.01	0.60	60
0.050	120.5	1.27	0.75	75
0.075	082.6	0.87	0.83	83
Blanc	476.3	3.792	--	--
0.010	220.0	1.751	0.54	54
0.025 40 Heures	157.1	1.250	0.67	67
0.050	095.1	0.757	0.80	80
0.075	051.9	0.413	0.90	90

La vitesse de corrosion de l'acier XC48 et l'efficacité inhibitrice du composé L varient avec le temps d'immersion. L'efficacité inhibitrice de l'acier est plus importante (90 %) pour un temps

immersion dans l'acide HCl + ligand L est 40 h. Ces résultats sont représentés par un histogramme voir **Figure III.5**.

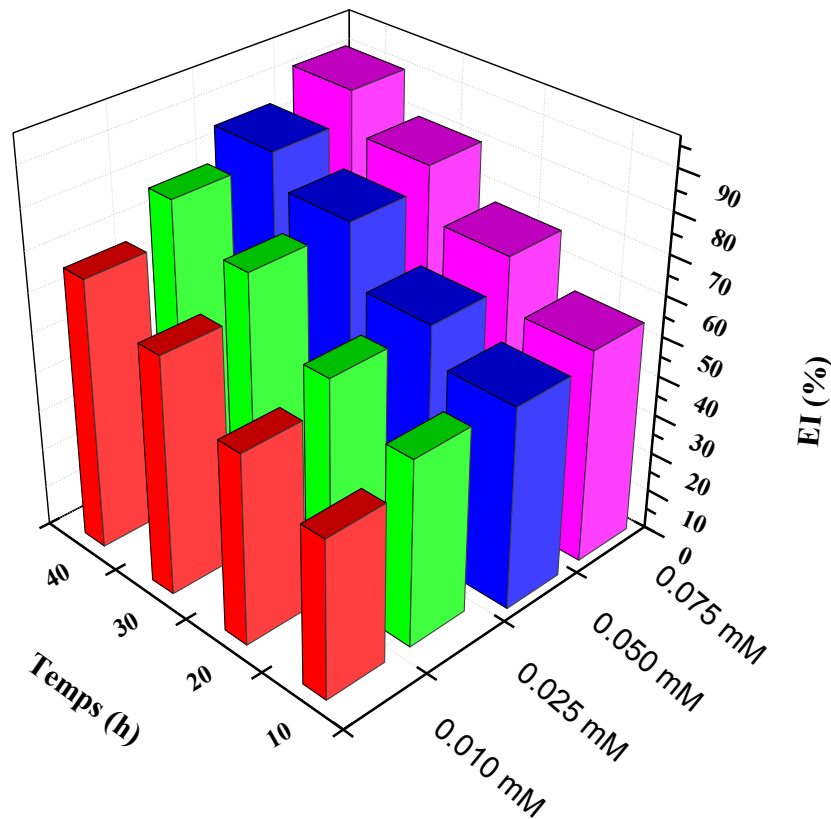


Figure III.5: Variation de l'efficacité inhibitrice L en fonction de concentrations dans HCl 1M obtenue pour différents temps.

III.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier XC48 a été réalisée par microscopie à force atomique.

Les images bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) de la surface de l'acier XC48 en absence et en présence d'inhibiteur pendant 40 h, sont représentés dans les **figures III.6** et **III.7**. La rugosité calculée est donnée dans le **tableau III.5**.

L'image de la surface de l'acier nu immergé dans HCl 1M, montre clairement que ce dernier est attaqué et qu'il subit une corrosion en absence d'inhibiteur avec une rugosité de surface importante, alors qu'en sa présence, la surface du métal est nettement protégée.

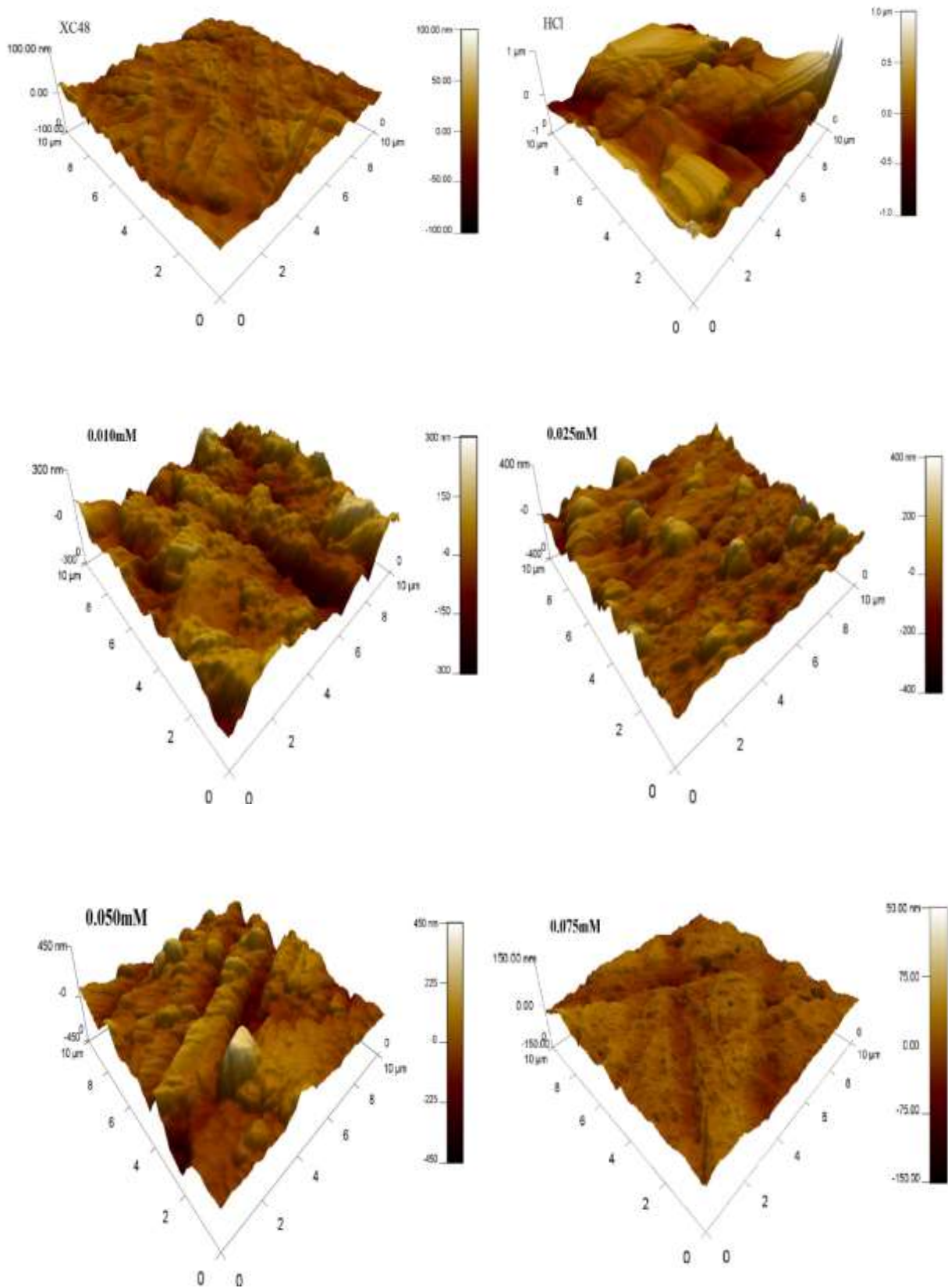


Figure III.6 : Image AFM en 3D de la surface de l'acier XC48 après 40 h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L.

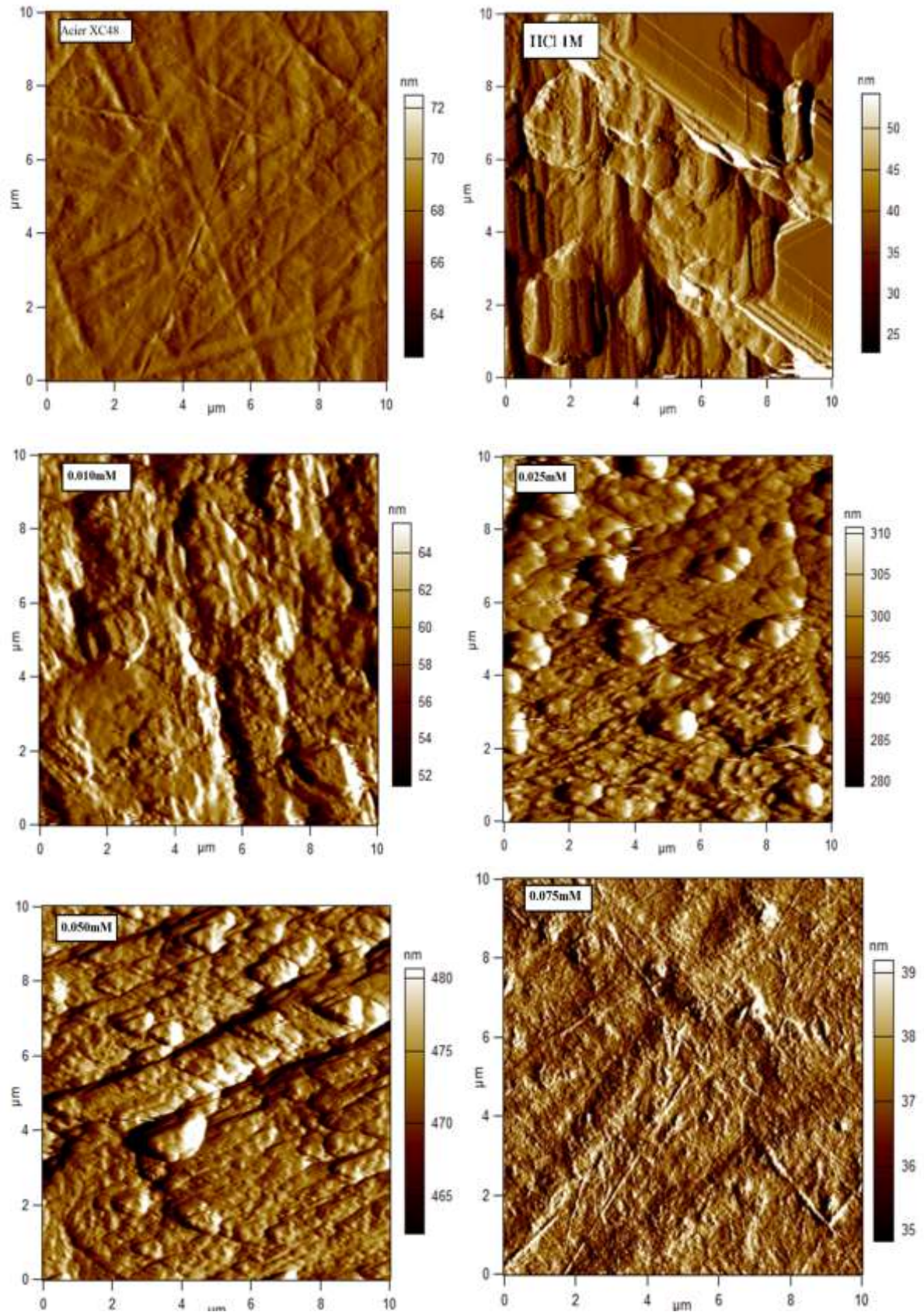


Figure III.7 : Image AFM en 2D de la surface de l'acier XC48 après 40 h d'immersion dans HCl en absence et en présence d'inhibiteur L.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Les valeurs de la rugosité sont regroupées dans le **tableau III.5**. Ce dernier montre que la valeur de la rugosité calculée de l'acier XC48 en HCl sans inhibiteur (187,456 nm) était supérieure à celle de l'acier seul (7,310 nm). Ceci confirme l'attaque de l'acide sur la surface d'acier. En présence d'inhibiteur la rugosité a été réduite à 47,051 nm pour une concentration optimale de 0,075 mM. Cette observation indique que les molécules d'inhibiteur ont été adsorbées sur la surface de l'acier XC48 et ont réduit la vitesse de corrosion du métal.

Tableau III.5: Paramètres de rugosité de l'acier XC48 obtenus par l'AFM dans HCl 1M, en absence et en présence d'inhibiteur L.

Paramètre de l'AFM	Acier XC48	HCl (1M)		Inhibiteur (mM)		
	0,010	0,025	0,050	0,075		
Rugosité (nm)	7,310	187,456	81,069	66,661	59,209	47,051

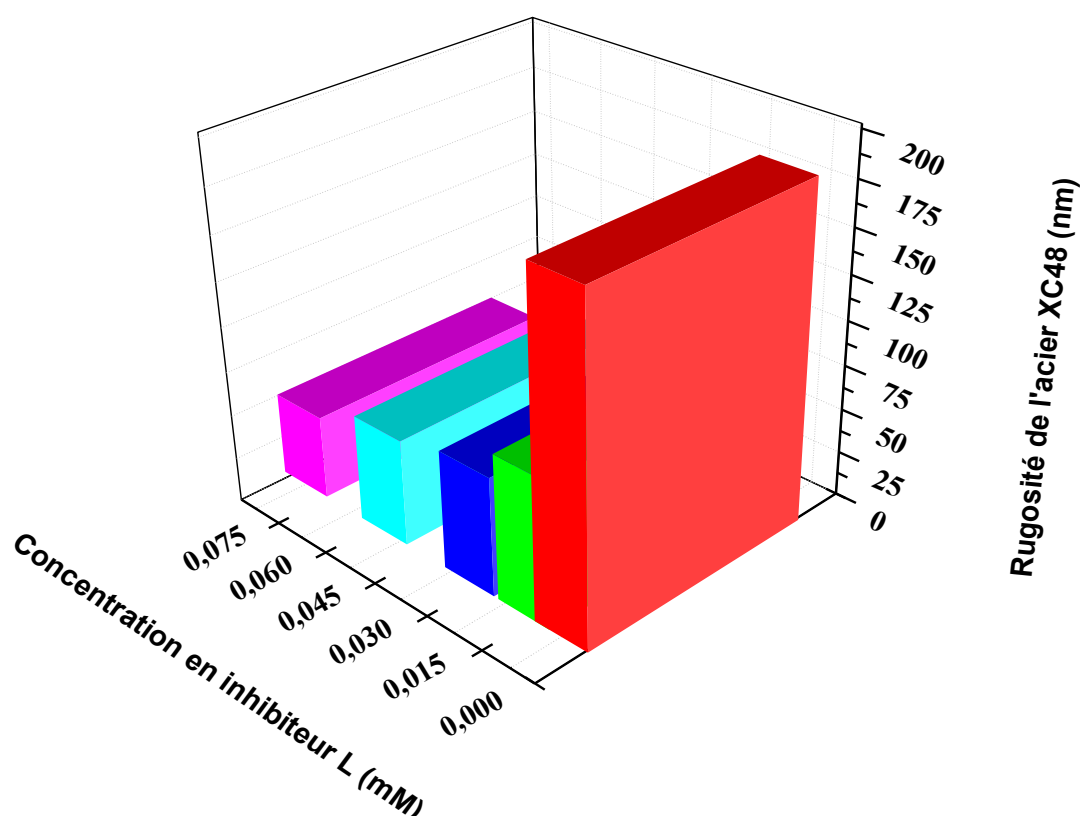


Figure III.8 : Variation de la rugosité de surface de l'acier XC48 en fonction de concentrations de l'inhibitrice L dans une solution de HCl 1M à 25 °C.

Conclusion

La détermination de l'efficacité de ce nouveau inhibiteur organique sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M a été effectuée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'impédance électrochimique). L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie à force atomique (**AFM**). L'étude menée sur la famille de pyridinephosphonate a montré qu'il est un inhibiteur efficace dans la corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration, elle dépend du potentiel de l'électrode. La réaction de réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et l'ajout de l'inhibiteur influe très peu sur le mécanisme de réduction des protons. L'effet du temps d'immersion a également été réalisé.

Cette étude a été effectuée pour toutes les concentrations et a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée à la surface métallique. L'observation de la surface de l'acier par AFM a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] I.B.Obot, N.O.Obi-Egbedi, *Curr.Appl.Phys.* 11(2011) 382.
- [2] A.Benyachi, M.Roch, J.Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et technique* 76(1988) 36.
- [3] Z. Tao, S. Zhang, Li.W.Houib, *Corro.Sci* 51(2009) 2588.
- [4] M.Tourabi, K.Nohair, M.Traisnel, J.Jama, F.Bentiss, *Corro.Sci.*75 (2013) 123.
- [5] F. Xu, J. Duan, S. Zhang, B. Hou, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4072.
- [6] A. Silva, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [7] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, M. Erbil, *Colloid. Surf. A* 312 (2008) 7.
- [8] H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amina, *Electroch. Acta*, 52 (2007) 63596.
- [9] A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [10] R. Solmaz et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312 (2008) 7.
- [11] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electroch. Acta*, 52 (2007) 6359.
- [12] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss , M. Lagrenee, *Corrosion Science*, 40 (1998) 391.
- [13] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez *Corrosion Science*, 41 (1999) 789.
- [14] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, B. Mernari , H. Elattari, *J. Appt. Electrochem.*, 29 (1999) 9.
- [15] F. Bentiss, M. Bouaniss, B. Mernari et al, *J. Applied Electrochem.* 32 (2002) 671.
- [16] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428.
- [17] D. Mac Farlane, S. Smedley, *J. Electrochem. Soc.*133 (1986) 2240.
- [18] Y. Feng, K. Siow, W. Teo, A. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829.
- [19] Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, *Corros. Sci.* 51 (2009) 569.
- [20] W. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 31 (1986) 467.
- [21] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.*119 (2010) 330.
- [22] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1.
- [23] N. Negma, N. Kandile, E. Badr, M. Mohammed, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94.
- [24] Q. Zhang, Y. Hua, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1881.
- [25] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929.

- [26] M. El Achouri, S. Kertit, H.Goultaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267.
- [27] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110.
- [28] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46.
- [29] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352.
- [30] K. Benchekroun, F. Dalard, J. Rameau, *New J. Chem.* 26 (2002) 946.
- [31] M. Moradi, J. Duan, X. Du, *Corros. Sci.* 69 (2013) 338.
- [32] S. Deng, X. Li, X. Xie, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276.
- [33] E. Cafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 146.
- [34] A. Fouda, A. Eldesoky, A. El-Sonbati, S. Salam, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1867.
- [35] A. Fouda, F. El-TaibHeakal, M. Radwan, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 391.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

La détermination de l'efficacité de ce nouveau inhibiteur organique sur la tenue à la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1 M a été effectuée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaires (courbes de polarisation potentiostatique) et transitoires (mesures de l'impédance électrochimique). L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie à force atomique (AFM). L'étude menée sur la famille de pyridinephosphonate a montré qu'il est un inhibiteur efficace dans la corrosion de l'acier en milieu acide. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration, elle dépend du potentiel de l'électrode. La réaction de réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et l'ajout de l'inhibiteur influe très peu sur le mécanisme de réduction des protons. L'effet du temps d'immersion a également été réalisé.

La courbe de polarisation montre, que les réactions électrochimiques anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur de corrosion L. Les courbes de Tafel ont montré que la protection est anodique et que l'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 51.11%.

Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, légèrement aplatie, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration. Les diagrammes de Nyquist indiquent la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier.

Afin, l'observation de la morphologie de surface de l'acier par AFM a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion avec une rugosité de surface (RMS) qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des caractérisations électrochimiques, gravimétriques et morphologiques du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier **XC48** en milieu acide (HCl 1M) sans ou avec addition de composé organique (ligand L).

Les courbes de Tafel ont montré que la protection et anodique et que l'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 51.11%. L'amplitude des diagrammes d'impédance électrochimique est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration. Les diagrammes de Nyquist indiquent la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier. La caractérisation morphologie de surface de l'acier par AFM a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion avec une rugosité de surface (RMS) qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Mots clés : Acide, AFM, XC48, Inhibiteur, Corrosion, ligand L.

المخلص

في هذا العمل، نحن مهتمون بدراسة الخصائص الكهروكيميائية والجاذبية والشكلية لقوة تثبيط التآكل لفولاذ XC48 في وسط حمضي (HCl 1M) بدون أو مع إضافة مركب عضوي (ligand L).

أظهرت منحنيات التافل أن الحماية والأنوديك وكفاءة التثبيط EI (%) تزداد مع زيادة تركيز المثبط لتصل إلى قيمة قصوى قدرها 51.11%. يتأثر حجم مخططات المعاوقة الكهروكيميائية بالتغير في التركيز، في الواقع، يزداد حجم الحلقة السعوية مع زيادة التركيز. تشير مخططات نيكويست إلى تكوين طبقة واقية على سطح الفولاذ. أظهر توصيف شكل السطح للصلب بواسطة AFM أن التثبيط يرجع إلى تكوين رواسب ملتصقة ومستقرة تحد من التآكل بخشونة السطح (RMS) التي تتناقص مع زيادة تركيز المثبط.

الكلمات الرئيسية: حمض، AFM، XC48، مثبط، تآكل، يجند L.

Abstract

In this work, we are interested in the study of the electrochemical, gravimetric and morphological characterizations of the corrosion inhibiting power of XC48 steel in an acidic medium (1M HCl) without or with the addition of an organic compound (ligand L).

The Tafel curves showed that the protection and anodic and that the EI inhibitory efficiency (%) increased with increasing inhibitor concentration to reach a maximum value of 51.11%. The amplitude of the electrochemical impedance diagrams is affected by the variation in concentration, in fact, the size of the capacitive loop increases with increasing concentration. Nyquist diagrams indicate the formation of a protective film on the surface of the steel. The surface morphology characterization of the steel by AFM has shown that the inhibition is due to the formation of an adherent and stable deposit which limits corrosion with a surface roughness (RMS) which decreases with the increase in the concentration of the inhibitor.

Keywords: Acid, AFM, XC48, Inhibitor, Corrosion, ligand L.