

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



BADJI MOKHTAR -
جامعة باجي مختار - عنابة

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

Juin 2013

Thème

**INFLUENCE DES INHIBITEURS SUR LA
CORROSION DE L'ACIER A37 DANS DIFFERENTS
MILIEUX ET LEURS EFFETS BIOCIDES SUR E. COLI**

Option

Chimie-Physique des matériaux

Par : Mme. OUCHENANE Sihem

DIRECTRICE DE THESE : Pr. ABDERRAHMANE Sihem Université Badji Mokhtar Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT:	Mr. MESSALHI Abdelghani	Pr.	Université Badji Mokhtar Annaba
EXAMINATEURS:	Mme. JAFFREZIC Nicole	Directrice CNRS	Université Claude Bernard 1 Lyon France
	Mr. BELMOKRE Kamel	Pr.	Université 20 Aout 1955 Skikda
	M ^{elle} CHOUCANE Sabiha	MCA.	Université Badji Mokhtar Annaba
	Mr. HAMLAOUI Youcef	MCA.	Université de Souk- Ahras

Remerciements

*Yesterday is history... tomorrow is mystery... and today is a gift...
that's why it's called... present!*

Eleanor Roosevelt

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant les années consacrées à la réalisation de ce travail au Laboratoire L. I. S. (Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces) de l'Université Badji Mokhtar, ANNABA.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Sihem Abderrahmane, Professeur à l'Université Badji Mokhtar, ANNABA, pour avoir accepté la charge de m'encadrer. Elle a su me donner une grande liberté d'initiative tout en restant toujours présente pour discuter des problèmes rencontrés, des résultats obtenus et des orientations à suivre. Son enthousiasme et son dynamisme m'ont permis à chaque fois de rebondir dans les moments difficiles. Je la remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a pu me fournir pendant la durée de cette thèse.

Ce travail n'aurait également pas pu se faire sans la volonté et l'efficacité de Monsieur Abdelaziz Himour, Professeur à l'Université Badji Mokhtar, ANNABA. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et à le remercier pour son aide et pour ses conseils scientifiques.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdelghani Messalhi, Professeur à l'Université Badji Mokhtar, ANNABA d'avoir eu la gentillesse de présider le jury de soutenance de ce travail.

J'exprime ma gratitude à Madame Nicole Jaffrezic, Directrice de recherche au CNRS, à l'Université Claude Bernard Lyon1 France, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Je tiens également à remercier Monsieur Kamel Belmokre, Professeur à l'université 20 Août 1954, SKIKDA, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Mademoiselle Sabiha Chouchane, Maitre de conférences (M.C.A.) à l'Université Badji Mokhtar, ANNABA, pour avoir accepté d'être examinatrice dans le jury de thèse.

Je voudrais également remercier vivement Monsieur Youcef Hamlaoui, Maitre de Conférences (M .C.A.) à l'Université de Souk-Ahras, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces (L. I. S.) : Mme. Amel Sedik, Mme. Nabila Bouasla, Melle. Amel Gharbi et Melle. Karima Abderrahim pour l'ambiance agréable de travail et pour leur amitié.

Résumé

Ce travail étudie l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A37, utilisé dans les circuits de refroidissement, dans 0,5 M NaCl et 1M H₂SO₄ auxquels ont été ajoutés des inhibiteurs non toxiques à différentes concentrations :

-Dans 0,5M NaCl, HEDP, nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O, nitrate de cérium Ce(NO₃)₃.6H₂O, chlorure de lanthane LaCl₃ et le miel naturel.

-Dans 1M H₂SO₄, le nitrate d'yttrium, l'iodure de potassium, la cystéine et la L-méthionine. Des mesures potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique et la résistance de polarisation ont été utilisées pour caractériser le mode d'action de chaque inhibiteur, afin d'optimiser sa concentration dans le milieu. Dans 0,5M NaCl, le maximum d'efficacité 99,65 % a été obtenu en présence du nitrate d'yttrium à 600 ppm, alors que dans H₂SO₄, la L-méthionine à 10⁻²M est le meilleur inhibiteur avec une efficacité de 83,43 %.

L'effet de synergie des inhibiteurs a également été examiné dans le milieu chloruré. Les différentes combinaisons utilisées sont : HEDP - nitrate d'yttrium; nitrate de cérium - nitrate d'yttrium et nitrate d'yttrium - chlorure de lanthane. La première présente une adsorption compétitive pour toutes les mixtures, avec un maximum d'efficacité (75,11%) pour 10ppm HEDP+200ppm Y³⁺. La deuxième se caractérise par une adsorption coopérative (s>1) pour : 600 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III) , et une adsorption compétitive (s<1) pour : 600 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III), avec un maximum d'efficacité(78,57%) pour 300 ppm Y(III) +100 ppm Ce(III). Pour la troisième, nous avons constaté une adsorption compétitive pour toutes les combinaisons utilisées, avec un maximum d'efficacité (85,15%) pour la combinaison 500 ppm chlorure de lanthane - 600 ppm nitrate d'yttrium. Dans le milieu acide, la synergie de toutes les combinaisons étudiées, nitrate d'yttrium - iodure de potassium, à un caractère coopératif; un maximum d'efficacité (66,92%) est atteint pour 400 ppm Y(III) + 0,5.10⁻¹M KI.

Enfin, l'effet biocide des inhibiteurs de corrosion, utilisés dans le milieu NaCl, a été expérimenté sur la bactérie Escherichia Coli K12 en fonction du temps de contact. Les résultats ont montré que, excepté HEDP, les inhibiteurs possèdent un effet biocide pour des temps de contact longs (t> 120 mn), à t =120mn la synergie (0,5 M NaCl +500 ppm LaCl₃) est plus importante avec une efficacité d'inactivation de 62%, représentant le double par rapport à celle obtenue par la solution chlorurée (0,5 M NaCl) seule.

Mots clés : corrosion, inhibiteurs, impédance, acier au carbone, effet biocide, E. Coli K12.

Abstract

This work studies the inhibition of corrosion of carbon steel A37, used in cooling circuits, in 0.5M NaCl and 1M H₂SO₄ to which was added non-toxic inhibitors at different concentrations:

-In 0.5M NaCl, HEDP, yttrium nitrate Y(NO₃)₃·6H₂O, cerium nitrate Ce(NO₃)₃·6H₂O, lanthanum chloride LaCl₃ and natural honey.

-In 1M H₂SO₄, yttrium nitrate, potassium iodide, cysteine and L-methionine.

Potentiodynamic, electrochemical impedance spectroscopy and polarization resistance measurements were used to characterize each inhibitor action mode to optimize its concentration in the medium. In 0.5M NaCl, maximum efficiency 99.65% was obtained in yttrium nitrate presence at 600ppm, whereas in H₂SO₄, L-methionine at 10⁻²M is the best inhibitor with an efficiency of 83.43%.

The inhibitors synergistic effect was also examined in chlorinated medium. Different used combinations are: HEDP-yttrium nitrate, cerium nitrate-yttrium nitrate and yttrium nitrate-lanthanum chloride. The first one presents a competitive adsorption for all mixtures, with maximum efficiency 75.11% for (10 ppm HEDP + 200ppm Y³⁺). However, the second one is characterized by a cooperative adsorption ($s > 1$) for 600 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III) and 300 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III), and a competitive adsorption ($s < 1$) for 600ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III) and 300 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III), with a maximum efficiency (78.57%) for 300 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III). Whereas for the third one, we found a competitive adsorption concerning all used combinations with maximum efficiency (85.15%) for the combination 500 ppm Lanthanum chloride-600 ppm yttrium nitrate. In acidic medium, the synergy of all studied combinations, yttrium nitrate-potassium iodide has a cooperative character; maximum efficiency (66.92%) is reached for 400ppm Y(III) + 0, 5.10⁻¹M KI.

At the end, corrosion inhibitors biocide effect, used in NaCl medium, was experienced on Escherichia Coli K12 bacteria according to contact time. Results showed that, except HEDP, inhibitors have a biocide effect for longer contact time ($t > 120$ mn), at $t = 120$ mn the synergy (0,5 M NaCl + 500 ppm LaCl₃) is more important with inactivation efficiency of 62% , representing the double compared to the obtained one by the chlorinated solution (0,5 M NaCl) alone.

Key words: corrosion, inhibitors, impedance, carbon steel, biocide effect, E. Coli K12.

ملخص:

في هذا العمل تمت دراسة موانع (مثبطات) تآكل الحديد الصلب الكربوني A37، المستخدم في دوائر التبريد وذلك بإضافة مثبطات غير سامة بتراكيز مختلفة لمحلول كلور الصوديوم NaCl 0.5M و محلول حمض الكبريت H₂SO₄ 1M:

- أضيف لمحلول كلور الصوديوم 0.5M، HEDP، نترات الإيتريوم Y(NO₃)₃·6H₂O ونترات السيريوم Ce(NO₃)₃·6H₂O، كلور اللانثانوم LaCl₃ والعسل الطبيعي.

- أضيف لمحلول حمض الكبريت H₂SO₄ 1M، نترات الإيتريوم، يوديد البوتاسيوم، السيسيتين و لميثيونين.

من أجل إظهار كيفية فعل كل مثبط و تعيين أفضل تركيز له في الوسط، و ظفت تقنيات كهر و كيميائية ثابتة و أخرى مترددة (SIE) وكذا قياسات مقاومة الاستقطاب.

. بالنسبة لمحلول كلور الصوديوم 0,5 M، تحصلنا على الفعالية القصوى 99,65% في وجود نترات الإيتريوم بمقدار 600 ppm، بينما في محلول حمض الكبريت H₂SO₄ فكان الميثيونين بتركيز 10⁻² M المثبط الأفضل و بفعالية تقدر بـ 83,43 %.

كما تمت دراسة الفعل التآزري لمثبطات الصدأ في محلول يحتوي شوارد الكلور. واستعملت في هذه الدراسة التراكيب المختلفة التالية:

- HEDP - نترات الإيتريوم؛ نترات الانثرونوم - نترات السيريوم و نترات الإيتريوم- كلور اللانثان. يعرض الأول امتزاز (استجذاب) تنافسي لجميع التركيبات بفعالية قصوى تقدر بـ 11,75 % من أجل 10ppm HEDP+200ppm Y³⁺. يتميز الثاني بالامتزازات تعاونية (>1s) من أجل : 100 ppm Y(III) + 600 ppm Ce(III) و (100 ppm Ce(III) + 300 ppm Y(III)) ومن أجل 50 ppm Y(III) + 600 ppm Ce(III) و (50 ppm Ce(III) + 300 ppm Y(III)) فتميز ب امتزاز تنافسي (<1s) بفعالية قصوى تقدر بـ 57,78% من أجل 100 ppm Ce(III) + 300 ppm Y(III). بالنسبة للتركيبات الثلاثة لوحظ استجذاب تنافسي من أجل كل التركيبات المستعملة و بفعالية قصوى 11,85% من أجل مزج (500 ppm LaCl₃ + 600 ppm Y(NO₃)₃·6H₂O) في الأوساط الحمضية فكان التأثير التآزري تعاوني بالنسبة لكل التركيبات المدروسة و المتمثلة في نترات الإيتريوم - يود البوتاسيوم بفعالية قصوى 92,66% من أجل 0,5.10⁻¹M KI + 400 ppm Y(III).

في الأخير جرب الفعل الحيوي لمثبطات التآكل المستعملة في محلول NaCl على بكتيريا Escherichia Coli K12 بدلالة زمن التلامس. بينت النتائج انه في ماعدا HEDP فلمثبطات التآكل فعل حيوي من أجل أزمنة تلامس طويلة (t > 120 mn)، عند t = 120mn تآزر (0,5 M NaCl + 500 ppm LaCl₃) يمثل أهمية كبيرة بفعالية تعطيل 62% و التي تمثل ضعف ما حصلنا عليه من أجل محلول (NaCl 0,5 M) وحده.

الكلمات الرئيسية: التآكل، و مثبطات التآكل، الممانعة، الكربون الصلب، تأثير الحيوي، E. Coli K12.

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1.	Solubilité des hydroxydes ferreux en fonction du pH.	07
I.2.	Solubilité des hydroxydes ferriques en fonction du pH.	08
I.3.	Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert.	10
I.4.	Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert matière (diffusion de l'Oxygène dissous par exemple).	11
I.5.	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide.	14
I.6.	Diagramme fer-carbone	
I.7.	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	15
I.8.	Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'impédance électrochimique. (a)diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique.	21
I.9.	Mécanisme de précipitation – redissolution, d'après Crolet mécanisme de formation directe	22
I.10.	Dépôt anion –sélectif, d'après Sato	25
I.11.	Dépôt cation –sélectif, d'après Sato	26
I.12	Influence de la teneur en oxygène dissous dans une solution aqueuse de NaCl de concentration variable, sur la vitesse de corrosion du fer.	27
II. 1.		
II .2.	Schéma d'une fonction de transfert.	31
II.3.	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	45
II.4.	Tracé de l'équation (II.4) pour 2 systèmes (1)fer en milieu sulfurique à 10Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40Hz.	46
II.5.	Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation (II.4) en fonction des fréquences à des potentiels de polarisation (courbe U_1, U_2, U_3).pour un système électrochimique donné.	47

II.6.	Représentation schématique de la double couche par Kaufman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives)	47
II.7.	Schéma de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.	48
II.8.	Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe Nyquist.	52
II.9.	Tracé des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode.	53
	Phénomène de biofouling sur la coque d'un navire.	54
II. 10.	Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode.	55
II. 11.	Détermination du paramètre α à partir de la pente de la double couche dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques.	55
II. 12.	Tracé du rapport Q_{eff} / Q_{dl} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques.	56
II. 13.	Schéma du montage électrochimique utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques.	58
III. 1.	Micrographies de l'acier A37 après attaque au «nital».	61
III. 2.	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier A37 à différentes concentrations des ions chlorures.	68
III.3.	Courbe de polarisation de l'acier A37 à différentes concentrations des ions chlorures.	69
III. 4.	Diagramme de Nyquist (a), et de Bode (b, c), de l'acier A37 après 40 min d'immersion dans une solution chlorurée à différentes concentrations.	71
III.5.	Circuit équivalent modélisé de l'interface électrode /électrolyte.	72
III.6.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence de l'HEDP à différentes concentrations.	76
III.7.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans 0,5M NaCl en absence et en présence de HEDP à différentes concentrations.	78
III.8.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du nitrate d'yttrium à différentes concentrations.	81

III.9.	Diagramme d'impédance de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans 0,5M NaCl à différentes concentrations de nitrate d'yttrium.	83
III.10.	Circuits équivalents utilisés pour modéliser les diagrammes d'impédance de l'acier ; (a) pour les concentrations 0, 200 et 600 ppm, (b) pour la concentration 400 ppm.	83
III.11.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl en absence et en présence du nitrate de cérium à différentes concentrations.	84
III.12.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du nitrate de cérium à différentes concentrations.	87
III.13.	Circuit équivalent des diagrammes d'impédance pour les concentrations 100, 200, et 400 ppm de la figure III.12.	88
III.14.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl en absence et en présence de LaCl ₃ à différentes concentrations.	89
III.15.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 1h d'immersion dans 0,5M NaCl à différentes concentrations de LaCl ₃ : (a) en représentation de Nyquist, (b, c) en représentation de Bode.	91
III.16.	Circuit équivalent des diagrammes d'impédance de la figure III.14.	92
III. 17.	Spectre FTIR (Transformation de Fourier Infrarouge) du miel.	93
III.18.	Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M NaCl en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations.	94
III.19.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2h d'immersion en présence du miel naturel à différentes concentrations. (a) présentation de Nyquist, (b et c) présentation de Bode.	95
III.20.	Circuit équivalent des diagrammes d'impédance de la figure III.18.	96
III. 21.	Microscopies optique (X200) de l'acier A37 après 24 h d'immersion dans 0,5M NaCl : a) sans inhibiteur, b) + 600 ppm d'yttrium, c) + 100 ppm de cérium, d) + 500 ppm de lanthane, e) + 20 ppm de HEDP, f) + 1000 ppm du miel naturel.	98 99
III. 22.	Efficacités inhibitrices calculées à partir de la densité de courant pour les concentrations optimales des différents inhibiteurs dans 0,5 M NaCl.	100
III. 23.		

III. 24.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium à différentes concentrations.	102
III. 25.	Diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist avec le circuit équivalent (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 en milieu H ₂ SO ₄ à 1M à différentes concentrations du nitrate d'yttrium après 30 min d'immersion.	103
III. 26.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1M sans et avec addition du KI à différentes concentrations.	105
III. 27.	Diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist avec le circuit équivalent (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 en milieu H ₂ SO ₄ à 1M sans et avec addition du KI à différentes concentrations.	107
III. 28.	Courbes de polarisation de l'acier A37 en milieu H ₂ SO ₄ à 1M à différentes concentrations de la cystéine.	109
III. 29.	Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 en milieu H ₂ SO ₄ à 1M à différentes concentrations de la cystéine, après 30 mn d'immersion.	111
III. 30.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1M en absence et en présence de la L-méthionine à différentes concentrations.	113
III. 31.	Diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1M en absence et en présence de la L- méthionine à différentes concentrations après 30 mn d'immersion.	115
IV.1.	Microscopies optiques de l'acier A37 après 24 heures d'immersion dans H ₂ SO ₄ 1M: a) sans inhibiteur, (b) + 400 ppm d'yttrium, (c) + 10 ⁻¹ M KI, (d) + 10 ⁻¹ M de la cystéine, (e) + 10 ⁻² M de L-méthionine.	116
IV.2.	Efficacités inhibitrices des inhibiteurs utilisés dans le milieu H ₂ SO ₄ à 1M.	125
IV.3.	Courbes de polarisation de l'acier A37 immergé dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés.	128
IV.4.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés.	130
IV.5.	Courbes de polarisation de l'acier A37 en milieu NaCl à 0,5 M absence et en présence de nitrate d'yttrium Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O; du nitrate de cérium Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O et de leurs différentes synergies.	132

IV.6.	Diagrammes de Nyquist de l'acier A37 dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons d'inhibiteurs après 2 h d'immersion.	133
IV.7.	Diagrammes de Nyquist de l'acier A37 dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons d'inhibiteurs après 24 h d'immersion.	135
IV.8.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, de chlorure de lanthane $LaCl_3$ et de leurs différentes combinaisons.	138
IV.9.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons.	140
V. 1.	Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, d'iodure de potassium KI et de leurs synergies.	142
V. 2.		
V. 3.	Diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; d'iodure de potassium KI et de leurs synergies.	149
V. 4.		
	La bactérie <i>E. Coli K12</i>	150
V. 5.	Schéma d'une bactérie Gram-négatif.	151
	Coupe de l'enveloppe d'une bactérie Gram-négatif	154
V. 6.	Courbe de croissance bactérienne en milieu liquide, dans un système en batch.	157
V. 7.	<i>E. Coli K 12</i> cultivée sur gélose nutritive P.C.A	158
	Préparation d'une solution à 0,5 D.O. ($\lambda = 450$ nm) correspondant à 10^{+8} UFC/ml.	160
V. 8.	Protocole expérimental pour l'étude de l'effet biocide des inhibiteurs.	162
V. 9.	Nombre moyende bactéries <i>E. Coli K12</i> au temps initial.	165
	Nombre moyendes <i>E. Coli K12</i> à des temps de contact courts ($t < 300s$)	
V. 10.	Nombre moyende <i>E. Coli K12</i> en fonction des temps de contact longs	168

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1.	Valeurs de différentes propriétés du fer.	16
I.2.	Influence des éléments d'alliage sur les propriétés physiques des aciers.	17
I.3.	Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25C°.	20
II.1.	Caractéristiques physiques et chimiques de l'HEDP.	59
II.2.	Teneur en éléments d'addition d'un acier EN10025.	60
III.1.	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation.	70
III.2.	Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance.	72
III.3.		73
III.4.	Type de phosphonates utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion.	77
III.5.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans la solution NaCl 0,5 M en présence de l'HEDP à différentes concentrations.	79
III.6.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance en présence de HEDP à différentes concentrations.	82
III. 7.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence d'yttrium à différentes concentrations.	84
III .8.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2h d'immersion dans 0,5 M NaCl en absence et en présence de l'yttrium à différentes concentrations.	87
III.9.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du cérium à différentes concentrations.	88
III.10.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl sans et avec le cérium à différentes concentrations.	90
III.11.		

	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl sans et avec le LaCl ₃ à différentes concentrations.	92
III.12.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence de différentes concentrations de LaCl ₃ .	95
III.13.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations.	97
III. 14.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations.	101
III. 15.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ 1 M à différentes concentrations du nitrate d'yttrium.	103
III. 16.	Efficacités inhibitrices et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1 M sans et avec addition d'yttrium.	104
III. 17.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1 M sans et avec addition de KI à différentes concentrations.	106
III. 18.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1 M sans et avec addition de KI à différentes concentrations.	108
III. 19.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier A37 dans le milieu H ₂ SO ₄ à 1 M à différentes concentrations de la cystéine.	110
III. 20.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1 M en absence et en présence de la cystéine à différentes concentrations.	112
III. 21.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier A37 dans H ₂ SO ₄ à 1 M en absence et en présence de la L-méthionine à différentes concentrations.	114
IV. 1.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier A37 en milieu H ₂ SO ₄ à 1 M sans et avec addition de la L-méthionine.	127
IV.2.	Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37	129
IV. 3.		

	immergé dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés	131
IV. 4.	Efficacités inhibitrices paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 immergé dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés.	
IV. 5.	Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 0,5 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; du nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et de leurs différentes synergies.	134
IV. 6.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes synergies d'inhibiteurs après 2 h et 24 h d'immersion.	137
IV. 7.	Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl 0,5 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, du chlorures de lanthane et de leurs différentes combinaisons.	139
IV. 8.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes synergies.	141
V. 1.	Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, d'iodure de potassium KI et de leurs différentes synergies.	143
V. 2.	Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, d'iodure de potassium KI et de leurs différentes synergies.	151
V.3.	Composition chimique et fonctions des principaux constituants d'une cellule bactérienne Gram-négatif. Abréviations : \emptyset = diamètre, L = longueur.	161
V. 4.	Dénombrement des colonies des <i>E. Coli K.12</i> au temps initial.	163
V.5.	Dénombrement des <i>E. Coli K.12</i> aux temps de contact courts (Premier essai).	163

V. 6.	Dénombrement des <i>E. Coli K.12</i> aux temps de contact courts (Deuxième essai).	166
V. 7.	Nombre moyen des <i>E. Coli K.12</i> à des temps de contact courts ($t < 300$ s)	166
V. 8.	Dénombrement des <i>E. Coli K.12</i> aux temps de contact longs (Premier essai).	166
	Dénombrement des <i>E. Coli K.12</i> aux temps de contact longs (Deuxième essai).	166

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	2
--------------------------	----------

CHAPITRE I

CORROSION ET PROTECTION DES ACIERS ORDINAIRES

Introduction.....	5
I.1. Corrosion des aciers ordinaires.....	6
1.1.1. Approche cinétique.....	9
1.1.2. Facteurs influents.....	11
I.2. La matrice du fer : métallurgie et corrosion.....	14
I.2.1. Définition.....	14
I.2.2. Propriétés du fer.....	16
I.2.3. Influence des éléments d'alliages.....	17
I.3. Evaluation de la corrosion des aciers ordinaires.....	18
I.3.1. Méthodes classiques	18
I.3.2. Méthodes électrochimiques.....	19
I.3.3. Analyse critique de ces méthodes d'analyse.....	23
I.4. Influence de la présence d'un dépôt de produits de corrosion.....	24
I.4.1. Formation de dépôt.....	24
I.4.2. Caractéristiques des dépôts.....	25
I.4.3. Stabilité du dépôt-Adhérence.....	29
I.4.4. Stabilité du mode de corrosion uniforme et risque de corrosion localisée	31
I.5. Protection des aciers ordinaires de la corrosion.....	32
I.5.1. Prévention de la corrosion.....	32
I.5.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	32
1.5.2.1. Définition.....	32
1.5.2.2. Propriétés et classes d'inhibiteurs.....	32
I.5.3. Mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits de refroidissement.....	35
Références bibliographiques.....	38

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	42
Introduction	43
II.1 Techniques expérimentales	43
II.1.1. Méthodes stationnaires.....	43
a) Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	44
b) Courbes de polarisation.....	45
c) Mesures de la résistance de polarisation linéaire.....	45
II.1.2. Méthodes transitoires.....	48
II.1.2.1 Définition et principe.....	51
II.1.2.2 Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.....	57
II.1.2.3 Exploitation des résultats.....	57
II.1.3. Méthodes d'analyse utilisées.....	57
II.1.3.1. Microscope optique.....	57
II. 2. Conditions expérimentales	57
II. 2.1. Montage expérimentale.....	58
II. 2.2. Solutions et matériaux étudiés.....	59
II. 2.2.1. Solutions.....	62
II. 2.2.2. Matériau.....	62
II.3. Protocole des mesures électrochimiques	62
II.3.1. Préparation de l'échantillon.....	62
II.3.2. Courbes courant - tension.....	62
II.3.3. Résistance de polarisation.....	63
II.3.4. Impédance électrochimique.....	63
Références bibliographiques	

CHAPITRE III

EFFETS DES INHIBITEURS DANS 0,5 M NaCl ET 1 M H₂SO₄

66

Introduction.....

III.1. Etude du comportement électrochimique de l'acier A37 en milieu NaCl à 0,5 à M.....

67

III.1.1. Etude de l'effet de la concentration des ions chlorures sur la corrosion de l'acier A37 en absence d'inhibiteur.....
a. Suivi du potentiel d'abandon.....
b. Courbe de polarisation.....
c. Diagramme d'impédance.....

67

68

69

71

III.1.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de chaque composé en milieu NaCl à 0,5M.....

73

73

III.1.2.1. Effet de l'HEDP.....

76

78

a. Courbes de polarisation.....
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....

80

III.1.2.2. Effet du nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O.....

81

83

a. Courbe de polarisation.....
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....

84

III.1.2.3. Effet du nitrate de cérium Ce(NO₃)₃.6H₂O.....

84

87

a. Courbes de polarisation.....
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....

89

III.1.2.4. Effet du chlorure de lanthane LaCl₃.....

89

91

a. Courbes de polarisation.....
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....

93

III.1.2.5. Effet du miel naturel.....

93

94

a. Caractérisation du miel par La méthode FTIR.....
b. Courbes de polarisation.....
c. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....

94

III.1.4. Observation de la surface de l'acier A37 par le microscope EICA dans 0,5M NaCl (X200).....

97

99

III.1.5. Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés.....

III.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier A37 en milieu acide H₂SO₄ à 1M.....

100

III.2. 1.Etude du comportement de l'acier A37 en milieu H₂SO₄ en présence des inhibiteurs minéraux.....

100

100

III.2.1.1. Influence de la concentration du nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O.....

100

a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir de tracer des courbes de polarisation.....	101
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	103
III.2.2. Influence de la concentration de l'iodure de potassium (KI).....	103
a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir des droites de Tafel.....	104
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	107
III.2.2. Etude du comportement de l'acier A37 en milieu H ₂ SO ₄ en présence d'inhibiteurs organiques.....	107
III.2.2.1. Influence de la concentration de la cystéine.....	107
a. Tracé des courbes de polarisation.....	109
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	111
III.2.2.2. Influence de la concentration de la L-méthionine	111
a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir des tracés des courbes de polarisation.....	112
b. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	115
III.2.2. Observation de la surface de l'acier A37 par le microscope optique.....	116
III.2.3. Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs utilisés dans le milieu H ₂ SO ₄ à 1M.....	117
Références bibliographiques.....	

CHAPITRE IV

EFFET SYNERGIQUE DES INHIBITEURS SUR LA CORROSION DE L'ACIER A37

	124
Introduction.....	
IV. 1. Etude de l'effet de synergie entre l'HEDP et le nitrate d'yttrium dans le milieu NaCl à 3,2%.....	125
	125
IV. 1. 1. Courbes de polarisation.....	128
IV. 1. 2. Diagrammes d'impédance.....	
IV. 2. Etude de l'effet de synergie entre le nitrate d'yttrium et le nitrate du cérium.....	130
	130
IV. 2. 1. Courbes de polarisation.....	132
IV. 2. 2. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	
IV. 3. Etude de l'effet de synergie entre le nitrate d'yttrium et le chlorure de lanthane.....	135
	135
IV. 3. 1. Courbes de polarisation.....	138
IV. 3. 2. Diagrammes d'impédance.....	
IV. 4. Etude de l'effet de synergie entre le nitrate d'yttrium et l'iodure de potassium dans H₂SO₄ à 1M.....	140
	140
IV. 4. 1. Courbes de polarisation.....	142
IV. 4. 2. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	144
Références bibliographiques.....	

CHAPITRE V

EFFET BIOCIDES DES INHIBITEURS D'ETUDE SUR LA BACTERIE E. COLI K12

	146
Introduction.....	148
V. 1. Rappels bibliographiques.....	148
	148
V.1. 1. Le model bactérien.....	149
V.1. 1. 1. Propriétés générales des Escherichia Coli.....	153
V. 1. 1. 2. Organisation générale.....	
V.1. 1. 3. La croissance bactérienne.....	156
V. 2. Protocole expérimental.....	156
	156
V. 2. 1. Souche et pré-culture	157
V. 2. 2. Activation de la souche bactérienne.....	
V. 2. 3. Mesure de la densité optique	159
V. 2. 4. Protocole expérimental de l'étude de l'effet biocide des inhibiteurs de corrosion.....	161
V. 3. Résultats et discussion.....	
	161
V.3.1. Dénombrement des colonies de bactéries E. Coli K12 au temps initial.....	162
V. 3. 2. Dénombrement des E. Coli K12 après des temps de contact courts.....	166
V. 3. 3. Dénombrement des E. Coli K12 après des temps de contact longs.....	169
Références bibliographiques.....	170
ANNEXE 1.....	170
ANNEXE 2.....	172
Conclusion Générale.....	

Introduction

Introduction

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'utilisation de plusieurs métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'inhibiteurs toxiques (chromates, nitrites, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées ces composés, depuis une cinquantaine d'années, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion de l'acier au bas carbone (A37) dans deux milieux différents (chloruré et acide) et de développer l'utilisation des inhibiteurs de différents types pour sa protection dans ces milieux. Le choix de son utilisation dans les circuits de refroidissement est justifié par un coût moins onéreux par rapport à d'autres aciers. L'utilisation de l'eau de mer dans les circuits de refroidissement et l'acide sulfurique comme agent décapant justifie également le choix du milieu d'essai.

Dans notre étude, nous avons choisi différents types d'inhibiteurs, notre choix a été basé sur la disponibilité, le coût et surtout la non toxicité de ces composés. Dans le milieu NaCl, nous avons choisi :

- (a) les terres rares qui sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu chloruré ; ils sont considérés comme des « molécules vertes » et biodégradables.
- (b) Les phosphonates ont été utilisés depuis longtemps dans les circuits de refroidissement comme des inhibiteurs de corrosion et des tartres.
- (c) Le miel naturel qui est connu par sa disponibilité et son coût raisonnable est considéré actuellement comme un inhibiteur de corrosion efficace et non toxique.

Dans le milieu acide, nous avons étudié deux types d'inhibiteurs minéraux : le nitrate d'yttrium et l'iodure de potassium KI, et deux types d'inhibiteurs organiques base d'acides aminés : la cystéine et la Méthionine.

Ce mémoire de thèse se compose d'une introduction générale, de cinq chapitres et d'une conclusion générale :

- Le premier chapitre présente succinctement des éléments généraux sur les aciers au carbone, et leur protection contre la corrosion, puis une mise au point bibliographique spécifique aux inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier au carbone.
- Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes d'étude et d'analyse, ainsi que les conditions et dispositifs expérimentaux employés dans ce travail.
- Le troisième chapitre présente l'étude de l'action inhibitrice de chaque inhibiteur dans les deux milieux (chloruré et acide). Pour cela nous avons étudié le mécanisme de chaque inhibiteur dans son milieu d'étude par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.
- Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier en présence de mélange d'inhibiteurs par les méthodes électrochimiques. Puis, l'effet de synergie observé est discuté en termes d'adsorption coopérative ou compétitive.
- Le dernier chapitre a été focalisé sur l'effet biocide des inhibiteurs étudiés sur la bactérie E. Coli K12. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la concentration optimale de chaque inhibiteur sur la E. Coli K12 différents temps de contact.

Chapitre I

Corrosion et protection des aciers ordinaires

Introduction

Au XXe siècle, les problèmes de la corrosion ont vu leur importance grandir considérablement, spécialement durant les quatre dernières décennies. Par les coûts qu'elle occasionne, la corrosion a alors pris un poids économique qui ne peut plus être négligé. Dans les grandes entreprises chimiques mondiales, le coût de la corrosion représente régulièrement 4% du PNB dont un cinquième pour la bio corrosion. Le développement des besoins de la résistance à la corrosion entraîné le développement d'un très grand nombre de matériaux. Quin 'existaient pas auparavant, en particulier, les alliages métalliques. En retour, ce développement des matériaux a multiplié les cas défigurés et augmenté le nombre et la diversité des problèmes de corrosion. Il en résulte qu'à l'heure actuelle, la résolution et la nature même des problèmes de corrosion sont intimement liées aux choix des matériaux.

La lutte contre la corrosion est une discipline scientifique et technique en perpétuelle évolution. On peut donc avancer que, sauf un cataclysme économique, il n'y aura sans doute jamais de situation totalement stabilisée. Pour autant, on observe également que la nature même de cette évolution est en progression. Les études antérieures de faisabilité se sont muées en études d'optimisation. Les recherches en corrosion se sont alors tournées vers des propriétés de plus en plus fines et spécifiques, et elles furent conduites dans des cadres de plus en plus confidentiels. Il en résulte que la situation actuelle se caractérise par une lente évolution quantitative, fine et permanente, mais de plus en plus pointues spécifique, alors que la situation générale qualitative est globalement stabilisée depuis vingt ans. Il en résulte aussi que la compréhension de la situation actuelle nécessite de remonter à des évolutions beaucoup plus anciennes. Lorsque la lutte contre la corrosion se réduisait au remplacement de pièces corrodées en matériau ordinaire, les coûts de fonctionnement réels étaient fractionnés, et devenaient difficiles à saisir dans leur globalité. Malgré un total élevé, on y prêtait donc peu attention. De nos jours, le choix d'un matériau résistant conditionne souvent, *a priori*, le coût d'investissement, et donc la rentabilité attendue de tel ou tel projet. De la même façon, pour une activité existante, les incidents de corrosion peuvent compromettre gravement les taux de rentabilité initialement prévus. Ainsi, au stade la fois de la conception et de la conduite des installations, la maîtrise la corrosion est devenue absolument primordiale. De plus en plus de directions générales y sont aujourd'hui sensibilisées, elles investissent en études sont de ce fait de plus en plus importantes.

I.1. Corrosion des aciers ordinaires

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur du métal, par opposition à la corrosion localisée.

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH où le métal est actif (diagramme de Pourrai [1]). La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion généralisée décrite par la réaction (I.1) :



M : désigne le métal.

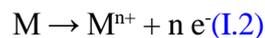
M^{n+} : l'ion correspondant.

Red : désigne l'espèce réduite.

O_{xz+} : l'oxydant associé.

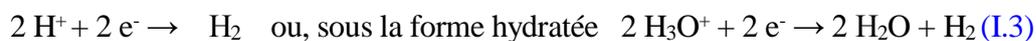
Lorsque les sites de réaction sont très proches les uns des autres et répartis au hasard sur la surface métallique et dans le temps, il se produit une corrosion généralisée (hypothèse de Wagner-Traud), qui se traduit par une dissolution uniforme du matériau.

La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



Le cation dissous peut ensuite se présenter sous différentes formes (hydratée, hydrolysée...) ou encore former des liaisons plus complexes. La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont :

- La réduction du proton H^+ (ou H_3O^+) en milieu acide :



La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en

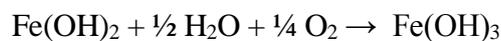
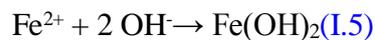
protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu au voisinage de la surface, en ions Fe^{2+} , qui entraînent la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion (figure I.1).

- La réduction de l'oxygène dans des milieux aérés (milieux neutres ou basiques) :

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} formés suite à la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (lorsque le produit de solubilité est atteint), qui peut ensuite conduire à la précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selon:



Il est également possible de décrire l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par action de l'oxygène dissous, sous la forme ionique (si les produits de solubilité ne sont pas atteints) :



Comme le montrent les figures I.1 et I.2, le composé $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forme alors est très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des matériaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peut évoluer.

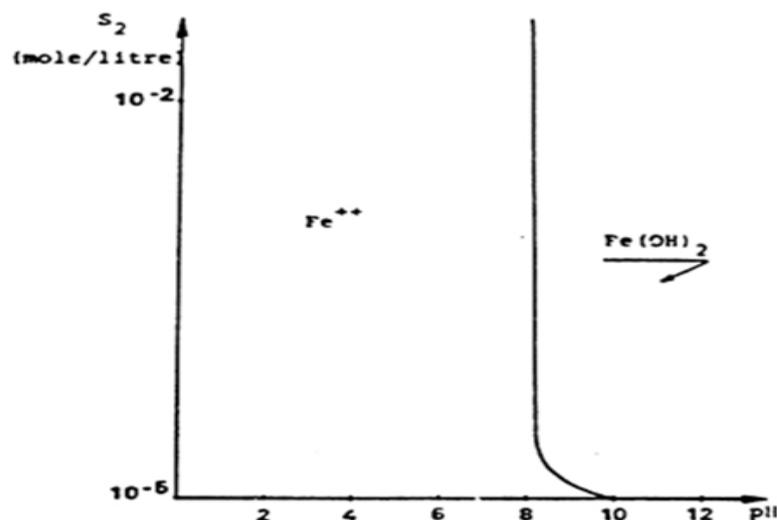


Figure I.1. Solubilité des hydroxydes ferreux en fonction du pH

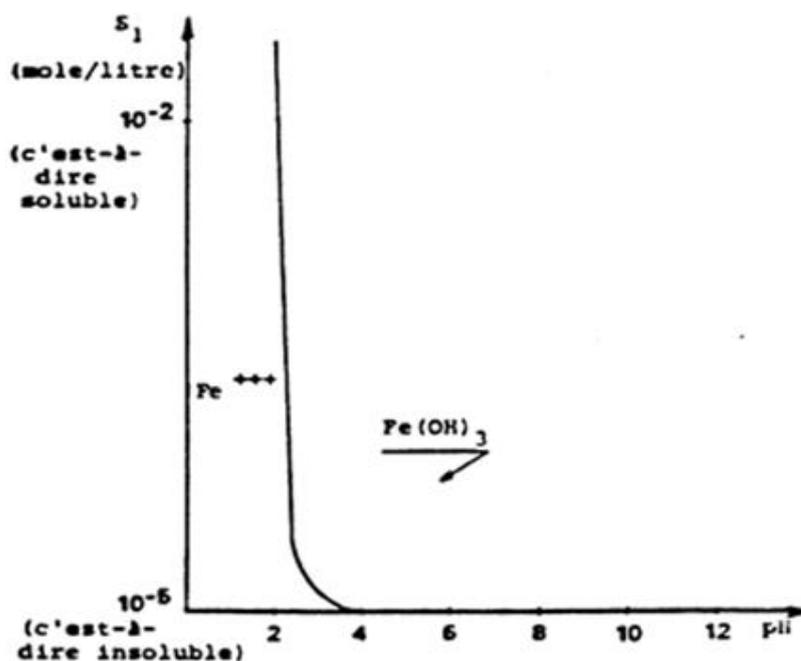
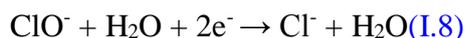


Figure I.2. Solubilité des hydroxydes ferriques en fonction du pH

- La réduction d'ions oxydants, par exemple : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (I.7)
- La « cémentation » de dépôts métalliques plus nobles que le métal se corrodant, à partir d'ions présents en solution (par exemple, dépôt de cuivre sur le fer, à partir de solutions contenant des ions Cu^{2+}).
- La réduction des ions hypochlorites : si, dans ce type de milieu, la réaction anodique reste inchangée(I.2), une seconde réaction cathodique est susceptible d'intervenir comme moteur de la corrosion, en plus de la réaction (I.4)



Plusieurs réactions chimiques annexes peuvent avoir une influence sur les réactions de réduction.

D'une part, la prépondérance de la réaction(I.8) par rapport à la réaction (I.4) reste conditionnée par les deux réactions principales de décomposition de l'eau de Javel :



Ces réactions de décomposition naturelle des ions ClO^- (I.9 et I.10) sont catalysées par de nombreux sels métalliques (Ni, Co, Fe) à l'état de traces [2]. Ainsi, l'oxydation d'une surface d'acier conduisant à la production de cations métalliques en solution, catalyserait la réaction de décomposition naturelle des ions ClO^- .

D'autre part, en milieu salin (chloruré), avec ou sans hypochlorite, lorsque la dissolution du métal se poursuit sous le dépôt, l'excès d'ions Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} produits conduit à la diffusion inverse des anions Cl^- pour respecter la neutralité des charges. Les cations, métalliques pour la plupart, s'hydrolysent selon la réaction :



L'acidité du milieu augmente localement. La réaction de dissolution est favorisée sous le dépôt et la réaction de réduction de l'oxygène se localise dans la zone proche et autour du dépôt. Le processus « autocatalysé » s'accélère alors rapidement.

I.1.1. Approche cinétique

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique / solution. Théoriquement, elle peut donc être directement évaluée à partir de la mesure de la densité de courant et de la connaissance de chacune des cinétiques des réactions individuelles cathodiques et anodiques. De plus, la vitesse globale dépend de la cinétique de chacune des étapes de la réaction de corrosion, puisque la cinétique de l'étape la plus lente contrôle l'ensemble du processus. Les conditions de transport de matière (pour alimenter la surface en produits réactionnels ou pour remettre les espèces solubles en milieu homogène) peuvent ainsi être prépondérantes. En pratique, la cinétique de corrosion peut globalement être contrôlée par trois principaux régimes :

- ✓ Le contrôle par des processus de transfert de charge (figure I.3):

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces rédox dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique.

La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet alors de décrire le comportement du système selon l'équation :

$$I = I_{\text{corr}}(\exp[2,3(E-E_{\text{corr}})/b_a] - \exp[2,3(E_{\text{corr}}-E)/b_c]) \quad \text{éq.(I.1)}$$

b_a et b_c (appelés les coefficients de Tafel) étant des paramètres faisant intervenir des données

cinétiques.

I : courant global.

I_{corr} : courant de corrosion.

E : potentiel global.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

Cette expression, permettant d'obtenir simplement la valeur du courant du système, est valable sous certaines conditions :

- Il n'y a pas de chute ohmique dans l'électrolyte et les films de surface,
- Il n'y a pas de limitation due à la diffusion,
- Le potentiel de corrosion E_{corr} n'est pas trop proche du potentiel réversible de chacune des réactions élémentaires,
- Le métal joue simultanément le rôle d'anode et de cathode,
- Il n'y a pas de réaction électrochimique secondaire, mais un moteur de corrosion exclusif.

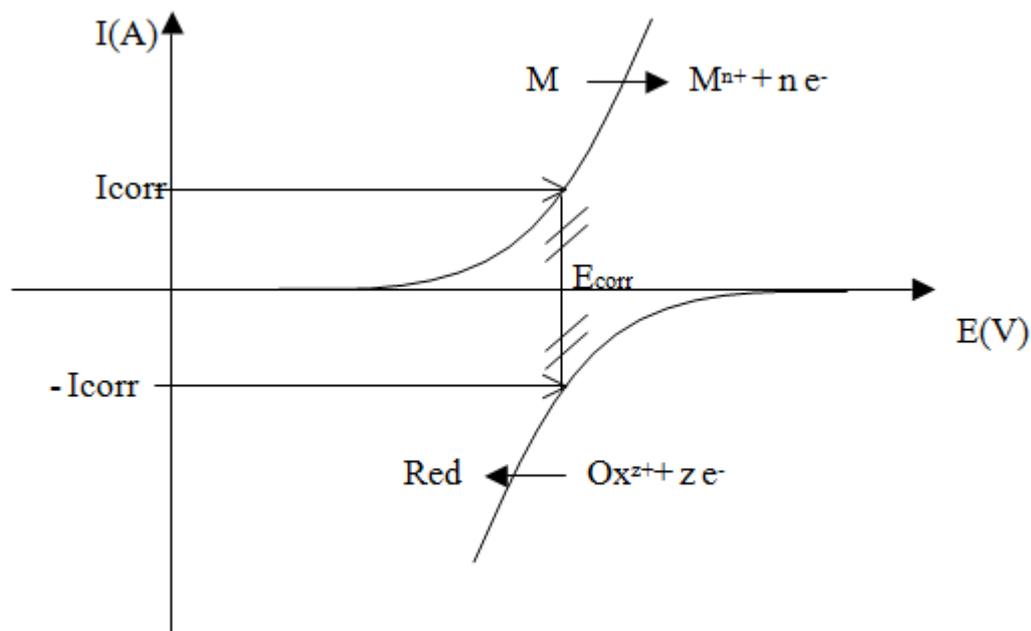


Figure I.3. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert

✓ Le contrôle par des processus de transfert de matière (figure I.4) :

Ce phénomène est rencontré notamment en solution aérée. En effet, dans un tel milieu, la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissout venant du cœur de la solution et la réaction est alors limitée par le transfert de matière.

La position du palier « limite » de diffusion détermine dans ce cas, en général, la valeur de I_{corr} , le courant de corrosion est directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissout dans la solution :

$$I_{corr} = I_{lim} = \frac{nFC_{O_2}D_{O_2}}{\delta \times 10^{-3}} \text{ éq. (I. 2)}$$

C_{O_2} : concentration en oxygène dissous de la solution (mol/L) ;

D_{O_2} : coefficient de diffusion (cm^2/s) ;

δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm) ;

n : nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction) ;

F : constante de Faraday = $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

✓ Le contrôle mixte :

Par opposition au cas où une étape d'une réaction électrochimique contrôle la cinétique globale et pour lequel la réponse du système au signal d'entrée dépend préférentiellement de la constante de vitesse de cette étape, dans le cas d'un contrôle mixte, la réponse dépend de plusieurs constantes de vitesse et les phénomènes sont nettement plus compliqués.

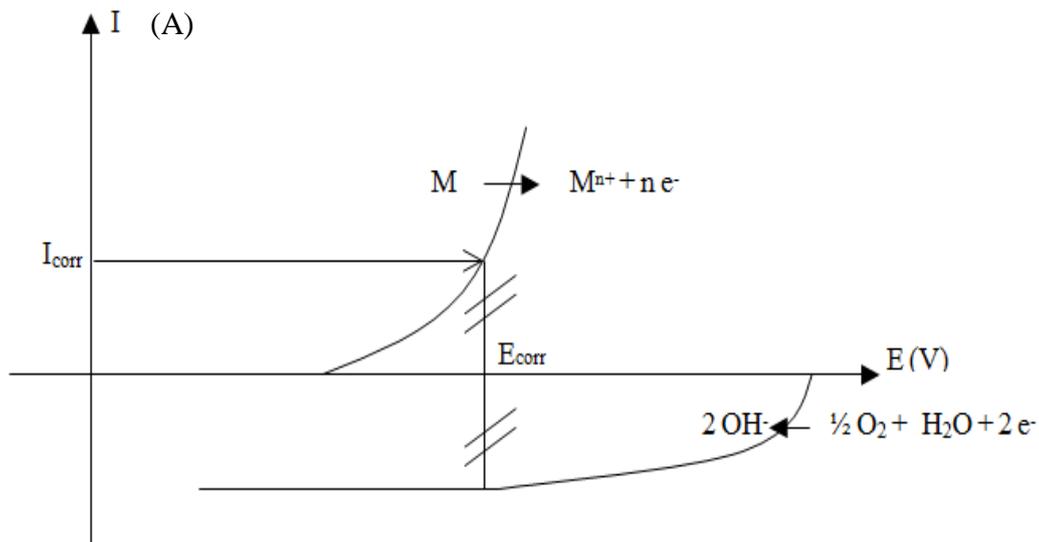


Figure I.4. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissout par exemple)

I.1.2. Facteurs influents

Divers facteurs sont susceptibles d'influencer le développement de la corrosion.

❖ Nature et composition de l'acier [3, 4] :

Dans les milieux neutres aérés, la concentration en oxygène dissout est le facteur contrôlant le phénomène de corrosion et, contrairement à la température et à l'agitation du milieu, la nature de l'acier intervient assez peu.

En revanche, en milieu acide, ce facteur est particulièrement important car le système H^+/H_2 est un système lent, c'est à dire un système tel que la valeur du courant d'échange et la surtension varient en fonction du matériau sur lequel la réduction se produit. Ainsi, la surtension d'hydrogène sera différente selon les éléments d'alliages, impuretés et phases cristallines de l'acier ; les plages de cémentite (Fe_3C) ou carbures agissent généralement comme cathodes efficaces, à plus faible surtension d'hydrogène. Dans le cas de la corrosion en milieu acide, les traitements thermiques et mécaniques deviennent donc importants car ils conditionnent la répartition et la taille des phases. Il peut y avoir en plus création de piles locales stables entraînant des phénomènes de corrosion localisée.

Notons enfin le comportement particulier des aciers inoxydables dont la teneur en chrome (>12%) permet la formation à la surface du métal d'un film passif protecteur améliorant très fortement sa tenue à la corrosion uniforme.

❖ 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 significatif, 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.

❖ Présence d'autres ions (explication de l'effet bénéfique de la synergie des inhibiteurs) :

Il est important de noter en premier lieu, que le caractère oxydant de certains ions génère une augmentation de potentiel qui peut placer le matériau dans son domaine de passivité, réduisant ainsi fortement la vitesse de corrosion. Les cations présents en solution ont une influence considérable sur les phénomènes observés car ils peuvent jouer un rôle bénéfique ou aggravant.

D'autre part, la présence d'anions dans le milieu corrosif est particulièrement importante car elle conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts. Il a notamment été montré que plus la valence des anions en solution est élevée, plus leur concentration sera élevée dans le liquide au voisinage du dépôt.

Enfin, parmi les anions, les ions halogénures et tout particulièrement les chlorures et les fluorures ont une influence particulière sur la corrosion, puisque leur présence induit un risque de localisation de la corrosion (piqûre, crevasse et même fissuration sous contrainte dans certains cas)[5].

❖ Vitesse de circulation du fluide [6]:

Lorsque la vitesse de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge, la vitesse de circulation du fluide n'a pas d'influence. Toutefois, le phénomène est nettement différent lorsque la réaction est contrôlée par un processus de transfert de matière (figure I.5). En solution aérée, la grandeur δ (longueur caractéristique du transport de matière par diffusion) étant inversement proportionnelle à la vitesse de circulation de l'électrolyte, le courant de corrosion sera d'autant plus importante que cette vitesse est grande. En d'autres termes, en facilitant l'accès de l'oxygène dissout vers la surface du métal, la circulation de l'électrolyte augmente la vitesse de corrosion, ceci tant que le transfert de charge ne constitue pas l'étape limitant de la réaction.

En revanche, en milieu acide, ce paramètre est moins influant et un débit élevé empêche simplement la formation d'un film superficiel d'hydroxyde ferreux, susceptible de limiter la vitesse de corrosion.

Lorsque les débits sont très élevés, le mode de corrosion peut être modifié, à cause de la formation d'un dépôt ou à cause de l'intervention d'un autre mécanisme appelé érosion-corrosion. Ce phénomène est dû à l'existence d'une contrainte de cisaillement exercée par le mouvement du fluide sur la surface, qui provoque une détérioration mécanique de l'éventuelle couche protectrice qui la recouvre [7].

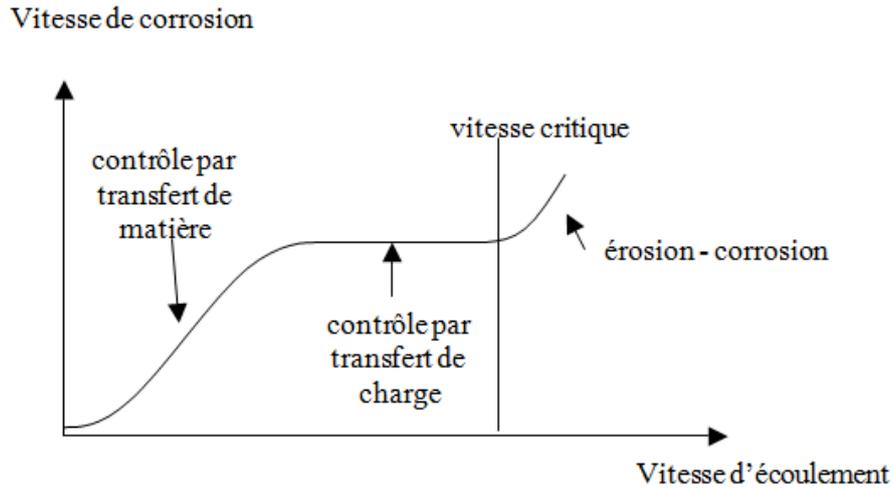


Figure I.5. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide

❖ Présence de gaz dissout [8] :

A titre d'exemple, la quantité de CO_2 présent en solution, est un facteur important car elle influence la valeur du pH : plus la quantité de CO_2 est importante, plus le pH est acide, ce qui va, par conséquent, engendrer une aggravation de l'endommagement par corrosion en milieu neutre ou légèrement acide.

I.2. La matrice du fer : métallurgie et corrosion

I.2.1. Définition

Selon la norme NF EN 10020, « on appelle acier un matériau dont le fer est l'élément prédominant, sa teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et il contient d'autres éléments ; un nombre limité d'aciers achrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 %, mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte ».

A la lecture de ces deux définitions, on constate que la limite supérieure de la teneur en carbone des alliages Fe-C susceptibles de s'appeler des aciers (par différence avec les fontes) est délicate préciser. C'est la raison pour laquelle il est préférable d'adopter un point de vue plus métallurgique en prenant en compte la différence intervenant lors de la solidification de ces alliages (figure I.6).

On appelle *acier* un alliage à base de fer, contenant du carbone en quantité inférieure à 2% et éventuellement allié. Par ailleurs, il est utile de distinguer, à partir des états d'équilibre à 20°C , les aciers qui, à côté de l'agrégat eutectoïde (perlite) contiennent :

- Soit de la ferrite proeutectoïde ; ils sont alors dits *hypoeutectoïdes*;
- Soit de la cémentite proeutectoïde ; ils sont alors dits *hypereutectoïdes*.

Les aciers étant des alliages à base de fer, nous allons donc examiner les propriétés de ce métal.

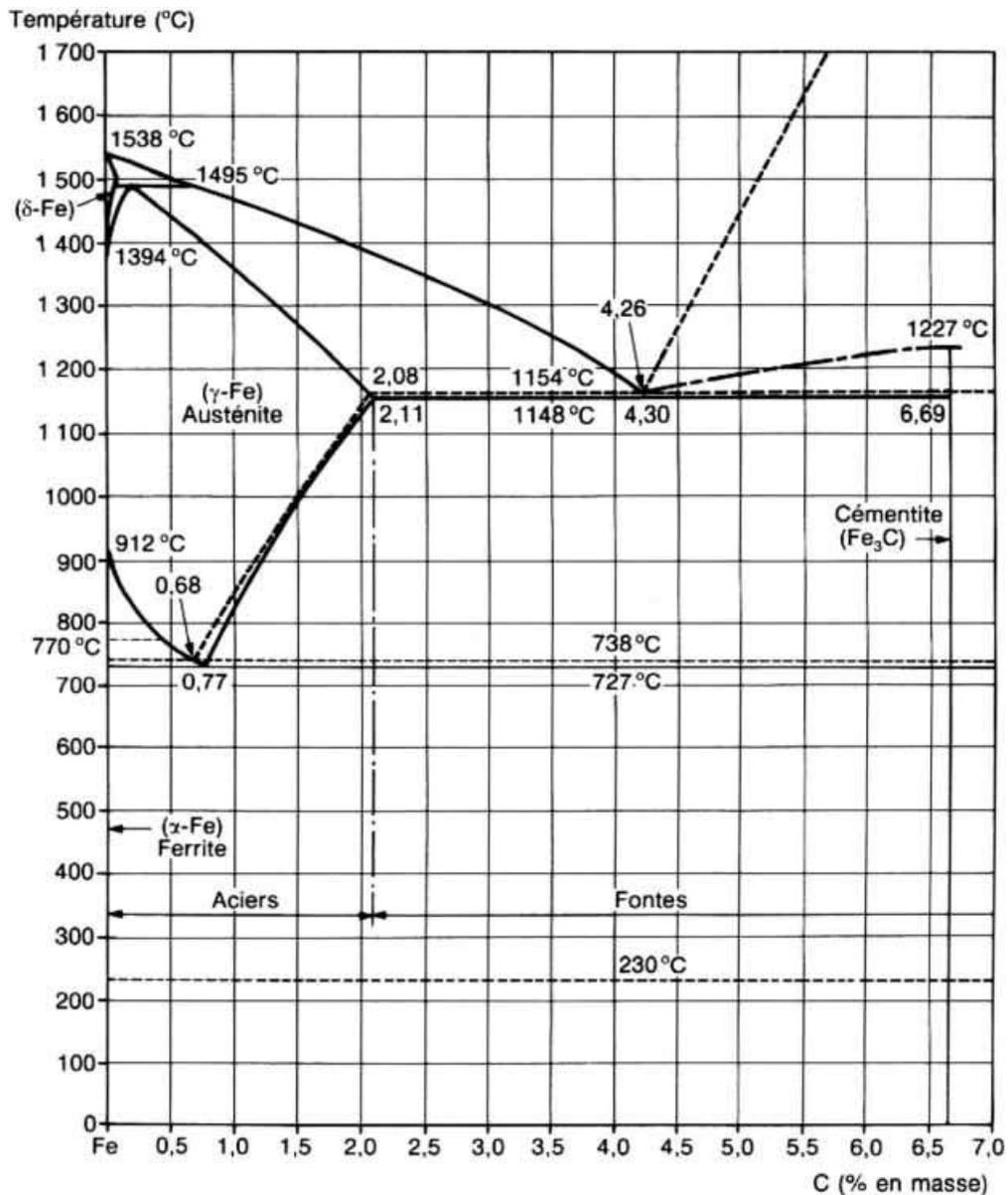


Figure I.6. Diagramme fer-carbone

I.2.2. Propriétés du fer

Le [tableau I.1](#) rassemble les valeurs de différentes propriétés physiques et mécaniques du fer. A son examen, on constate que le fer pratiquement pur n'est

pasmécaniquement très performant. Ses caractéristiques de résistance (limite d'élasticité, résistance à la traction mais aussi dureté, ténacité...) sont faibles ; en contrepartie, ses caractéristiques de plasticité (allongement à la rupture mais aussi striction, énergie de rupture par choc sur éprouvette entaillée...) sont très élevées. Cette remarque est d'ailleurs valable pour tous les métaux purs.

Tableau I.1. Valeurs de différentes propriétés du fer

Caractéristiques	T (°C)	Valeurs	Caractéristiques	T (°C)	Valeurs
Propriétés physiques			Propriétés mécaniques		
Masse volumique	20	7 870 kg/m ³	C % = 0,02 à 0,04	/	N % inconnu
Module d'élasticité longitudinal (module d'Young) <i>E</i>	20	211 400 N/mm ²	Mn % = 0,02 à 0,03		
Module de Coulomb <i>G</i>	20	81 600 N/mm ²	Limite d'élasticité <i>Re</i>	20	376 N/mm ² 168 N/mm ² 165 N/mm ²
Coefficient de dilatation.	20	11,2 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹			
Coefficient de dilatation moyen	0 à 100	12,3 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹	Résistance à la traction <i>Rm</i>	20	480 N/mm ² 310 N/mm ² 400 N/mm ²
Capacité thermique massique	20	444 J · kg ⁻¹ · K ⁻¹			
Capacité thermique massique moyenne	0 à 100	73,3 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	Allongement à la rupture <i>A</i>	20	25% 42% 26% 16%
Conductivité thermique	20	456 J · kg ⁻¹ · K ⁻¹			
Conductivité thermique moyenne	0 à 100	78,2 W · m ⁻¹ · K ⁻¹	Limite d'endurance à 10 ⁷ cycles	20	+/-185 N/mm ² +/-185 N/mm ²
Résistivité	0 à 100	10,1 μΩ · cm 10,3 μΩ · cm			
Résistivité moyenne	0 à 100			200	+/-185 N/mm ²
				400	

I.2.3. Influence des éléments d'alliages

a. Influence des éléments d'alliage sur les propriétés physiques des aciers :

Les éléments d'alliage peuvent modifier les propriétés physiques des aciers, s'ils sont présents en fortes proportions. D'une manière générale on peut admettre les ordres de grandeurs présentés dans le tableau I.2.

Tableau I. 2. Influence des éléments d'alliage sur les propriétés physiques des aciers

Type d'acier	P (kg/dm^3)	E (N/mm^2)	ν	α_l (K^{-1})	c_p [$J/(kg \cdot K)$]	λ [$W/(mK)$]	ρ ($\mu\Omega \cdot m$)
Non allié	7,85	210000	0,30	$12 \cdot 10^{-6}$	482	49	0,19
Faiblement allié (<5%)	7,85	210000	0,30	$12 \cdot 10^{-6}$	482	43	0,25
allié	7,85	210000	0,30	$12 \cdot 10^{-6}$	482	43	0,25
Chromé $\geq 10\%$	7,70	207000	0,14	$10 \cdot 10^{-6}$	460	23	0,56
Austénitique	7,92	190000	0,28	$17 \cdot 10^{-6}$	482	15	0,72

P : masse volumique à 20°C.

E : module d'élasticité longitudinal.

ν : nombre de Poisson ρ résistivité à 20°C.

α_l : coefficient de dilatation linéique moyen.

C_p : capacité thermique massique moyenne de 0 à 100°C.

λ : conductivité thermique à 20°C.

ρ : résistivité à 20°C.

b. Influence des éléments d'alliage sur les propriétés chimiques des aciers :

Nous n'évoquons ici, en matière de propriétés chimiques, que la résistance des aciers à l'agressivité chimique de leur environnement. Dans ces conditions, il ne reste pratiquement à citer que le chrome qui est l'élément d'addition essentiel qui permet de conférer aux aciers un caractère d'in oxydabilité, c'est-à-dire une aptitude à s'auto protéger par formation d'une couche protectrice qui, après sa formation, arrête ou ralentit très fortement la progression de la corrosion. En corrosion aqueuse, cette couche dite *passive* a

une composition très complexe qui dépend de celle de l'acier et de celle du milieu agressif ; elle contient généralement des ions hydroxydes, des cations des métaux oxydables contenus dans l'acier et des anions issus du milieu corrosif. En corrosion sèche à chaud, cette couche est essentiellement formée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

I.3. Evaluation de la corrosion des aciers ordinaires

I.3.1. Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

• Mesures de perte de masse :

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion V_{or} par la relation :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho S \Delta t} \quad \text{éq. (I.3)}$$

V_{or} : vitesse de corrosion (cm/an) ;

$\Delta m / \Delta t$: perte de masse par unité de temps (g/an) ;

ρ : masse volumique du métal (g/cm^3) ;

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2).

• Dosages de la concentration de cations M^{n+} en solution :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta C}{\rho S \Delta t} \quad \text{éq. (I.4)}$$

$\Delta C / \Delta t$: variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps ($\text{g}/\text{L}\cdot\text{an}$) ;

V : volume de la solution (L).

• Exploitation de la réaction de réduction, à condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion :

Par exemple, dans le cas de la corrosion d'un acier en milieu acide, la mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$V_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{Pour un cation divalent}) \quad \text{éq.(I.5)}$$

$\Delta V_{H_2} / \Delta t$ = volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (L/an) ;

V_{ol} : volume molaire (22,4 L/mol, dans les conditions normales de température et de Pression) ;

M : masse molaire de l'acier (g/mol).

Remarque : dans le cas où le cation M^{n+} n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques.

• **Mesure de perte d'épaisseur :**

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface corrodée. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel.

I.3.2. Méthodes électrochimiques

• **Potentiel de corrosion**

Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des n électrons [9]. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions : c'est le potentiel de corrosion E_{corer} ou potentiel mixte. Il varie selon le milieu dans lequel est immergé le matériau et est directement relié à sa vitesse de corrosion. Les métaux ou matériaux susceptibles d'intervenir dans des couplages galvaniques sont listés dans des tables galvaniques, en fonction de leurs potentiels de corrosion dans un environnement choisi (tableau I.3) [10]. Ces mesures tiennent compte des paramètres cinétiques de la corrosion.

Tableau I.3. Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C

	Matériau protégé (cathodique ou plus noble)
	Platine
	Or
	Graphite
	Hastelloy C
	Acier inoxydable
	Titane
	Argent
	Inconel base 600
	Nickel
	Alliages de cuivre
	Etain
	Bronze
	Laiton
	Cuivre
	Plomb
	Fer
	Acier bas carbone
	Alliages d'aluminium, série 2000
	Cadmium
	Aluminium, série 1000
	Alliages d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000
	Acier galvanisé
	Zinc
	Magnésium et alliages de magnésium
E_{corer} 	Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

Ces tables doivent donc être élaborées pour chaque milieu corrosif envisagé et dans des conditions les plus proches des conditions d'utilisation réelle des matériaux. Les séries galvaniques publiées dans l'alittérature sont généralement construites à partir de mesures effectuées dans l'eau de mer, carrelles sont applicables dans les autres eaux et les atmosphères non polluées.

- **Méthode des droites de Tafel :**

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer(éq. I.1). Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées :

$\log i$ (densité de courant) = $f(E)$ (figure I.7), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm²).

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimera

$$\text{vitesse de corrosion : } V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot L \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho}$$

éq.(I.6)

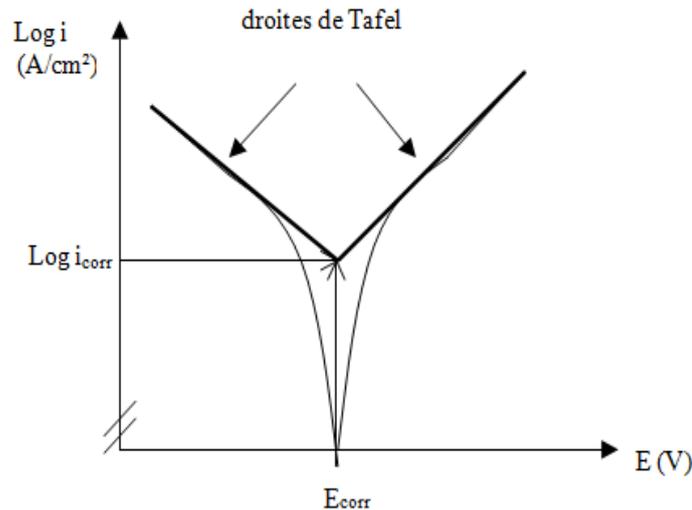


Figure I.7. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un Potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- les écarts de potentiels imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

- **Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary) :**

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion.

La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer (éq.I.1) et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel.

Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)}$$

éq.(I.7)

B est une constante mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes.

- ***Spectroscopie d'Impédance Electrochimique :***

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion. L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique (figure I.8).

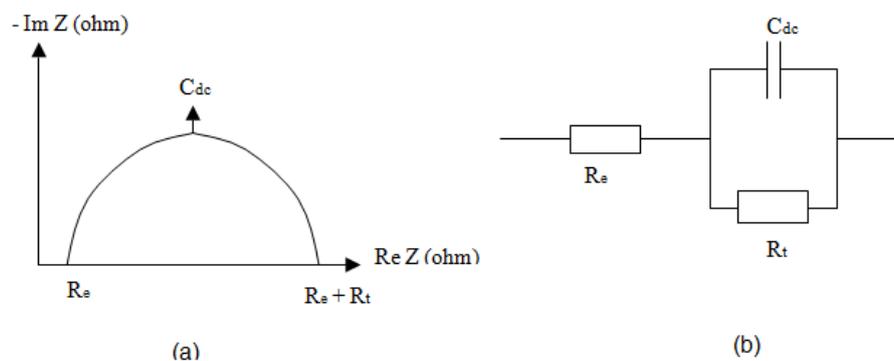


Figure I.8. Détermination de la résistance de transfert par spectroscopie d'impédance Electrochimique : (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert R_t , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_t} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad \text{éq.(I.7)}$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'expliquer les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

I.3.3. Analyse critique de ces méthodes d'analyse

La détermination du courant de corrosion par les mesures de perte de matière, la technique ZRA, le tracé de courbes de polarisation ou la mesure d'impédance sont actuellement les principaux moyens permettant de comparer les vitesses potentielles de dégradation de différents matériaux.

Les résultats des techniques électrochimiques et des mesures de quantité de matière, sont exploités par la loi de Faraday pour déterminer la cinétique de corrosion des matériaux. Cette loi relie le volume de matière corrodée au courant de corrosion i_{corr} , mais elle ne peut être appliquée en toute rigueur que dans le cas d'une corrosion uniforme, pour pouvoir corréler cette vitesse de dissolution à une dégradation réelle du matériau (diminution d'épaisseur, par exemple). La corrosion localisée conduit en effet à une dégradation plus rapide des matériaux que la corrosion généralisée, à volume de matière dissoute équivalent. Ces méthodes d'évaluation de la cinétique de corrosion ne donnent ensuite pas d'informations sur la morphologie des défauts engendrés, susceptibles de modifier notablement le comportement du matériau au voisinage de sa surface, ni sur le niveau de localisation de la corrosion. Les mesures électrochimiques (mesure de la résistance de polarisation, courbes de dépolarisation), en particulier, ne prennent en compte ni l'architecture du matériau, notamment de la préforme, ni le couplage physico-chimique entre les constituants du matériau, comme la formation d'interphases lors de l'élaboration. De manière générale, la comparaison des valeurs de courant galvanique obtenues par différentes méthodes est difficile à faire car les essais présentés dans la littérature diffèrent par la nature des matériaux étudiés, leur mode d'élaboration ou de préparation, la fraction volumique de renforts, ou bien tout simplement la nature de l'environnement choisi (température, salinité, ...). Toutefois, même dans des conditions expérimentales identiques, les valeurs de densité de courant de corrosion varient suivant les méthodes de mesures employées[11].

1.4. Influence de la présence d'un dépôt de produits de corrosion

Quand un acier subit la corrosion dans une solution aqueuse, sa surface peut se recouvrir d'un dépôt de produits de corrosion (oxydes de métal hydratés, sels insolubles). Une des questions essentielles qui se posent alors est de savoir quel rôle joue ce film vis à vis de la corrosion ?

Même si un aspect bénéfique est généralement reconnu (processus « barrière » ou « frein » vis à vis des ions de la solution [12], il existe un certain nombre de cas où la présence de dépôt se traduit par une aggravation de l'attaque.

Des phénomènes de corrosion localisée peuvent tout d'abord intervenir. Par exemple, une situation typique de caverne (ou crevasse) peut se développer sous le dépôt, ou encore un mécanisme d'aération différentielle peut engendrer une aggravation de l'attaque au niveau de la zone exemptée d'oxygène, c'est-à-dire sous le dépôt.

En outre, une corrosion uniforme est également susceptible de se produire sous le dépôt. Ce type de corrosion a été globalement peu étudié et son existence semble dépendre des caractéristiques de la couche de produits de corrosion présente en surface.

I.4.1. Formation de dépôt

La précipitation de produits de corrosion à la surface d'un métal qui se corrode est liée à un problème de solubilité locale. La limite de solubilité étant, par expérience, rarement atteinte dans la totalité du liquide, c'est donc uniquement au niveau d'une couche de liquide à la surface du métal que les produits de corrosion sont susceptibles de précipiter. En d'autres termes, la précipitation de produits de corrosion intervient au départ parce que le flux de diffusion cationique en phase liquide n'arrive pas à évacuer le flux d'ions métalliques induit par la corrosion.

Ensuite, la croissance et la stabilisation du dépôt sont contrôlées par des phénomènes cinétiques, et deux mécanismes fondamentaux permettant d'expliquer la régulation de l'épaisseur des dépôts sont généralement considérés [13] :

✓ Mécanisme de précipitation-redissolution :

Le dépôt se constitue en permanence à la surface du métal et se redissout à la même vitesse par sa surface extérieure, avec un transfert permanent des éléments « corrodés » à travers la couche solide formée sur toute la surface (figure I.9)[13].

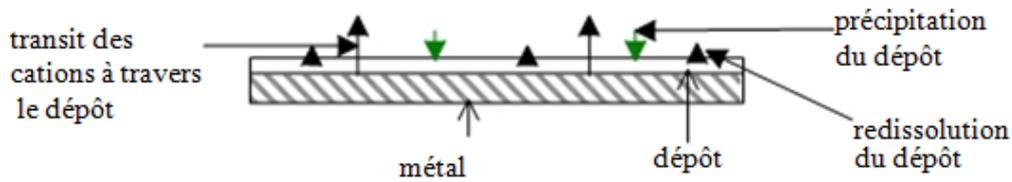


Figure I.9. Mécanisme de précipitation-redissolution, d'après Crolet Mécanisme de formation directe

Le dépôt est formé durant une phase transitoire, après laquelle il ne contribue plus aux cinétiques d'évacuation des produits de corrosion. Tout le fer corrodé transite alors par la phase liquide imprégnant le dépôt.

Cependant, dans le cas de dépôts de produits de corrosion, l'existence de ces mécanismes indépendants reste controversée et les phénomènes envisagés sont plutôt basés sur des mécanismes hybrides.

Ainsi, le processus de formation des dépôts s'effectuerait en deux temps : tout d'abord, un régime transitoire rapide se produirait, au cours duquel le système métal-solution rechercherait son équilibre : l'interface et le potentiel métal/solution se stabiliseraient et un équilibre dynamique entre les réactions anodiques et cathodiques s'établirait. Cette première étape serait déterminante car elle conditionnerait les caractéristiques futures du dépôt. Ensuite, il serait possible d'observer un régime stationnaire durant lequel une vitesse de corrosion stable serait atteinte. La présence ou non de produits de corrosion à ce stade de l'évolution du système serait fonction de l'équilibre dynamique défini précédemment, puisqu'une vitesse de corrosion initiale minimale semble en effet être nécessaire pour entraîner la précipitation de dépôts.

1.4.2. Caractéristiques des dépôts

En présence d'une couche de produits de corrosion, la vitesse de corrosion des métaux non passivables est gouvernée par le caractère plus ou moins protecteur des dépôts. Deux approches différentes sont données par la littérature.

1^{ère} approche : Dans le cadre de son approche, Sato appréhende les propriétés des dépôts à partir de la théorie des membranes et de leur sélectivité ionique [14, 15].

Pour que le phénomène de corrosion se poursuive une fois qu'un dépôt a précipité à la

surface du métal, il doit y avoir migration d'espèces ioniques à travers ce dépôt, c'est à dire que les cations doivent diffuser de la zone occluse vers le cœur de la solution et qu'à l'opposé, les anions doivent diffuser de la solution vers la zone confinée.

Il résulte de ce mouvement de charges un changement de composition à l'intérieur du dépôt. Cette modification est fonction de la nature de la sélectivité du précipité (c'est à dire de la nature de l'ion pouvant préférentiellement migrer à travers le dépôt) et est responsable de la poursuite éventuelle de la corrosion.

En fait, Sato[16] définit trois principaux types de dépôts de produits de corrosion, illustrés pour notre étude dans le cas d'une solution contenant des chlorures :

- Dépôt anion-sélectif (figure I.10):

Le précipité est par définition uniquement perméable aux anions. Quand le processus de dissolution anodique se produit, la solution confinée entre le métal et le dépôt s'enrichit, d'une part en cations métalliques et d'autre part, en chlorures. On peut également noter une augmentation de la teneur en eau puisque la migration naturelle des ions Cl^- est accompagnée d'un flux électro-osmotique de molécules H_2O .

Au bout d'un certain temps, les chlorures métalliques peuvent subir une hydrolyse, générant une acidification de la solution occluse et donc une aggravation de la dissolution.

Par conséquent, si le dépôt de produits de corrosion est anion-sélectif, il va se produire une accélération de la corrosion sous le dépôt.

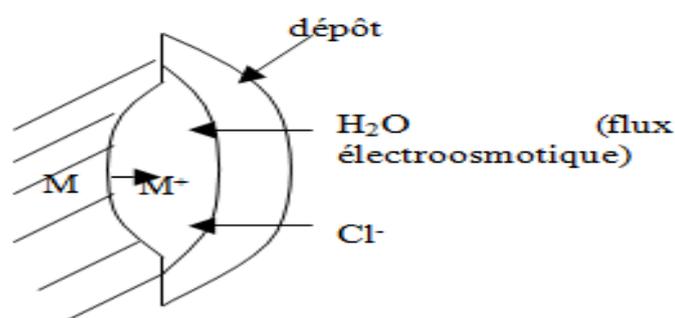


Figure I.10. Dépôt anion-sélectif

- Dépôt cation-sélectif (figure I.11) :

Le précipité est uniquement perméable aux cations.

Cette fois, des cations mobiles, tels que les ions H^+ migrent à travers le dépôt et seuls les

cations métalliques (du fait de leur plus faible mobilité) sont susceptibles de rester dans la zone confinée. De plus, il n'y a plus de flux d'eau par électro-osmose mais uniquement par diffusion. Cet apport d'eau engendre finalement la formation d'hydroxydes métalliques. La corrosion est en général retardée sous un dépôt de produits de corrosion cation-sélectif.

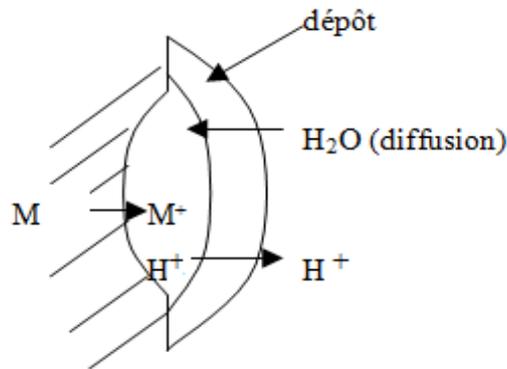


Figure I.11. Dépôt cation-sélectif

- Dépôt bipolaire:

Si ce précipité composite est constitué d'une membrane anion-sélective côté métal et d'une membrane cation-sélective côté solution, la résistance à la corrosion sera maximale (la première citée, limitant en effet la dissolution anodique et la seconde, limitant la migration des anions qui peuvent modifier le niveau de l'acidification).

Par ailleurs, si le dépôt est conducteur et que l'on augmente fortement le potentiel du métal, il peut se produire une décomposition de l'eau au sein du dépôt, puis création d'une barrière d'oxyde déshydraté. La couche superficielle finalement obtenue est très protectrice.

Si, par contre, le précipité est constitué d'une membrane cation-sélective, côté métal et anion-sélective, côté solution, il se produira une aggravation de la corrosion comme celle observée dans le premier cas.

Remarque :

1- Il a été démontré qu'il existe un pH critique (point d'isosélectivité) au-delà duquel la sélectivité ionique s'inverse. Ainsi, les oxydes de fer sont anion-sélectifs dans des solutions acides (pH < 6) et cation-sélectifs dans des solutions basiques (pH > 6). Ce qui peut conduire à des corrosions sous dépôt avec des vitesses hétérogènes.

2- En plus du pH, la sélectivité ionique des précipités est également influencée par le signe et

la concentration des charges fixes localisées en surface. Si les espèces adsorbées sont des cations, la charge est positive et le dépôt est anion-sélectif ; si ce sont des anions, la charge est négative et le dépôt est alors cation-sélectif.

2^{ème} approche : à partir d'une étude concernant la modélisation des transports de matière et des réactions intervenant au voisinage de la surface du métal, Crolet a montré que, s'il y a formation d'une couche de produits de corrosion, les cinétiques de transport en solution ne peuvent pas empêcher la poursuite de la précipitation en fond de zone confinée (qui semble d'ailleurs être plus mince que celle envisagée dans la théorie de Sato) [13, 17]. Cet auteur a aussi mis en évidence qu'un même composé solide peut conduire à trois types de dépôts de propriétés très différentes, à savoir les dépôts "insolubles anioniques", les dépôts "insolubles cationiques", et les dépôts "solubles".

❖ Les dépôts insolubles anioniques:

La concentration $[X^{m-}]$ en anions susceptibles de précipiter avec les ions métalliques est suffisamment faible pour que le transport des anions du milieu liquide vers la surface du métal soit le facteur qui contrôle la vitesse de corrosion. La concentration en anions à l'interface est faible, et la limite de solubilité des ions métalliques est fortement augmentée au voisinage du métal.

L'évacuation des ions Fe^{2+} peut avoir lieu grâce au fort gradient de concentration en ions métalliques qui est le moteur de leur diffusion. Il en résulte qu'un tel dépôt est faiblement protecteur et que l'on a une vitesse de corrosion en régime stationnaire élevée.

❖ Les dépôts insolubles cationiques:

La concentration en anions est suffisante pour ne pas être le facteur limitant, et la cinétique de précipitation dépend de la saturation en Fe_mX_2 , qui est cette fois élevée. Le métal est très vite recouvert d'un dépôt protecteur, si bien que le liquide ne peut plus se trouver en contact direct avec le métal. La réaction de corrosion est donc bloquée, jusqu'à ce que l'élimination du fer par transport en phase liquide abaisse la concentration locale en Fe^{2+} , suffisamment pour entraîner la dissolution de la pellicule formée. On assiste donc à un phénomène cyclique caractérisé par une fluctuation locale des concentrations en Fe^{2+} et X^{m-} dans le temps, avec redissolution immédiate de ce qui vient de se former.

Le facteur contrôlant ici est la vitesse de diffusion du cation métallique au travers des porosités qui s'ouvrent ou se referment selon les teneurs locales atteintes par ce cation. Ce type de dépôt est très protecteur et peu sensible à l'agitation.

Notons qu'il existe une catégorie supplémentaire de dépôts appelée couramment dépôts conducteurs (par exemple le sulfure de fer) : dans ce type de dépôts subsistent des composés conducteurs électroniques. Le dépôt forme alors avec le métal une électrode hétérogène qui va « séparer » dans l'espace les sites de la cathode et de l'anode, donc les sites de formation des différents produits de corrosion, ce qui modifie les conditions de précipitation locale.

D'après l'approche de Crolet, le caractère protecteur d'un dépôt n'est donc pas lié à sa composition chimique ou à sa morphologie, mais plutôt à son mécanisme de régulation et au modèle de diffusion correspondant.

❖ Les dépôts solubles:

La concentration en anions est cette fois suffisante pour ne pas être le facteur limitant, et la cinétique de précipitation dépend uniquement du degré de sursaturation locale du composé en Fe_mX_2 . Dans le cas d'un faible surplus en Fe_mX_2 , le nouveau solide va se former préférentiellement au niveau du dépôt pré-existant (plus avantageux d'un point de vue de germination). En conséquence, les porosités du dépôt vont rester ouvertes, et la corrosion et la précipitation vont se poursuivre en permanence à des vitesses sensiblement constantes. La quasi-totalité du fer corrodé transite ainsi par le dépôt.

On est en présence d'un mécanisme dit de « précipitation-redissolution », précipitation dans le milieu local au voisinage de la surface du métal, et dissolution à la surface du dépôt en contact avec le liquide. Ce dépôt est moyennement protecteur et il est très sensible à l'agitation.

I.4.3. Stabilité du dépôt - Adhérence

L'adhérence des dépôts de produits de corrosion à la surface des échantillons est un paramètre qui n'est pas commenté dans la littérature. Pourtant, son importance pour notre étude est réelle car, pour pouvoir être détectés efficacement par émission acoustique, les composés formés ne doivent vraisemblablement pas se présenter sous forme de solution colloïdale mais doivent plutôt se caractériser par une certaine adhérence sur la surface.

Par définition, l'adhérence correspond à l'énergie qu'il faut fournir au système pour séparer la couche de surface du substrat [18]. D'après Jolivet [19], afin de comprendre les caractéristiques physico-chimiques de surface de phases solides d'hydroxydes, d'oxyhydroxydes ou d'oxydes hydratés, il est nécessaire d'examiner l'aspect cinétique du processus de précipitation. En fait, la précipitation d'un solide fait intervenir quatre étapes principales :

1. Hydroxylation du cation,
2. Naissance de germes par condensation,
3. Croissance des germes par apport de matière,
4. Vieillissement.

La dernière étape est importante car c'est elle qui détermine les caractéristiques physico-chimiques obtenues au terme de la précipitation. Au cours de cette période, le dépôt évolue vers un état de stabilité thermodynamique et il se produit un certain nombre de modifications (augmentation de la taille des particules, changement de type cristallin et changement morphologique), qui ont une grande influence sur les performances de l'adhésion [20]. Malheureusement, dans les milieux couramment utilisés pour étudier la corrosion uniforme engendrant une formation de dépôt (i.e. des milieux salins), les produits de corrosion obtenus sont apparemment très peu adhérents et s'enlèvent très facilement même pour des temps de vieillissement longs [21, 22, 23]. D'une manière générale, leur caractérisation s'effectue plutôt à partir des poudres récoltées.

Toutefois, un autre paramètre expérimental influence l'adhérence, à savoir la viscosité du liquide [20]. En effet, ce paramètre gère les caractéristiques de mouillabilité à la surface. Or, la relation de Young-Dupré permet de définir le degré de mouillage à partir de la compétition de deux forces :

$$\cos\theta = \frac{W_{SL}}{\gamma_{LV}} - 1 \quad \text{éq.(I.9)}$$

Avec θ qui représente l'angle de mouillage, γ_{LV} qui caractérise la tension superficielle et W_{SL} l'énergie d'adhésion solide-liquide.

Un certain nombre de facteurs expérimentaux influence la grandeur du paramètre θ :

- La nature chimique : plus les molécules sont lourdes et grosses, plus leur mouvement les unes par rapport aux autres est rendu difficile,
- La température : la viscosité diminue quand la température augmente en raison du relâchement des interactions, liées à l'augmentation de l'agitation moléculaire,
- La concentration : plus elle est élevée, plus la viscosité est importante.

Dans le cadre de notre travail, le milieu d'étude initialement défini pour caractériser la corrosion uniforme avec formation de dépôts est une solution aqueuse de NaCl.

Il n'est donc possible de contrôler que les deux derniers paramètres.

De plus, le moteur de la corrosion est l'oxygène dissout et sa teneur en solution dépend fortement de la concentration en chlorures, dès que celle-ci dépasse 5 g/L (figure I.12)[24].



Figure I.12. Influence de la teneur en oxygène dissout dans une solution aqueuse de NaCl de concentrations variables, sur la vitesse de corrosion du fer

I.4.4. Stabilité du mode de corrosion uniforme et risque de corrosion localisée

Les différents types de dépôts présentés auparavant (§ I.4.2) ont un système de régulation stable qui peut conduire à une corrosion uniforme sous le dépôt. Cependant, si à un endroit de la surface, une action quelconque provoque l'apparition d'un dépôt d'une autre nature que celle du dépôt préexistant, il y a alors création de conditions locales spécifiques différentes pour les deux dépôts, avec des propriétés et des vitesses de corrosion différentes, qui peuvent conduire à des phénomènes de corrosion localisée.

Une agitation hétérogène peut également modifier le mode de corrosion. Dans le cas d'un dépôt soluble, la présence de turbulences a le même effet que sur un métal nu, c'est à dire que l'on observe le dessin des veines du fluide [13].

Dans le cas d'un dépôt insoluble, l'agitation n'exerce aucune influence tant que la résistance mécanique du film n'est pas dépassée. Cependant, si un fragment de dépôt est arraché, le dépôt qui le remplacera ne sera pas nécessairement du même type que celui qui a été

altéré, ce qui peut à nouveau mener à des phénomènes de corrosion localisée.

I.5. Protection des aciers ordinaires de la corrosion

I.5.1. Prévention de la corrosion

Les matériaux peuvent être protégés des agressions de leur milieu de mise en service par des actions diverses, tant aux niveaux métallurgique et structural qu'aux niveaux électrochimique et environnemental. Trois degrés d'actions sont identifiés :

- Actions sur le matériau, de manière intrinsèque, en modifiant sa composition ou sa microstructure [25] ou bien en l'isolant de son environnement par un revêtement métallique [26], organique [27] ou par anodisation [28].
- Actions sur l'environnement, en lui incorporant des inhibiteurs de corrosion [29] ou en évitant l'accumulation d'humidité dans la structure.
- Actions sur le processus électrochimique de corrosion, par protection cathodique [30].

I.5.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

1.5.2.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “*substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif*” [31].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [32].

1.5.2.2. Propriétés et classes d'inhibiteurs

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement. Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [31, 33, 34, 35]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

Dans la classification relative au domaine d'application, nous pouvons distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [33].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer Les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux. Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : *amine* ($-NH_2$), *hydroxyle* ($-OH$), *mercaptan* ($-SH$), *phosphate* ($-PO_3H_2$), *sulfonâtes* ($-SO_3H$), *carboxyle* ($-COOH$) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide.

Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, Les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi limite à certains systèmes en circuit fermé [32, 33, 34].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, nous pouvons distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [33].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, nous pouvons distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimiques sont souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de l'accroche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent

la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou décomplexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique, tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates,

Les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [31, 33, 35].

I.5.3. Mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits de refroidissement

Afin d'optimiser les propriétés nécessaires au conditionnement de l'eau, de nombreuses études ont été réalisées depuis les années 50. Différentes formulations inhibitrices ont été testées pour différents métaux comme le cuivre, le laiton, l'acier au carbone, l'acier galvanisé, l'aluminium et ses alliages. Cependant, l'utilisation de certains inhibiteurs efficaces a été interdite ou limitée par les nouvelles réglementations concernant la santé et l'environnement. Avant 1960, la prévention de la corrosion et de l'entartrage dans Les systèmes de refroidissement été faite par l'addition de composés tels que les nitrites, Les chromates, les sels de zinc elles phosphatent. Le critère principal de sélection de ces inhibiteurs était leur efficacité [36]. Cesson tout d'abord les chromates qui ont fait leur apparition sur le marché du conditionnement des eaux. Ces inhibiteurs de type anodique sont très efficaces contre la corrosion de nombreux métaux en milieu aqueux dans un large domaine de pH (5 à 10) [37]. Ils réagissent avec la surface métallique pour former une couche de passivation composée de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . Leur caractère cancérigène a freiné leur emploi [31, 38]. Les doses de chromate utilisées pour la protection de métaux ferreux sont allées en décroissant au fil des années. Postérieurement, la nécessité de diminuer la quantité de chromate pour atteindre quelques ppm a conduit l'associer avec le sulfate de zinc, Les ortho phosphatent ou les poly phosphatent [37]. L'action de sels de zinc comme inhibiteurs de corrosion est attribuée à la précipitation Del 'hydroxyde de zinc sur les zones cathodiques. Ceci est le résultat d'une élévation du pH au voisinage de l'électrode, conséquence de la production des ions OH^- par la réaction de réduction de l'oxygène [34, 36]. Lors de l'introduction de cet inhibiteur dans le circuit, il faut veiller à ce que le zinc ne précipite pas sous l'effet d'une alcalinité trop importante de l'eau. Pour cela, un dosage initial plus important est parfois nécessaire, accompagné d'une régulation du pH de l'eau du circuit [39]. La concentration maximale autorisée est de 2 mg.L^{-1} mais un dosage de 1 ppm est suffisant pour maintenir le film protecteur [39]. Les sels de zinc sont très efficaces en combinaison avec d'autres inhibiteurs de corrosion et d'entartrage comme lesphosphonates,

les polyphosphates, les acides polycarboxyliques et l'hexaméthaphosphonate [36,40]. Les sels de zinc ont la propriété de retarder la précipitation de dépôts de carbonate de calcium même en présence d'eau très calcaire [41].

Les nitrites, possèdent également une efficacité inhibitrice de corrosion comparable à celle des chromates mais ils sont rarement utilisés seuls. Ils sont aussi considérés comme inhibiteurs passivants. Généralement, ils ont été associés à des borates, des benzoates ou des phosphonates [42]. Ils agissent également par passivation, facilitant la formation d'une couche protectrice de Fe_2O_3 . Ils sont de bons inhibiteurs pour des valeurs de pH comprises entre 8 et 9. Mais ils présentent l'inconvénient de s'oxyder en nitrate lorsque des bactéries existent dans le système [8]. Actuellement, la plupart des législations en interdisent l'utilisation [31].

Entre 1960 et 1980, la recherche s'est intensifiée autour de composés économiquement plus rentables comme les cations métalliques, les polyphosphates, les gluconates, les molybdates, les acides phosphoniques, les vanadates, et les polyacrylates [9]. Les polyphosphates sont des inhibiteurs cathodiques, agissant de manière optimale lorsque le pH du milieu est compris entre 5 et 7 [34]. Ils ne sont pas toxiques et quelques ppm suffisent pour avoir une protection satisfaisante des circuits [33]. La présence d'ions Ca^{2+} et Zn^{2+} augmente leur action protectrice. Leur principal inconvénient est qu'ils s'hydrolysent plus ou moins rapidement se transformant en orthophosphates, qui n'ont aucun effet séquestrant vis-à-vis de la dureté de l'eau, et qui en plus peuvent réagir avec les ions calcium pour former un phosphate tricalcique peu soluble. De plus, ils ont des propriétés eutrophisantes, c'est-à-dire qu'ils servent de nourriture aux algues avec appauvrissement consécutif en dioxygène dissous des effluents, quand ils sont rejetés dans l'environnement. A l'heure actuelle, ils sont très peu utilisés, voire prohibés [34].

Dans les années 1980, les molybdates ont été très utilisés dans les systèmes de refroidissement en acier au carbone. Ces composés sont des inhibiteurs de type anodique. Ils sont non toxiques et constituent une alternative au remplacement des chromates [31].

Cependant, leur efficacité est moindre et leur coût relativement élevé, ce qui diminue leur intérêt commercial [38]. Les vanadates sont également des inhibiteurs passivants mais leur utilisation reste marginale et certains risques d'accélérer la corrosion existante, semble-t-il si la concentration des produits n'est pas suffisante [31].

Dans les années 90, l'utilisation de certains inhibiteurs efficaces tels que les chromates a été interdite ou limitée par les nouvelles réglementations concernant la santé et l'environnement.

L'utilisation de polymères en combinaison avec des composés à faible teneur en phosphore est alors développée. Les phosphonates sont beaucoup moins sensibles à l'hydrolyse que les phosphates et par conséquent moins eutrophisantes. Ils agissent comme inhibiteurs mixtes et empêchent les dépôts de calcaire sur les surfaces métalliques [34]. La présence de polymères permet de tolérer une haute concentration en calcium pour des pH élevés. Les composés les plus utilisés sont l'acide triméthylphosphonique, l'acide phosphonotricarboxylique et l'acide diphosphonique. Parmi les polymères les plus répandus figurent les polyacrylates, les polyacrylamides et les polyméthacrylates. Ces polymères ne sont pas biodégradables mais ils ne sont pas toxiques [35, 36].

Actuellement, la recherche s'intensifie autour de composés "écologiques". Les protéines, les surfactants, les tannins, les polymères naturels, les amino-acides, les vitamines et les terres rares ont fait l'objet de travaux récents.

Références bibliographiques

- [1] **M. Pourbaix.** *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Paris: Gauthier-Villars, 1963, p. 646.
- [2] **D. Ravier.** Hypochlorite de sodium. *Les techniques de l'ingénieur*, 1995, vol. 6, p. 370.
- [3] **G. Beranger, G. Henry et G. Sane.** Le livre de l'acier. *Technique et Documentation Lavoisier*, 1994, p. 1491.
- [4] **P. Lacombe, B. Baroux et G. Berangier.** Les aciers inoxydables. *Les Ulis : Les éditions de physique*, 1990, p. 1011.
- [5] **P. Lacombe, B. Baroux, G. Berangier.** Les aciers inoxydables. *Les Ulis : Les éditions de physique*, 1990, p. 1030.
- [6] **Degremont.** Mémento technique de l'eau. Paris. *Technique et Documentation Lavoisier*, 1989, p. 592.
- [7] **B. Poulson.** *Corrosion Science*, 1983, vol. 23, n°4, pp. 391-430.
- [8] **F.N. Kemmer, J. Mcallion.** *The NALCO water handbook*. New York : McGraw Hill.

- 1979, p. 743.
- [9] **D. Landolt.** *Corrosion et chimie de surface des métaux.* Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, p. 552.
- [10] **H.P.Hack, D. Taylor.** *Metals Handbook Corrosion*, A.S.M., Metals Park, Ohio, 1990, vol.13, pp. 234-238.
- [11] **L. H.Hihara, R. M. Latanision.** *International Materials Reviews*, 1994, vol. 39, pp. 245-264.
- [12] **R.A. humble.** *Corrosion Nace*, Cathodic protection of steel in sea water with magnesium anodes. *Corrosion Nace*, 1948, vol. 4, pp. 358-370.
- [13] **J.L. Crolet.** Mechanisms of uniform corrosion under corrosion deposits. *Journal of materials science*, 1993, vol. 28, pp. 2589-2606.
- [14] **I.G. Scott, L. Wilson.** Simple acoustic emission tests for the detection of corrosion. *Australian Corrosion Engineering*, 1979, vol. 23, pp. 9-13.
- [15] **N. Sato.** Some concepts of corrosion fundamentals. *Corrosion Science*, 1987, vol. 27, n°5, pp. 421-433.
- [16] **N. Sato, M. Sakashita.** Ion selectivity of precipitate films affecting passivation and corrosion of metals. *Corrosion NACE*, 1979, vol. 35, n°8, pp. 351-355.
- [17] **J.L. Crolet.** The electrochemistry of corrosion beneath corrosion deposits. *Journal of materials science*, 1993, vol. 28, pp. 577-2588.
- [18] **S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille,** Revêtements et traitements de surface. *Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes*, 1999, p. 760.
- [19] **J.P. Jolivet.** De la solution à l'oxyde. *Paris : CNRS Editions*, 1994, p. 386.
- [20] **D.H. Kaelble.** Physical chemistry of adhesion. *New York : Wiley interscience*, 1971, p. 507.
- [21] **L.Bousselmi, C.Fiaud, B.Tribollet, E.Triki.** The characterisation of the coated layer at the interface carbon steel - natural salt water by impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, n°9, pp. 1711-1724.
- [22] **S. Suzuki.** characterization of ferric oxyhydroxides. *Applied Surface Science*, 2001, vol. 169, pp. 109-112.
- [23] **A.L. Morales, D. Cartagena, J.L. Rendon, A. Valencia.** The relation between corrosion rate and corrosion products from low carbon steel. *Phys. Stat. Sol*, 2000, vol. 220, pp. 351-356.
- [24] **J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot.** *Métallurgie générale. Editeurs Masson et Cie*, 1969, p. 608.

- [25] **R.G. Wendt, W.C. Moshier.** *Corrosion Science*, 1994, vol.50, pp. 819-826.
- [26] **D.M. Aylor, R.J. Ferrara.** *Materials Performance*, 1984, vol. 7, pp. 32-38.
- [27] **W.H. Pfeifer.** Hybrid and select metal matrix composites : A state-of-the-art review. *Editeurs W.J. Renton, NY, AIAA.* 1977, pp. 975-982.
- [28] **L.H. Hihara, R.M.Latanision.** *Corrosion Science*, 1991, vol. 47, pp. 335-340.
- [29] **M.G. Vassilaros, D.A Davis.** Tri-service Corrosion Conf., 1980, vol.2, p.21.
- [30] **L.H. Hihara.** 1989. Thèse, MIT.
- [31] **C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère,** *Corrosion et anticorrosion*, 2002, chapitre 13. Lavoisier, Paris.
- [32] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection*, 1965, vol. 4, p.79.
- [33] **D. Landolt.** *Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Presses polytechniques et Universitaires Romandes, 1997, vol. 12, pp. 220-222.
- [34] **G. TrabANELLI, V. Carassiti.** *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1970.
- [35] **S. Bradford.** *Corrosion and Protection*, VanNostrand Reinhold, New York, 1992.
- [36] **W.W. Frenier,** *Proc. of 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9SEIC)*, Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V. Suppl. 2000, vol.11, p. 24.
- [37] **I. L. Rozenfeld,** *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [38] **N. Sato.** *Corrosion Science*, 1989, vol. 48, p. 357.
- [39] **F. Moran.** *Traitement des eaux.* Ecole thématique : Prévention et lutte contre la corrosion Tome IV, Anglet, 2002.
- [40] **Y. Gonzalez, M.C. Lafont, N. Pébère.** *J. Appl Electrochem*, 1996, vol. 26, p. 1259.
- [41] **C. Fiaud.** *Journée d'information et d'échange organisée par le CEFRA COR*, 1991.
- [42] **A.D. Mercer.** *Proc. of 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors (7SEIC)*, Ann. Univ. N.S.Ferrara, Sez. V. Suppl. 1990, N° 9, 449.

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

II.1 Techniques expérimentales

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

- ❖ Les méthodes stationnaires
- ❖ Les méthodes non-stationnaires, dites transitoires.

D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

II.1.1. Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de pseudo-équilibre.

a) Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Toutes les valeurs de E_{corr} sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.

b) Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

Cette méthode permet une mesure rapide des vitesses quasi-instantanées de corrosion, et elle est suffisamment sensible et précise pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion.

Le potentiel imposé au métal est fourni par un potentiostat, et il varie linéairement avec le temps. Au début de l'analyse le métal constitue l'anode de la cellule, le potentiel qui lui est appliqué diminue avec le temps si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue la cathode de la cellule. On admet que l'intensité du courant est négative quand le métal constitue la cathode, positive dans le cas contraire.

L'examen des courbes intensité/potentiel permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un réactif donné. Il est important de noter que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la présence d'impuretés dans l'électrolyte, la vitesse de balayage des potentiels, etc. Il en résulte qu'il est très difficile d'effectuer des

expériences dans des conditions correspondant exactement à la réalité.

Les mesures de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation reposent sur un certain nombre d'hypothèses:

- L'adsorption,
- La dissolution anodique du métal se fait à une valence normale,
- Les courants anodiques et cathodiques suivent la relation de Tafel,
- Les réactions anodiques et cathodiques occupent la totalité de la surface du disque de l'électrode de travail.

c) Mesure de la résistance de polarisation linéaire

La technique de la résistance de polarisation linéaire $E = f(I)$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion. Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La représentation graphique dans le domaine du potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation (R_p). Cette technique a l'avantage d'être rapide et non destructive. Les courbes courant – tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [1].

II.1.2. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier à un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît.

II.1.2.1. Définition et principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation

$x(t)$ (figure II.1). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.



Figure II.1. Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{éq. (II.1)}$$

Où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Fig. II.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad \text{éq. (II.2)}$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \varphi \quad \text{éq. (II.3)}$$

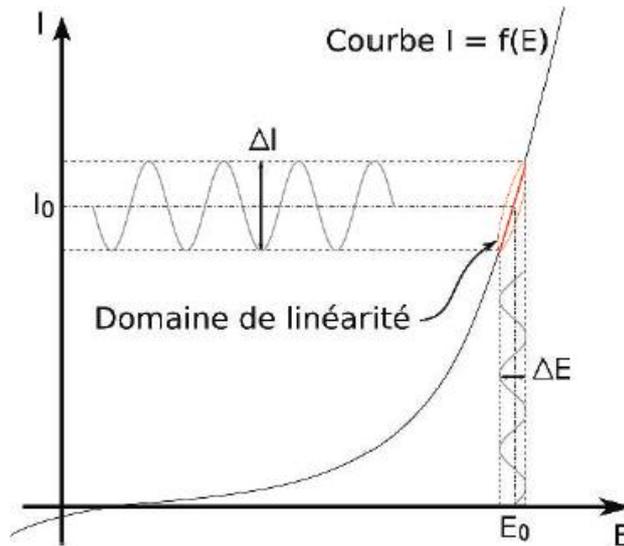


Figure II.2. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible, pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig. II.2). Le tracé de la fonction II.4 permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire:

$$\frac{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f = 0} = f(\Delta E) \text{ éq. (II. 4)}$$

La figure II.3 présente les courbes du nickel passif et du fer, aux fréquences respectives de 40 et 10 Hz, dans un milieu sulfurique. Il apparaît que, pour chacun des métaux, un domaine de linéarité peut être défini en fonction de la fréquence (partie horizontale), avec une amplitude maximale acceptable (indiquée par le point d'incurvation de la courbe)[2].

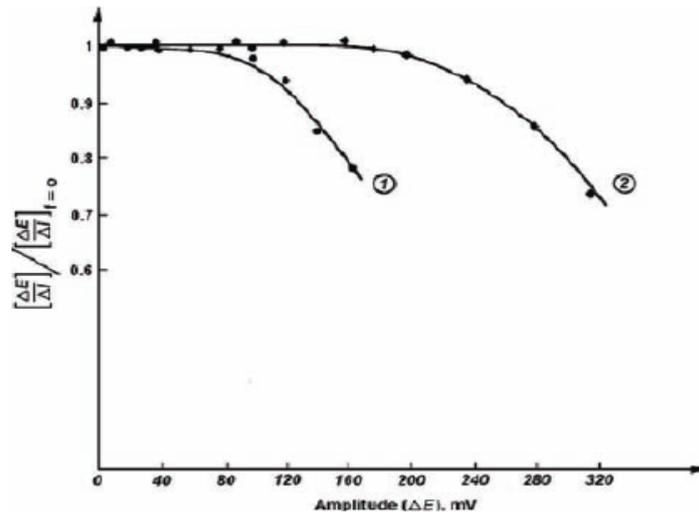


Figure II.3. Tracé de l'équation (II.4) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz

La figure II.4 donne un exemple de domaine de linéarité en fonction de la fréquence et du potentiel de polarisation E_0 (U_1 , U_2 , U_3). Pour que les mesures d'impédance soient acceptables, il est nécessaire de se placer dans la zone non hachurée.

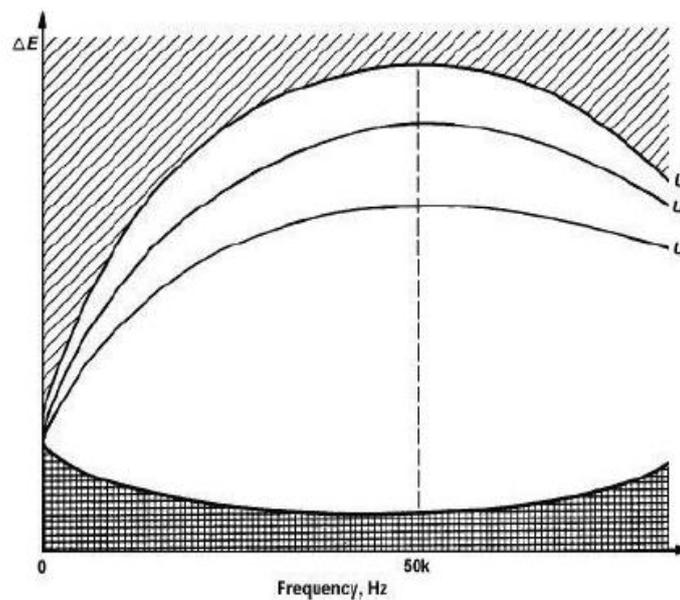


Figure II.4. Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation II.4) en fonction des fréquences à des potentiels de polarisation (courbe U_1 , U_2 , U_3), pour un système électrochimique donné.

II.1.2.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de LAPLACE :

$$\nabla^2\Phi = 0 \quad \text{où } \Phi : \text{représente le potentiel } \text{éq. (II.5)}$$

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang *et al* [3]. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e [4]. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{RE}(\omega) = R_e \text{ éq. (II.6)}$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions (figure II.5).

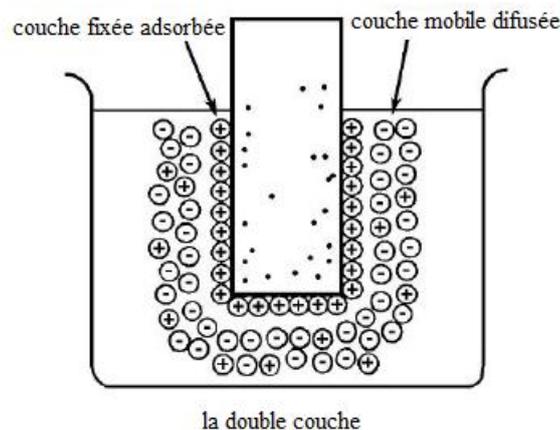


Figure II.5. Représentation schématique de la double couche par Kaufman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives) [5]

L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$ZC(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \text{ Avec, } C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e} \text{ éq. (II. 7)}$$

Où C : capacité ;
 ε : permittivité relative du diélectrique ;
 ε_0 : permittivité diélectrique du vide ;
 A : aire de réaction ;
 e : épaisseur du diélectrique.

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

$$Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc} \text{ éq. (II.8)}$$

Avec, $R_{tc} = \frac{RT}{nF I_0}$ quand le système est à l'équilibre, ou dans un cadre plus général :

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

Dans les équations précédentes :

R : constante molaire des gaz ;
 T : température ;
 n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;
 F : constante de Faraday ;
 I_0 : courant d'échange à l'équilibre ;
 α : le coefficient de transfert ;

k_f et k_b : constantes de réaction ;
 A : aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions ;
 C_{ox} et C_{red} : concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites ;
 $V = (E - E_0)$: E , potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E_0 , potentiel standard du système étudié.

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes.

Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [6]:

$$z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \text{ éq. (II. 9)}$$

Avec :

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

C_{red} et C_{ox} : concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox ;

D_{red} et D_{ox} : coefficients de diffusion respectifs.

La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante [2]:

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}\right)}{\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}} \text{ éq. (II. 10)}$$

R_d : résistance de diffusion ;

δ_n : épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst.

D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante. Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce

paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I=f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour du potentiel de corrosion E_0 donne R_p . Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basses fréquences.

II.1.2.3. Exploitation des résultats

a) Utilisation des schémas électriques équivalents

A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation ci-dessous, qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes [7].

$$Z_L(\omega) = jL\omega \text{ (II.11)}$$

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale C_0 ou un CPE ($Q_{0,\alpha}$), si le comportement est non idéal (figure II.6a et II.6 b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, etc.

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure II.6c. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de la double couche. Par

contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la [figure II.6d](#). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [8]. Il est présenté sur la [figure II.6e](#). Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

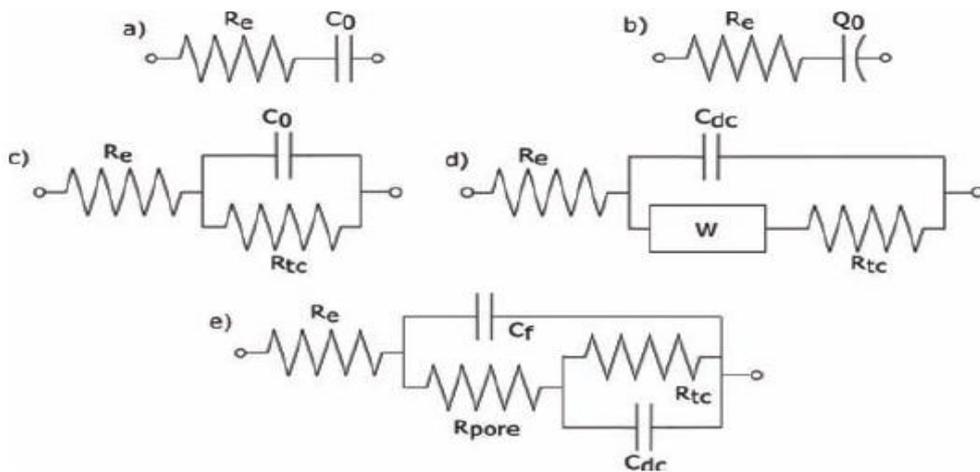


Figure II.6. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés :
(a) électrode bloquante idéalement polarisable, **(b)** électrode bloquante avec comportement PE,
(c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, **(d)** modèle de Randles, **(e)** modèle du film de peinture

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrit un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles ([figure II.6d](#)), seule R_e est présentée loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_C sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{DC} (ou Q_{dc}).

Un moyen obtenu de vérifier expérimentalement la validité et la qualité des mesures d'impédance est d'utiliser les relations de Kramers-Kronig qui permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire d'un spectre d'impédance. Ces relations permettent de mettre en évidence un certain nombre d'artefacts de mesure. L'utilisation de ces relations couplées une méthode d'étude des structures d'erreurs donne la possibilité d'analyser plus finement les spectres. Les travaux d'Agartala *al.* [9, 10, 11] sont une bonne illustration de l'application de ces techniques.

b) Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimiques. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_n(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquences tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique tirés d'un article écrit par Orazemet *al.* [12] sont donnés sur la figure II.7 dans le plan complexe de Nyquist et sur la figure II.8 selon la représentation de Bode.

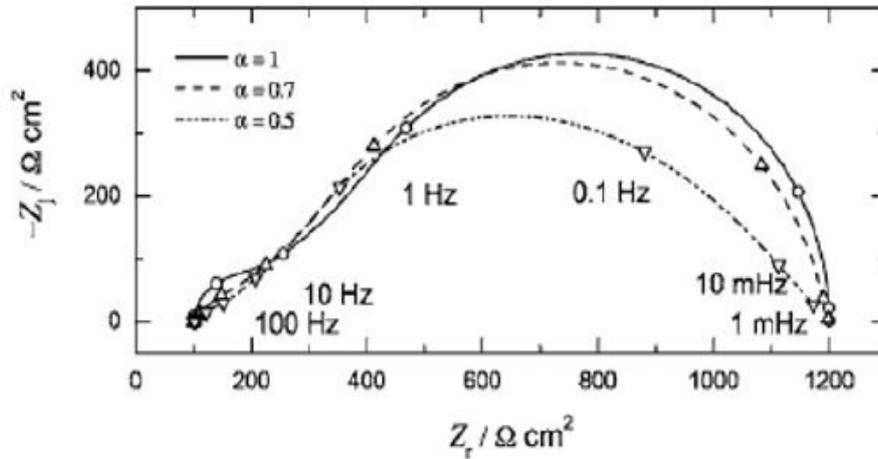


Figure II.7. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist

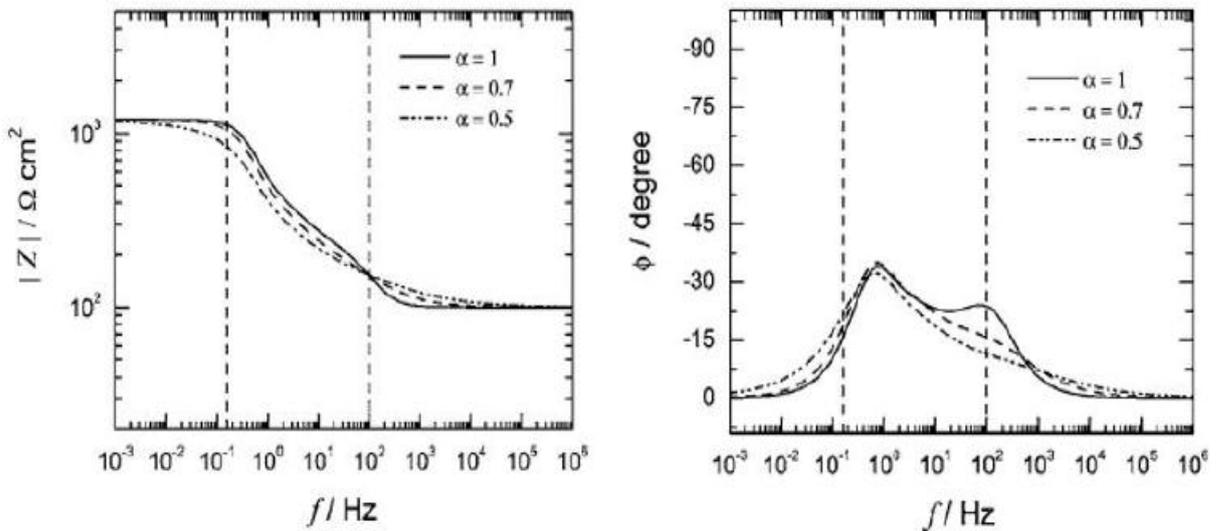


Figure II.8. Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode

c) Autres types de représentation

Récemment, Orazemet *al.* [12] ont proposé d'autres possibilités pour tracer les diagrammes d'impédance. Ces représentations ont pour but d'extraire facilement certains paramètres sans avoir recours à l'ajustement des spectres par des circuits électriques équivalents. Toutefois, quand l'utilisation des circuits équivalents s'avère utile, cela permet de fixer un certain nombre de paramètres, ce qui limite le nombre d'inconnus et facilite par la même occasion l'ajustement des spectres. Pour illustrer chacune de ces nouvelles formes de représentation, les diagrammes présentés sur les figures II.7 et II.8 ont été repris et traités en conséquence.

Dans le cas où le système étudié présente une chute ohmique importante, c'est-à-dire un *Relevée*, la partie hautes fréquences du spectre est fortement masquée par l'influence de la résistance d'électrolyte. Pour avoir une meilleure lisibilité des phénomènes se déroulant dans ce domaine de fréquences, il est possible de tracer une représentation de Bode modifiée en utilisant les relations suivantes :

$$\phi_{Corr} = \tan^{-1} \left(\frac{Z_j}{Z_r - R_e} \right) \quad \text{et,} \quad |Z|_{Corr} = \sqrt{(Z_r - R_e)^2 + Z_j^2} \quad \text{éq. (II.12)}$$

Z_r : partie réelle du spectre ;

Z_j : partie imaginaire du spectre ;

R_e : la résistance d'électrolyte estimée en lisant Z_r quand $\omega \rightarrow \infty$.

La détermination de R_e doit être la plus précise possible. L'amélioration obtenue par cette opération est visualisée sur la [figure II.9](#).

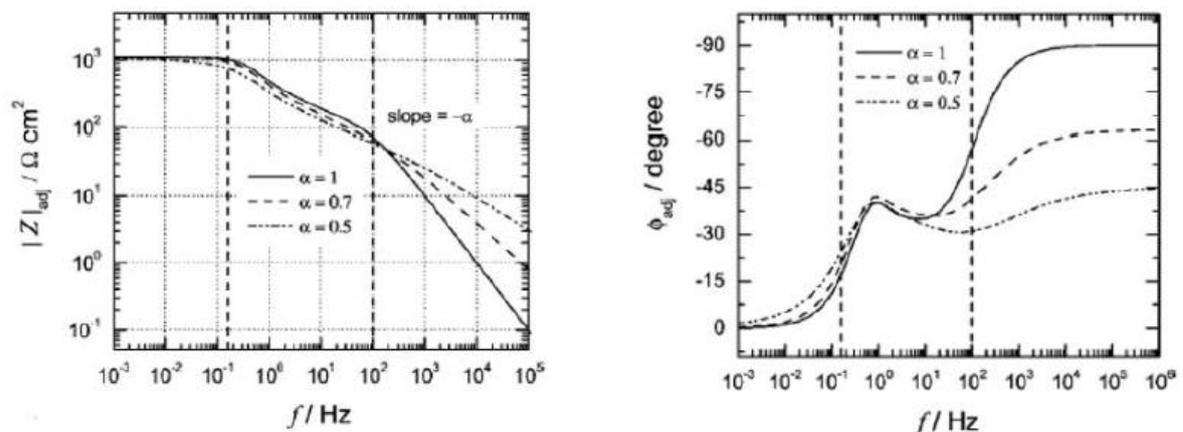


Figure II.9. Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode

Parfois, l'utilisation d'un CPE (élément à phase constante), s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquences associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. La figure II.10 montre un exemple de ce type de représentation [12].

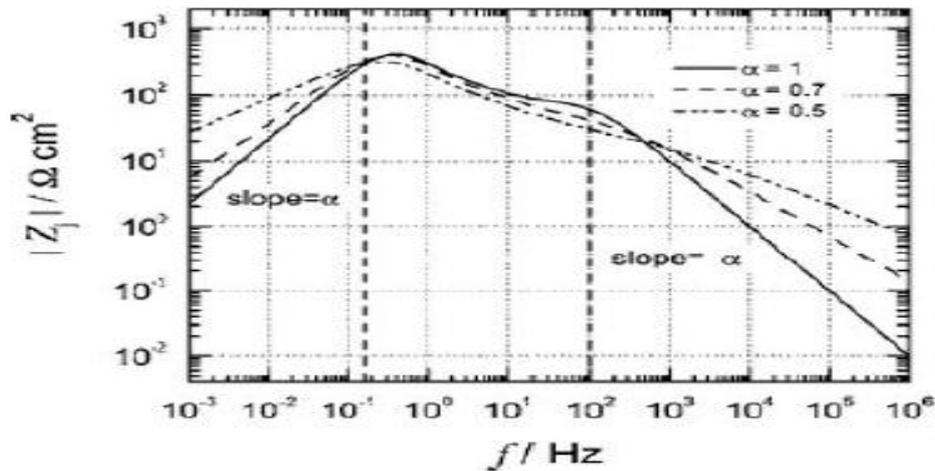


Figure II.10. Détermination du paramètre α à partir de la pente de la courbe dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante ; le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence (figure II.11) où l'auteur [12] a choisi de tracer le rapport car Q_{dl} (équivalent de Q_{dc}) est connu.

Q_{eff} s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha \pi}{2} \frac{-1}{Z_j(2\pi f)^\alpha}\right) \text{ éq. (II. 13)}$$

α : intensité du comportement CPE ;

f : fréquence ;

Z_j : partie imaginaire du spectre.

Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de α .

Si $\alpha = 1$, alors l'équation se réduit à l'expression :

$$Q_{eff} = C_{eff} = \frac{-1}{Z_j(2\pi f)} \text{ éq. (II. 14)}$$

Dans les deux cas, l'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE de la double couche Q_{dc} avec une erreur de 1% dans les conditions décrites pour l'équation (II.13), ou de la capacité de la double couche C_{dc} dans l'autre cas.

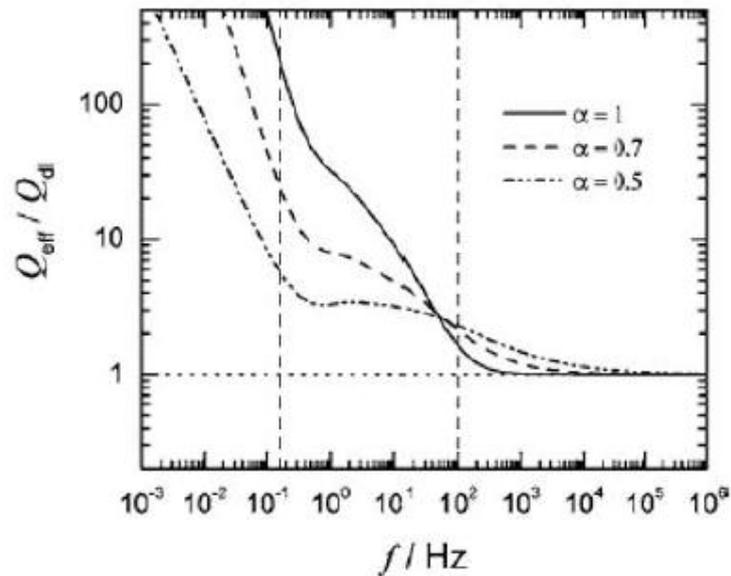


Figure II.11. Tracé du rapport $Q_{\text{eff}}/Q_{\text{dl}}$ en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques

- Avantages de la SIE

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance. Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [13].

- Inconvénients de la SIE

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [13,14].

II.1.3. Méthodes d'analyse utilisées

II.1.3.1. Microscope optique

Les observations au microscope optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure de l'acier au carbone et pour aider à la compréhension

des phénomènes intervenant à l'interface métal/solution. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque LEICA.

II.2. Conditions expérimentales

II. 2.1. Montage expérimental

Le montage électrochimique utilisé pour la réalisation des études électrochimiques est le montage classique à trois électrodes (figure II.12):

- ✓ Electrode de travail (E_T) constituée d'un barreau d'acier A37 enrobé dans une résine de façon à laisser une surface libre circulaire de 1cm^2 de métal ;
- ✓ Electrode de référence (E_R) au calomel saturée ($E = 240\text{ mV/ENH}$) ;
- ✓ Electrode de platine à fil de $0,1\text{cm}^2$ de surface, comme contre électrode.

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les différents mesures électrochimiques est un potentiostat/galvanostat de type *Gamry référence 600* associés au logiciel GamryFramework.

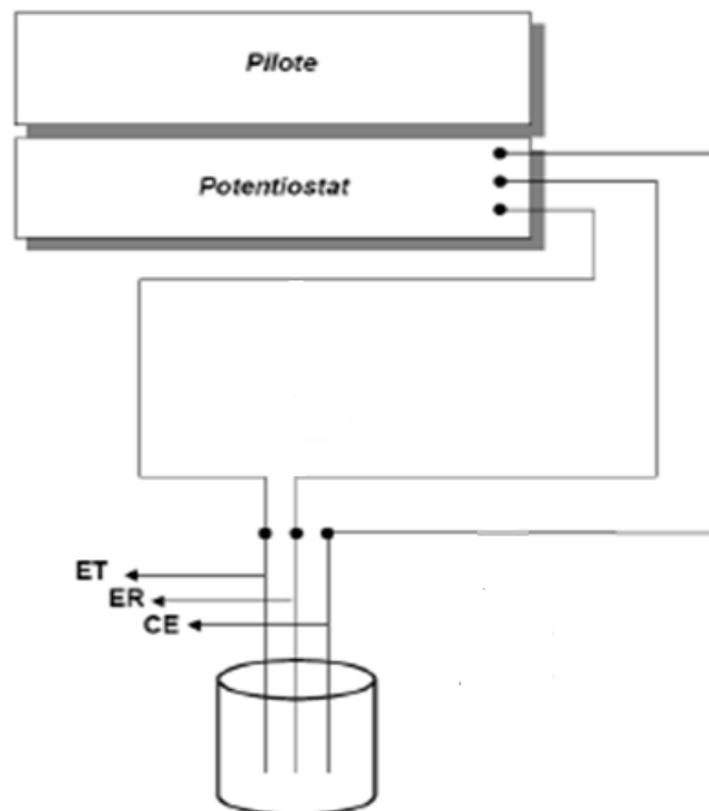


Figure II.12. Schéma du montage expérimental utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques

II. 2.2. Solutions et matériaux étudiés

II. 2.2.1. Solutions

a) Deux milieux électrolytiques sont utilisés dans cette étude :

- Solution aqueuse aérée, contenant du NaCl à 0,5 M, correspond à la teneur en Cl⁻ contenue dans l'eau de mer. Cette solution est agressive et pratiquement utilisée dans les installations à multi-étages de dessalement d'eau de mer.

- Solution corrosive H₂SO₄ à 1 M, obtenue par dilution de l'acide concentré à 98% de marque Prolabo avec de l'eau distillée.

b) Inhibiteurs utilisés :

- Les inhibiteurs utilisés sont principalement à base de terres rares qui sont : le Nitrate d'Yttrium (Y(NO₃)₃.6H₂O), le Nitrate de cérium (Ce(NO₃)₃.6H₂O) et le Chlorure de Lanthane (LaCl₃.8H₂O), tous ces composés sont de marque ALDRICH.

- Le phosphonate (HEDP : acide 1, hydroxy-éthylène, 1-1 diphosphonique), ce dernier est couramment employé en raison de sa stabilité aux chlorures, on le trouve commercialisé par MONSANTO sous le nom de DESQUEST 2010, 2016 et 2016 D (Tableau II.1).

- L'iodure de Potassium KI commercialisé par ALDRICH.

- Le miel naturel de la région Est Algérien.

- La L-Méthionine et la Cystéine qui sont des composés à base des acides aminés de marque Aldrich.

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques et chimiques de l'HEDP

Poids moléculaire	206	294	294
Aspect	Solution aqueuse incolore à jaune pâle	Solution aqueuse incolore à jaune pâle	Poudre fluide blanche
Abréviation	HEDP (2010)	Na4HEDP(2016)	Na4HEDP(2016D)
Analyse type teneur en actif	60% (en acide)	17,5% (en acide) 25% (en sel)	59% (en acide) 84% (en sel)
Poids spécifique 20°/15°	1,45	1,25	Densité vrac 0,58
pH solution 1% d'actif à 25°C	< 2	11-12	11-12
Point de congélation (°C)	-25	-10	/
Chlorures (ml)	< 1%	< 1%	< 1%
Fer (Fe) ppm	< 35	< 35	< 35
Inhibiteur de CaCO ₃		Excellent	
Inhibiteur de CaSO ₄		Faible	

Compatibilité avec le Calcium	Faible
Complexation avec le fer	Oui
Séquestration	Bonne
Inhibiteur de corrosion de l'acier (dans les formules anti-corrosion)	Très bonne
Application recommandée	Eaux de refroidissement, chaudières et prévention de la salissure des piscines (taches de fer), complexation des ions métalliques.
Notes pour l'application	A noter l'excellente efficacité de cette famille de phosphates pour l'inhibition de tartre CaCO_3 et leur stabilité en présence de chlore actif.

II. 2.2.2. Matériau

En raison de son altérabilité et de sa faible résistance mécanique, le fer pur n'est pas fréquemment utilisé dans l'industrie. Les aciers sont au contraire les produits métallurgiques les plus courants. Leur teneur massique en carbone n'excède jamais 1,8%, celle du manganèse varie de 0,3% à 1,6% et celle en soufre est généralement inférieure à 0,05%. Contrairement aux aciers alliés dont les éléments d'addition (chrome, nickel, tungstène ou molybdène) améliorent les propriétés anticorrosives du métal, la tenue à la corrosion des aciers ordinaires est excellente.

L'acier que nous avons retenu dans notre étude est un acier ordinaire d'ancienne norme AFNOR A37 dont la norme actuelle est EN10025. Cette nuance d'acier est représentative des aciers doux utilisés dans de nombreux circuits de refroidissement. Sa composition chimique élémentaire en pourcentage massique est indiquée dans le [tableau II.2.](#)

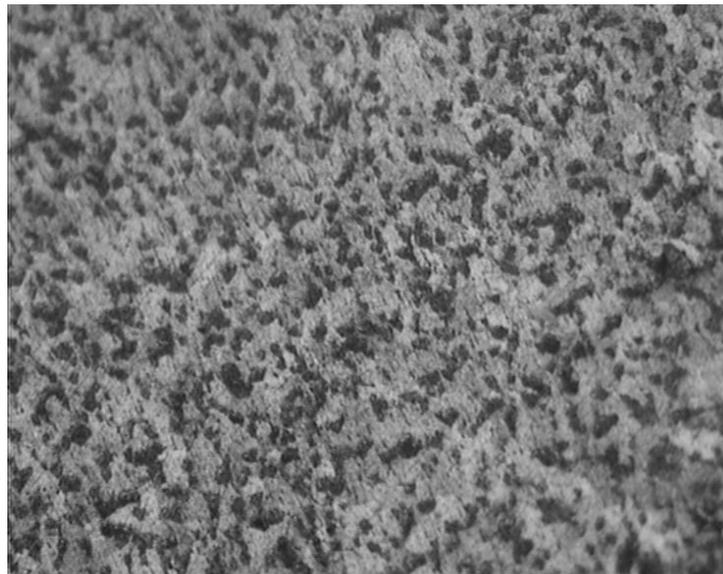
Tableau II.2. Teneur en éléments d'addition d'un acier EN10025

<i>Éléments (autres que Fe)</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>N</i>
<i>Teneur (%)</i>	0.17	1.40	0.045	0.045	0.009

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Mn, S, P ainsi que N sont relativement faibles. La faible proportion de ces éléments permet de se baser sur le diagramme fer-carbone ; les frontières seront très peu déplacées par leur présence. Toutefois,

malgré leurs basses teneurs, les éléments « résiduels » affectent considérablement le comportement mécanique de l'acier.

Une observation, après attaque métallographique de la surface de l'acier, a permis de vérifier sa composition. En particulier, les différentes phases constitutives ont pu être mises en évidence. L'attaque est effectuée en trempant la surface de l'acier poli pendant quelques secondes, dans une solution de « natal » (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 3/100) [15]. L'observation au microscope optique de marque LEICA révélera présence de deux phases (figure II.13), la ferrite ou phase α apparaît bien plus claire que la perlite, constituée de ferrite et cémentite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$).



a) x220

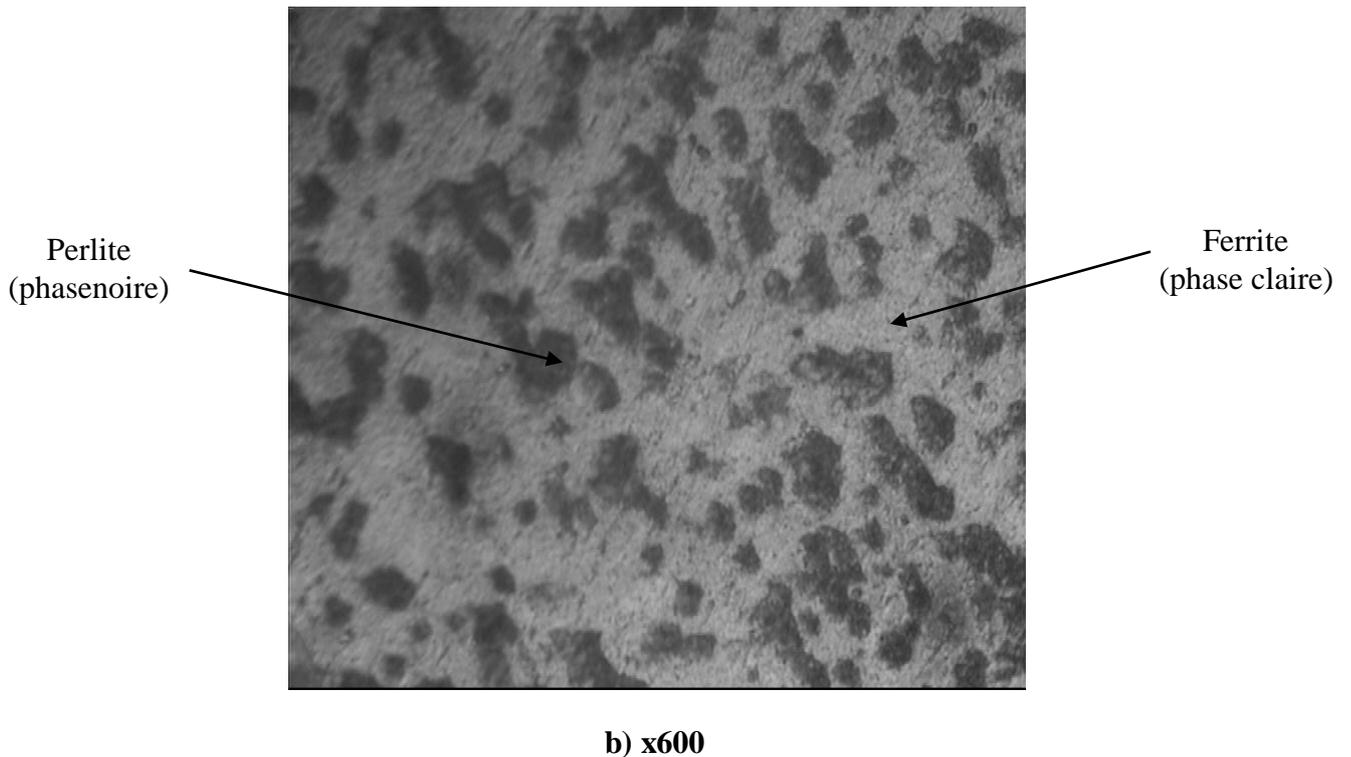


Figure II.13. Micrographies de l'acier A37 après attaque au « natal », a) agrandissement x220, b) agrandissement x600.

II.3. Protocole de mesures électrochimiques

II.3.1. Préparation de l'échantillon

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (Sic #800, #1200 et #2400), puis avec la pâte diamantée à $0,3\mu$, suivi d'un dégraissage avec l'acétone, puis un rinçage à l'eau distillée et enfin séchée par un flux d'air.

II.3.2. Courbes courant - tension

Les courbes de polarisation ont été obtenues dans un domaine de balayage de (-1000 à +1000) mV/ECS, pour les différents temps d'immersion. Le potentiel a été incrémenté de 1mV/sec. Toutes les courbes ont été corrigées de la chute ohmique préalablement déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les branches cathodique et anodique ont été obtenues séparément à partir du potentiel de corrosion.

II.3.3. Résistance de polarisation

Pour obtenir les valeurs de la résistance de polarisation, nous avons balayé un domaine de potentiel de ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion. Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage du potentiel de 10 mV/s.

II.3.4. Impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimiques ont été relevés au potentiel de corrosion, après les différents temps d'immersion. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquences (de 100 KHz à 10 mHz) avec cinq points par décade. La fréquence de coupure du filtre a été adaptée au domaine de fréquences exploré. Les paramètres de mesures (amplitude de perturbation et résistance étalon) ont été préalablement optimisés.

Références bibliographiques

- [1] **J.L. Crolet, G. Beranger.** Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, *Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques*, 2006, vol M 153, pp. 6-12.
- [2] **C. Gabrielli.** Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. *Rapport technique 004/83*, Solartron, 1998.
- [3] **V. M.-W. Huang, V. Vivier, M. E. Orazem, N. Pebere et B. Tribollet.** The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, pp. 81–88.
- [4] **J. Newman.** Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, pp. 198–203.
- [5] **A. M. Kauffman.** Understanding Electrochemical Cells. *Rapport technique 17*, Solartron, 1997.
- [6] **C. Gabrielli.** Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. *Rapport technique 004/83*, Solartron, 1998.
- [7] **S. Hong et L. Tai-Chin.** Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development. *Rapport technique 31*, Solartron, 1996.
- [8] **L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade et H. Takenouti.** Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture. *Surface Technology*, 1976, vol. 4, pp. 237–254.

- [9] **P. Agarwal, M.E. Orazem et L.H. Garcia-Rubio.** Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy. I. demonstration of applicability. *J. Electrochem.Soc.*, 1992, vol. 139, pp. 1917–1927.
- [10] **P. Agarwal, O. D. Crisalle, M. E. Orazemet L. H. Garcia-Rubio.** Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. II. Determination of the Stochastic Contribution to the Error Structure. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. 4149–4158.
- [11] **P. Agarwal, M. E. Orazemet L. H. Garcia-Rubio.** Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy. III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. 4159–4168.
- [12] **M. E. Orazem, N. Pebereet B. Tribollet.** Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. 129–136.
- [13] **M. BOUNOUGHAZ.** Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. *Mémoire MSC, Ecole des gradués université LAVAL*, juillet 1993, pp 17-24.
- [14] **M. MEKKIDAOUADJI.** Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion. *Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdès, Dépt. Chimie Et Environnement, IAP* du 20 au 24 mars 2004, p11, pp. 52-80.
- [15] **LEVY R.** Contrôle d'épaisseur. *Techniques de l'ingénieur R 1370*, juin 2002, p. 16.

Chapitre III
Effets des inhibiteurs
dans 0,5 M NaCl et 1M
H₂SO₄

Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination des propriétés anticorrosives des inhibiteurs utilisés vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone A37.

Dans la première partie, nous avons étudié des inhibiteurs utilisés pour le traitement des eaux de circuits de refroidissement. Ces inhibiteurs sont : HEDP ; nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) ; nitrate de cérium ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) ; chlorure de lanthane ($LaCl_3$) et le miel naturel. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet des ions chlorurés sur la corrosion de l'acier A37 dans le milieu NaCl, ensuite, nous avons analysé le mode d'action de chaque composé.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressées à la protection de l'acier A37 dans un milieu acide, pour cela, nous avons choisi deux types d'inhibiteurs, l'un est minéral tels que : nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) et iodure de potassium (KI), l'autre est organique telles que : la cystéine et la L-méthionine.

Dans chaque partie, nous avons caractérisé le mécanisme d'action de chaque inhibiteur seul. Puis, la concentration de chaque composé a été optimisée afin de déterminer un inhibiteur qui peut assurer une bonne protection vis-à-vis de la corrosion à moindre coût.

III.1. Etude du comportement électrochimique de l'acier A37 en milieu NaCl à 0,5M :

III.1.1. Etude de l'effet de la concentration des ions chlorures sur la corrosion de l'acier A37 en absence d'inhibiteur :

Avant d'étudier le comportement du métal plongé dans un milieu inhibé, il est nécessaire de bien connaître le comportement électrochimique de l'interface métal/milieu agressif. Des essais électrochimiques ont été donc réalisés en absence d'inhibiteur à différentes concentrations de chlorures.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet des ions chlorures (Cl^-) sur la corrosion de différents métaux ; béton armé [1,2], alliages de Magnésium [3-6], et cuivre [7].

De nombreuses études ont été réalisées pour connaître la localisation des Cl^- dans les films passifs afin de mieux comprendre les mécanismes d'amorçage de la corrosion localisée en présence de chlorures. Sur le nickel, les Cl^- sont présents dans tout le film et la corrosion localisée advient pour une concentration critique [8]. On observe sur le fer l'amincissement du film en présence d'halogénures [9]. Sur un alliage Fe-17Cr, les chlorures, ajoutés après une passivation préalable en absence de chlorures, pénètrent dans la partie externe du film passif et aussi (mais en plus faible concentration) dans sa partie interne. Ils sont absents, dans les mêmes conditions, dans la partie interne du film passif formé sur le chrome [10]. Sur

l'aluminium, les Cl^- sont présents à l'état adsorbé en surface mais également incorporés dans le film d'oxyde [11].

S.A.M. Refaey et al. [12] ont étudié l'effet des ions Cl^- sur la corrosion de deux types d'échantillons d'acier ordinaire, ils ont constaté que lorsque la concentration en Cl^- augmente, le potentiel de piqûration (E_{piq}) tend vers des valeurs plus électro-négatives pour les deux échantillons de l'acier, ce qui indique que l'augmentation de la concentration en Cl^- favorise les conditions d'une initiation des piqûres. Ils ont interprété ce résultat par la différence entre la composition des deux aciers : lorsque la concentration du manganèse dans la composition de l'acier augmente, la résistance à la corrosion par piqûration diminue [13], et lorsque la concentration du vanadium augmente la résistance à la piqûration augmente [14]. En présence du molybdène dans l'alliage, la précipitation d'un complexe Mo-Cl diminue l'activité des chlorures dans les piqûres. C'est là, l'une des explications du rôle bénéfique du molybdène dans le phénomène de repassivation [15].

a. Suivi du potentiel d'abandon

La figure III.1 présente le suivi du potentiel d'abandon de l'acier A37 pendant 40 min d'immersion dans une solution NaCl à différentes concentrations. Nous observons que le potentiel d'abandon (E_{abd}) tend à se stabiliser après 15 min d'immersion dans les différentes solutions. Ainsi, l'augmentation des ions Cl^- dans la solution fait déplacer E_{abd} de -0,540 V/ECS vers des valeurs plus électro-négatives environ -0,688 V/ECS. Ceci est dû à une dégradation rapide de l'acier suite à l'augmentant de la concentration des ions chlorures.

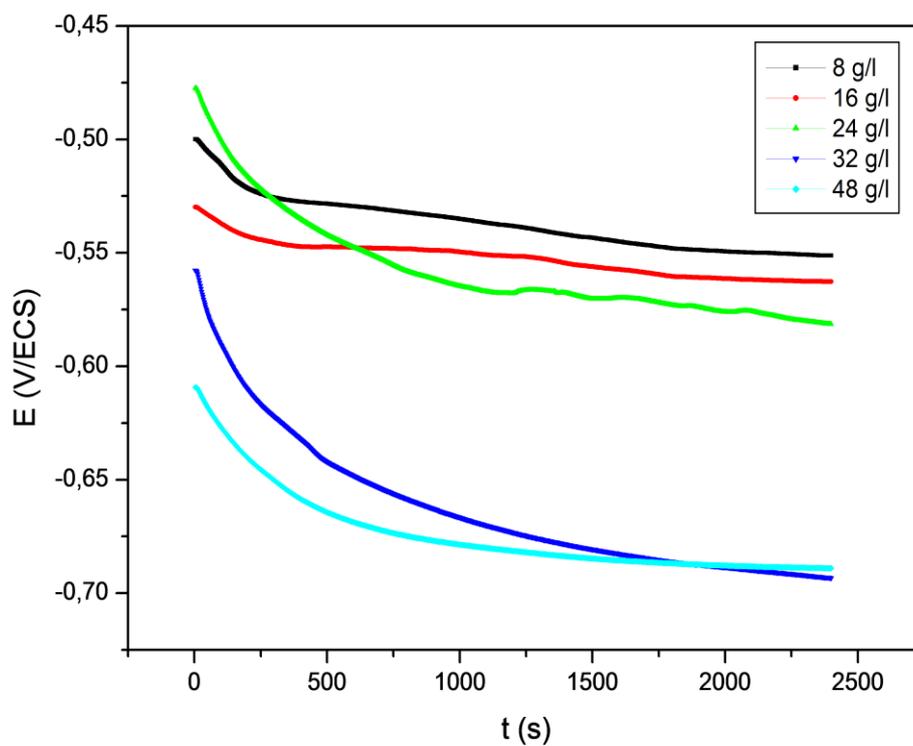


Figure III.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier A37 dans une solution NaCl à différentes concentrations des ions chlorures

b. Courbes de polarisation

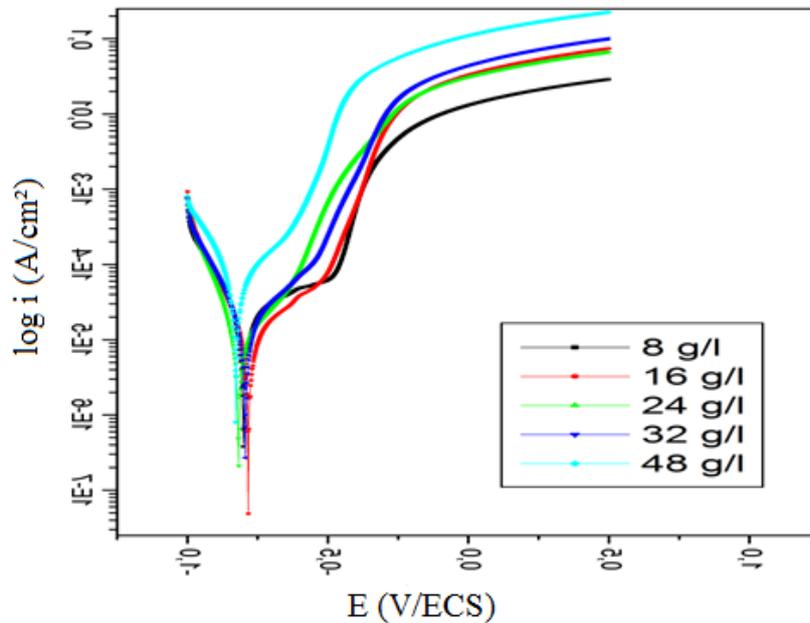


Figure III.2. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans une solution NaCl à différentes Concentrations des ions chlorures

La figure III.2 représente les courbes de polarisation de l'acier à différentes concentrations des ions chlorures. Dans le domaine anodique nous remarquons l'apparition d'un palier de diffusion pour la concentration 8g/l, ce palier tend à disparaître avec l'augmentation de la concentration des ions Cl^- qui provoque une augmentation rapide de la densité de courant. Dans le domaine cathodique, aucune influence n'a été observée par l'augmentation des ions chlorures dans la solution.

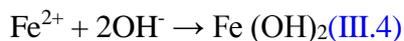
Les réactions anodiques et cathodiques de la corrosion de l'acier sont la dissolution du fer :



et la réduction de l'oxygène : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$ (III.2)



Par conséquent, la formation d'hydroxyde de fer près de la surface métallique :



Tant que le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est bas [16], une couche des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ de précipité formée sur la surface de l'acier se transforme progressivement en oxyde de fer formant un film passif [17]. En présence de Cl^- en solution, les ions chlorures réagissent avec le film passif pour

former un complexe soluble $\text{Fe}^{2+} - \text{Cl}^- - 2\text{OH}^-$ [18]. Le film passif peut se détruire dans les zones de dissolution locales du fer, ce qui conduit à une corrosion par piqûres.

Le [tableau III.1](#) représente les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation. A partir de ces résultats, nous remarquons que l'augmentation des ions Cl^- fait augmenter les valeurs des pentes anodiques B_a , ainsi, que les densités de courant. Nous notons également que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures, cela est dû aux dépôts résultants des produits de corrosion qui se déposent sur la surface métallique et lui confèrent une résistance à la dissolution.

[Tableau III.1.](#) Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation

C (g/l)	B_a (mV/dec)	B_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV/ECS)	R_p ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/An)
8	154,6	211,3	63,12	-801	412,8	18,04
16	404,9	147,4	68,79	-784	378,7	20,12
24	476,7	109,8	70,20	-818	710,2	22,21
32	501,9	117,8	73,35	-832	697,6	23,84
48	406,7	175,3	86,80	-828	502,9	40,55

c. Diagrammes d'impédance électrochimiques

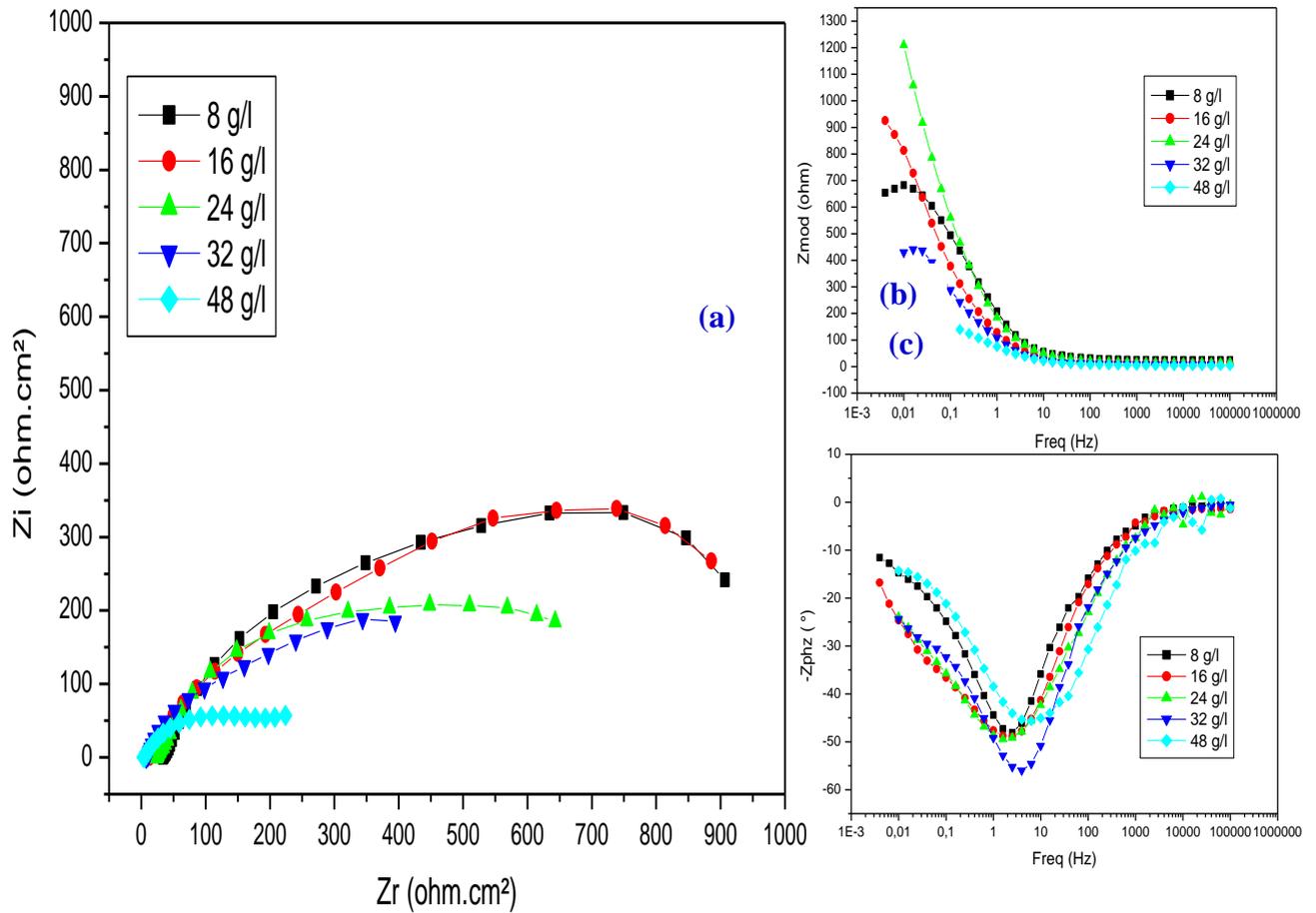


Figure III.3. Diagrammes de Nyquist (a), et de Bode (b,c) de l'acier A37 après 40 min d'immersion dans une solution chlorurée à différentes concentrations.

Pour toutes les concentrations de chlorures, le tracé des diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist donne une seule boucle capacitive sauf pour la concentration 48g/l où nous constatons la présence de deux boucles (Fig. III.3.a). La taille de la première boucle augmente progressivement avec la diminution de la concentration des ions chlorures, cette boucle correspond à un phénomène de transfert de charge qui confirme bien l'effet agressif des ions chlorures [19]. Lorsque la concentration des chlorures augmente jusqu'à (48 g/l) nous remarquons l'apparition d'une deuxième boucle, cette dernière est attribuée au phénomène d'initiation de la diffusion.

Sur les diagrammes de Bode (Fig. III.3.b), nous observons la présence d'une région résistive aux hautes fréquences. La résistance de polarisation R_p prend une valeur

intermédiaire, elle augmente pour les concentrations 16 et 24 g /l puis diminue pour les concentrations 32 et 48 g/l. Concernant la variation de la phase en fonction de la fréquence (Fig. III.3.c), nous remarquons que l'angle de phase atteint des valeurs maximales aux fréquences intermédiaires, ainsi, pour les différentes concentrations des chlorures une seule constante de temps a été observée. L'interprétation des diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

Les circuits équivalents (Figure III.4) ont été utilisés pour modéliser l'interface électrode /électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t), la capacité totale (Q) de l'élément de phase constante (CPE) et α le coefficient d'aplatissement, ont été calculés en simulant les données expérimentales avec le logiciel Zview. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.2.

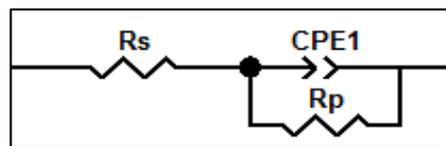


Figure III. 4. Circuit équivalent modélisé de l'interface électrode /électrolyte

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance.

C (g/l)	R_s (Ohm.cm ²)	R_t (Ohm.cm ²)	CPE_{dl} (μF/cm ²)	α_1
8	36,97	629,63	1185,6	0,774
16	16,10	448,42	1356,1	0,721
24	27,10	451,16	1670,3	0,658
32	8,56	269,34	1623,2	0,698
48	4,68	123,42	1811,2	0,587

D'après le tableau ci-dessus nous remarquons que la résistance de la solution R_s diminue quand la concentration des ions chlorures augmente. Ainsi, l'augmentation de la concentration des ions Cl^- conduit à la diminution de la résistance de transfert R_t et à

l'augmentation de la capacité de la double couche CPE_{dt} . Ce qui explique la diminution de la résistance à la corrosion.

III.1.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de chaque inhibiteur dans NaCl à 0,5M

III.1.2.1. Effet de l'HEDP

Les phosphonates ont été les plus utilisés jusqu'à nos jours dans les circuits de refroidissement souvent en association avec d'autres molécules. Nous avons regroupé les différentes propriétés concernant l'action des phosphonates contre la corrosion. Les divers types des phosphonates qui ont été étudiés sont regroupés dans le [tableau III.3](#)

Tableau III.3. Types de phosphonates utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion

Auteurs	Phosphonates étudiés
SULLIVAN P.J, HEPBURN B.J. [20]	HEDP, ATMP, PBTC, HPA
KALMAN E., VARHEGYI B., BAKO I., FELHOSI I., KARMAN F.H., SHABAN A., VERES A., REINHARD G., KERSZTES ZS., MOHAI M., BERTOTTI I. [21-23]	ATMP, HEDP, HEMP, HEDP+Zn ²⁺
GALKIN T., FORSEN O., KOTENEV Y., ARPONE M., YLASAARI S. [24-26]	HEDP, PBTC, HPA
DUPART M., LAFONT O., DABOSI F., GONZALEZ Y., PEBERE N., MORAN F., TO X.H., PELAPRAT N., BOUTEVIN B., HERVAUD Y. [27, 28]	ATMP + amine grasse, ATMP+Zn ²⁺ , Phosphonates organiques à longue chaîne
RAJENDRAN S., APPARAO B.V., MANI A., PALANISWAMY N., [29-31]	ATMP-MoO ₄ ²⁻ - Zn ²⁺ , Phenylphosphonate-Zn ²⁺ , HEDP+ Zn ²⁺

Les phosphonates les plus usuelles sont l'HEDP (Acide Hydroxy Ethylène Diphosphonique), l'ATMP (Acide Amino Triméthylène Phosphonique), HPA (Acide Hydroxy - Phosphonoacétique), PBTC (Acide 2-Phosphono-butane-1,2,4 Tricarboxylique), HEMP (Acide 1-Hydroxy-Méthyl-Ethylène Phosphonique), l'EDTMP (Acide Ethylène

DiaminoTétraméthylène, Phosphonique), l'HDTMP Acide Hexaméthylène Diamino Tétraméthylène, Phosphonique) et le DTMP (Acide Diéthylène Trimino Pentaméthylène Phosphonique).

Ces composés contrairement aux polyphosphates, possèdent une bonne résistance à l'hydrolyse. Ils sont considérés comme des polyphosphates de type organique. Les liaisons P-C-P ou P-C-N-C-P présentent dans les phosphonates sont plus fortes que les liaisons P-O-P des phosphates condensés. Ainsi, la déposition des phosphates de calcium et les problèmes qu'elle induit ne se produisent pas.

Les études de Kalman et al. [22] ont montré que les sels d'acides HEDP, ATMP et HEMP à des concentrations relativement élevées (10^{-3} mol/L) empêchent la passivation chimique du fer par l'oxygène dissout, tout en préservant la surface métallique d'un phénomène de corrosion par piqûres. La tendance complexante de ces phosphonates avec Fe^{2+} semble être supérieure à la tendance à former des films d'oxydes à la surface métallique. Une étude faite par E. Kalman et al. [22] sur l'action de l'HEDP seul révèle qu'il existe une concentration optimale d'utilisation de ce produit en tant qu'inhibiteur de corrosion (10^{-4} mol/L). En dessous de cette concentration l'HEDP inhibe la corrosion, formant des complexes insolubles avec le Fe^{2+} et réparant la couche poreuse d'oxyde existant à la surface. Au-delà de la concentration optimale, l'activité inhibitrice de la corrosion diminue car la molécule de l'HEDP contribue à la dissolution de la couche d'oxyde. Ils ont également montré que l'addition d'ions Ca^{2+} et Zn^{2+} augmente considérablement l'efficacité de l'HEDP, formant un film protecteur lisse et dense, plus épais qu'en présence d'HEDP seul.

Les cations divalents ont une grande influence sur l'efficacité et le mécanisme d'inhibition des acides phosphoniques. Galkin et al. [24] ont observé que le calcium augmente l'efficacité des inhibiteurs phosphonés. A faible concentration en calcium, ces derniers augmentent l'inhibition cathodique, tandis qu'à des concentrations plus élevées les deux réactions cathodiques et anodiques sont inhibées. Certains auteurs ont également étudié la combinaison de phosphonates avec des sels de zinc [32, 33], très souvent associés dans la même formulation de traitement des eaux. En effet, les acides phosphoniques ont la réputation d'être d'assez bon inhibiteurs anodiques, alors que le zinc serait actif pour la réaction cathodique. On s'attend donc à ce que la combinaison des deux donne un inhibiteur à caractère mixte.

Pébère et al. [28] ont mis en évidence l'effet de synergie existant entre l'ATMP et un sel de zinc, qui est dû à une réaction de l'acide avec le sel. Un mécanisme de protection de surface métallique a été proposé : l'ATMP agit comme un inhibiteur anodique, formant des complexes avec les ions Fe^{2+} et Zn^{2+} mais également un effet sur la réaction cathodique par précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Des analyses de surface ont montré que le film est formé par précipitation d'un complexe insoluble entre l'ATMP et les ions Fe^{2+} et Zn^{2+} . Ce film imperméable à la diffusion ionique et moléculaire, empêche la corrosion du métal.

Des analyses par spectrométrie infrarouge ont montré que le complexe Zn^{2+} -phosphonate se forme en solution puis diffuse vers la surface métallique où ce complexe est transformé en un composé Fe^{2+} -phosphonate se déposant sur les sites anodiques. Les ions Zn^{2+} relâchés sont combinés à OH^- pour former $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sur les sites cathodiques. Le film protecteur, est, dans ce cas aussi, un mélange de Fe^{2+} -phosphonate et $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Plus généralement, les acides phosphoniques sont des inhibiteurs qui protègent la surface par précipitation de complexes formés avec les ions Fe^{2+} ou d'autres cations divalents. Cependant, pour certaines valeurs de concentration, ils peuvent, au contraire, dissoudre la couche d'oxyde passivante.

Sekine et al. [34] ont étudié l'action de l'HEDP en milieu NaCl 0,3% sur l'acier ordinaire. Il a été observé que l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la concentration selon un isotherme d'adsorption de Langmuir jusqu'à 50 mg/L. au-delà de cette concentration, le complexe HEDP-Fe est formé et l'efficacité diminue ; la rouille est enlevée de la surface. Une synergie entre les actions inhibitrices de l'HEDP et Zn^{2+} a également été notée.

Il existe certaines divergences quant à leur classification. Certains auteurs [28,35] considèrent leur action comme cathodique, d'autres comme anodique [36, 37] et d'autres comme mixte [38-40].

a. Courbes de polarisation

La figure III.5, représente les courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl, en absence et en présence de l'HEDP à différentes concentrations.

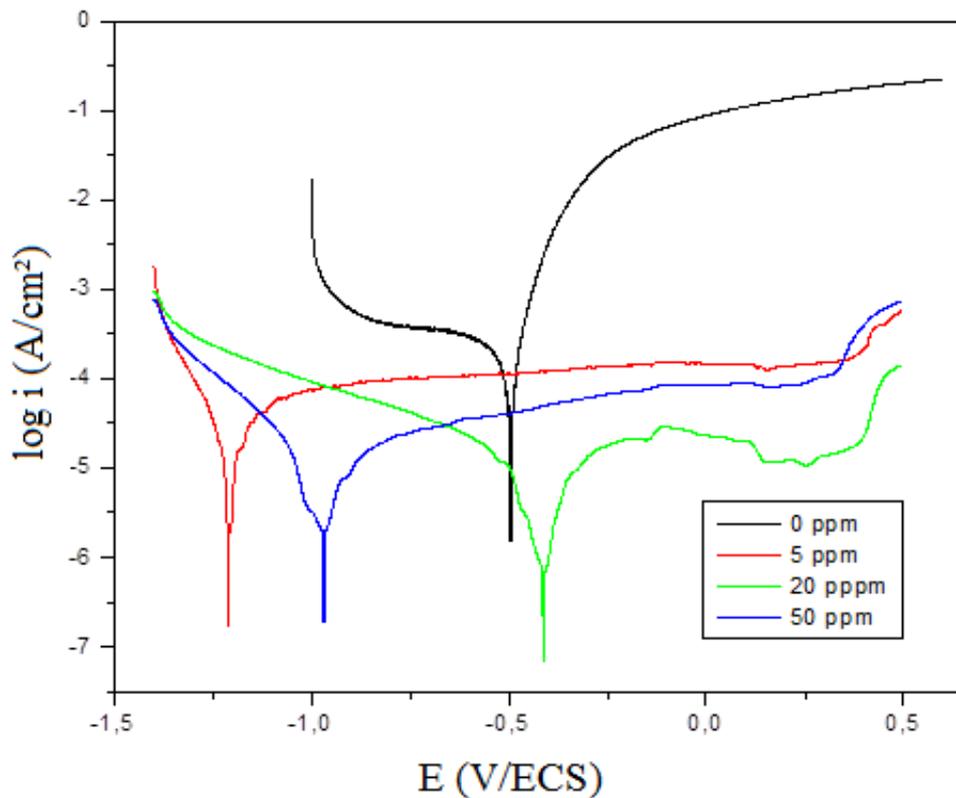


Figure III.5. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl, en absence et en présence de l'HEDP à différentes concentrations

Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur HEDP dans 0,5M NaCl, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives pour les concentrations 5 et 50 ppm d'HEDP, par contre pour la concentration 20 ppm le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs plus électro-positives, cela est due aux interactions entre les ions Cl^- avec le HEDP. Ainsi, la densité de courant de corrosion a fortement diminué pour toutes les concentrations par rapport à celle obtenue sans inhibiteur notamment pour la concentration 20 ppm.

Dans le domaine cathodique et en présence d'inhibiteur, nous observons la disparition du palier de diffusion qui apparaît en absence d'inhibiteur. Dans le domaine anodique, nous constatons en absence d'inhibiteur une augmentation de la densité de courant qui accompagne la polarisation d'électrode, qui est due à la dissolution des ions ferreux en solution, par contre, en présence d'inhibiteur aux différentes concentrations, nous observons un palier de passivation qui peut être due à la formation d'un complexe protecteur HEDP-Fe⁺² de E_{corr} jusqu'à 0.30 V/ECS suivi par une augmentation légère de la densité de courant.

L'effet significatif de l'HEDP sur les pentes cathodiques et anodiques (Figure III.5 et tableau III.4) confirme que l'HEDP a un caractère mixte avec une tendance anodique, cet effet s'explique par la possibilité d'une adsorption du complexe formé sur des sites préférentiels de la surface de l'électrode de travail.

Le tableau III.4 récapitule les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation ainsi que l'efficacité inhibitrice E (%) calculée à partir de la relation suivante:

$$E (\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inhi)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{éq.(III.1)}$$

Où I_{corr} et $I_{corr(inhi)}$ sont respectivement les valeurs des densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau III.4. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans la solution NaCl 0,5 M en présence de l'HEDP à différentes concentrations

C (ppm)	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec)	I_{corr} (μA/cm ²)	E_{corr} (mV/ECS)	R_p (Ohm.cm ²)	V_{corr} (mm/An)	E (%)
0	82,0	-366,0	213,9	-0,496	143,11	2,34	/
5	148,9	-103,6	84,50	-0,121	165,65	0,169	60,49
20	192,4	-181,6	62,93	-0,438	236,81	0,046	70,57
50	226,8	-125,5	72,01	-0,987	980,01	0,057	66,33

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que la résistance de polarisation augmente et la densité de courant diminue en présence d'inhibiteur notamment pour la concentration 20 ppm où l'efficacité inhibitrice atteint 70,57%.

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

L'analyse du comportement de l'acier A37 vis-à-vis de la corrosion en milieu chloruré et en présence de HEDP comme inhibiteur a été complétée par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La [figure III.6](#) représente les diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist de l'acier A37 après deux heures d'immersion en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

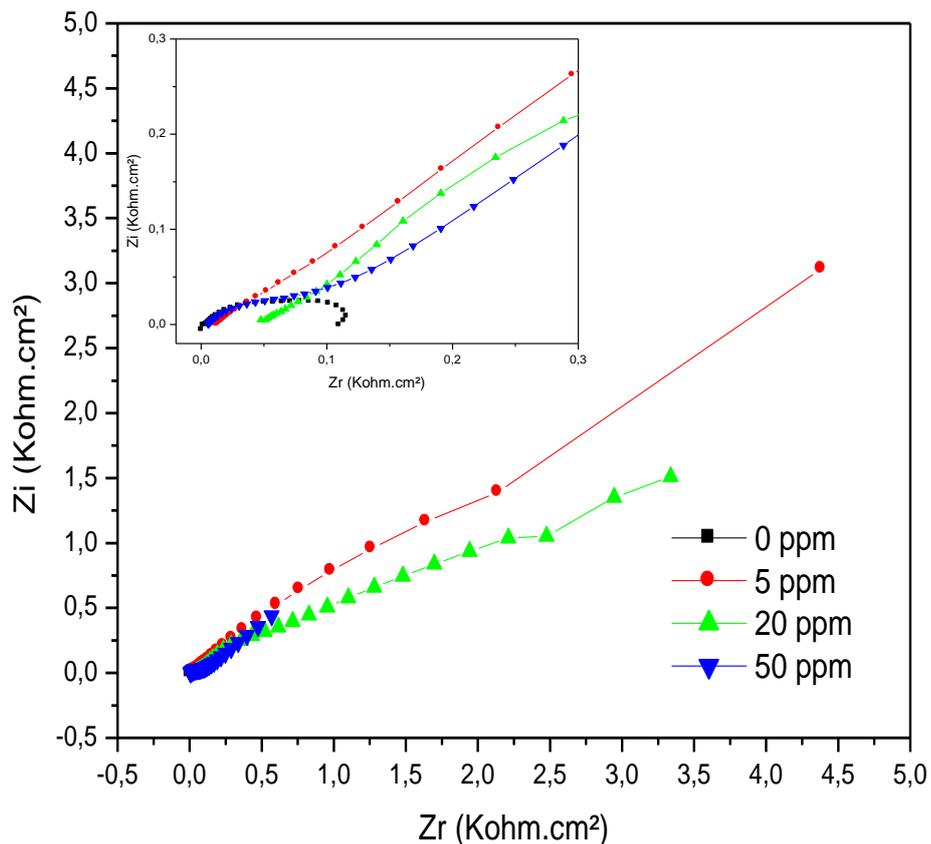


Figure III.6. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2h d'immersion dans 0,5M NaCl en absence et en présence de HEDP à différentes concentrations

En absence d'inhibiteur, nous observons une boucle capacitive demie centrée sur l'axe des réels. La très faible valeur de la résistance de transfert, R_t , obtenue en absence d'inhibiteur ([tableau III. 5](#)) témoigne de la dissolution de l'acier dès les premières heures d'immersion. La valeur de la capacité de la double couche est de l'ordre de $46,4\mu\text{F.cm}^{-2}$, ceci est attribué généralement à une couche conductrice de produits de corrosion [\[41\]](#). Pour les différentes concentrations d'HEDP, nous avons obtenu deux à trois boucles capacitives. Le diagramme à 20 ppm possède l'amorce d'une troisième boucle. La boucle aux hautes fréquences peut être attribuée au transfert de charges, la boucle intermédiaire et celle aux basses fréquences correspondent respectivement au phénomène d'adsorption et au mécanisme diffusion-convection [\[42\]](#).

Les paramètres déduits des diagrammes d'impédance sont représentés sur le [tableau III.5](#).

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge R_t selon la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{R_{t_{inh}} - R_t}{R_{t_{inh}}} \quad \text{éq.(III.2)}$$

Où $R_{t_{inh}}$ et R_t sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier A37 après deux heures d'immersion, avec et sans addition d'inhibiteur.

Tableau III.5. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance en absence et en présence de HEDP à différentes concentrations

C (ppm)	R_s (Ohm.cm ²)	R_t (Ohm.cm ²)	C_{dc} (μF.cm ⁻²)	E_{Rt} (%)
0	5,30	112,83	46,40	/
5	20,11	989,92	7,28	88,60
20	50,21	990,21	9,70	88,63
50	56,69	710,36	56,46	84,11

D'après le [tableau III.5](#), nous remarquons que les valeurs de la résistance de la solution R_s augmentent en fonction de la concentration de l'HEDP. Nous remarquons aussi que lorsque la concentration en inhibiteur augmente, R_t augmente conjointement avec la

diminution de la C_{dc} sauf pour la concentration 50ppm. Ces évolutions respectives caractérisent d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'électrode, et d'autre part, une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'HEDP a une bonne efficacité.

III.1.2.2. Effet du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

Les contraintes environnementales de plus en plus sévères imposeront à long terme l'éradication des formulations inhibitrices à base de phosphore. Afin de remplacer les composés considérés comme toxiques, de nouvelles substances inhibitrices « molécules vertes » à base de terres rares (Lanthanides) voient le jour.

Plusieurs études ont été faites sur l'utilisation des terres rares comme des inhibiteurs de corrosion pour différents types de métaux et alliages, comme l'acier au carbone, l'acier inox, le zinc, le bronze, les alliages d'aluminium et les alliages de manganèse [43-51]. L'application des sels de terres rares comme des inhibiteurs de corrosion a été premièrement proposée par Goldie et McCarrol en 1984 [52], ils ont montré qu'avec l'addition de 0,01 M de $Ce(NO_3)_3$ ou bien $La(NO_3)_3$ à une solution de NaCl 3%, l'efficacité inhibitrice est de 91% et 82% respectivement pour l'acier au carbone.

Hinton et al. [53-55] ont montré que les sels solubles de terres rares tels que le lanthane, le cérium et l'yttrium ont une action inhibitrice de la corrosion d'alliages d'aluminium et de zinc dans des solutions chlorurées. Ces auteurs ont conclu que le film d'hydroxyde de terres rares diminue la vitesse de réduction de l'oxygène sur les sites cathodiques, et donc, induit à une diminution de la vitesse de corrosion. D'autres études ont montré que les sels de terres rares sont efficaces non seulement pour l'inhibition de la corrosion des alliages d'aluminium et de zinc [56-59] mais aussi, ralentissent la corrosion du fer et des aciers en milieu aqueux [60-66]. La présence des terres rares conduit à la formation à la surface du métal d'un film protecteur constitué d'oxyde et d'hydroxyde qui a été mis en évidence par XPS [65].

Concernant le mécanisme d'inhibition, il est admis que les terres rares agissent par précipitation d'un oxyde/hydroxyde de terres rares sur la surface métallique par action sur les réactions cathodiques due à une alcalinisation locale pendant la réduction de l'oxygène [50].

Les résultats reportés dans la littérature concernant le comportement des métaux en présence des sels de cérium qui possède deux degrés d'oxydation trivalent et tétravalent, sont la formation d'un film d'hydroxyde. Mais la formation de ce dernier a été observée en présence d'autre terres rares comme le lanthane La^{3+} et l'yttrium Y^{3+} . Böhm et al. [67] ont mesuré l'accroît de l'épaisseur d'un film déposé sur le fer et le zinc en présence de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol de Ce(III), La(III) et Y(III) dans une solution aérée de NaCl 0,86 mol/l. Ils ont conclu que pour les trois cations, la précipitation de $\text{M}(\text{OH})_3$ est une étape commune pendant la formation du film.

a. Courbes de polarisation

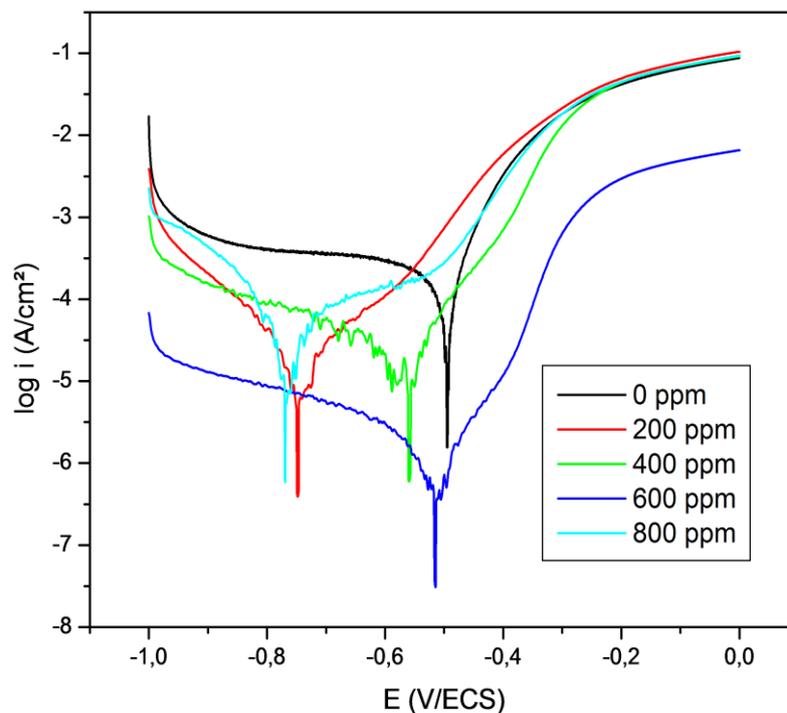
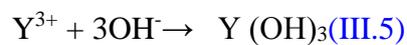


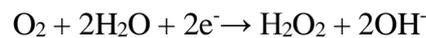
Figure III.7. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du nitrate d'yttrium à différentes concentrations

La [figure III.7](#) représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques en absence et en présence de différentes concentrations de l'ion Y(III). On constate que l'addition de l'inhibiteur dans 0,5M NaCl, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négatives pour toutes les concentrations, mais le déplacement est moins notable pour la concentration 600 ppm qui atteint environ -0,52 V/ECS. Ainsi la densité de courant, dans les deux branches anodique et cathodique a fortement diminué pour cette concentration par rapport à la densité de courant obtenue en absence d'inhibiteur. Ces observations laissent envisager un caractère mixte de l'inhibiteur.

Il a été montré par A. Arenas et al. [\[68\]](#) qu'au voisinage du potentiel de corrosion, l'yttrium agit en diminuant la vitesse de réduction de l'oxygène dissout selon le processus suivant : lors de la polarisation cathodique, la production des ions OH⁻ à la surface de l'électrode est nécessaire pour la réaction de précipitation et la formation de produits selon la réaction suivante :



L'oxydation de l'ion Y (III) peut s'effectuer en présence de peroxyde d'hydrogène issu de la réaction de réduction de l'oxygène selon le mécanisme à 2 électrons ([réaction III.2](#)) :



Le [tableau III.6](#) présente les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation.

Tableau III.6. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl en absence et en présence d'yttrium à différentes concentrations

C (ppm)	B_a (mV/dec)	B_c (mV/dec)	I_{corr} (μA/cm²)	E_{corr} (mV/ECS)	R_p (Ohm.cm²)	V_{corr} (mm/An)	E_{icorr} (%)
0	82,0	-366,0	213,95	-496,0	143,11	2,34	/
200	101,3	-234,9	23,60	-650,6	245,21	1,63	88,96
400	71,6	-213,8	19,82	-573,2	960,55	1,05	90,74
600	55,8	-22,1	0,74	-517,2	1236,12	0,65	99,65
800	99,8	-215,5	22,24	-670,3	315,21	1,22	89,60

D'après le tableau ci-dessus nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électro-négatives en présence d'inhibiteur, tandis que la densité de courant diminue. Cette dernière atteint une valeur minimale pour la concentration 600 ppm ($0,74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- La résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration 600 ppm ($1236,12 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$).
- L'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant montre que l'yttrium est très efficace pour toutes les concentrations étudiées notamment celle obtenue à 600 ppm, qui est de 99,65%.

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist obtenus à différentes concentrations d'yttrium sont présentés sur la [figure III.8](#).

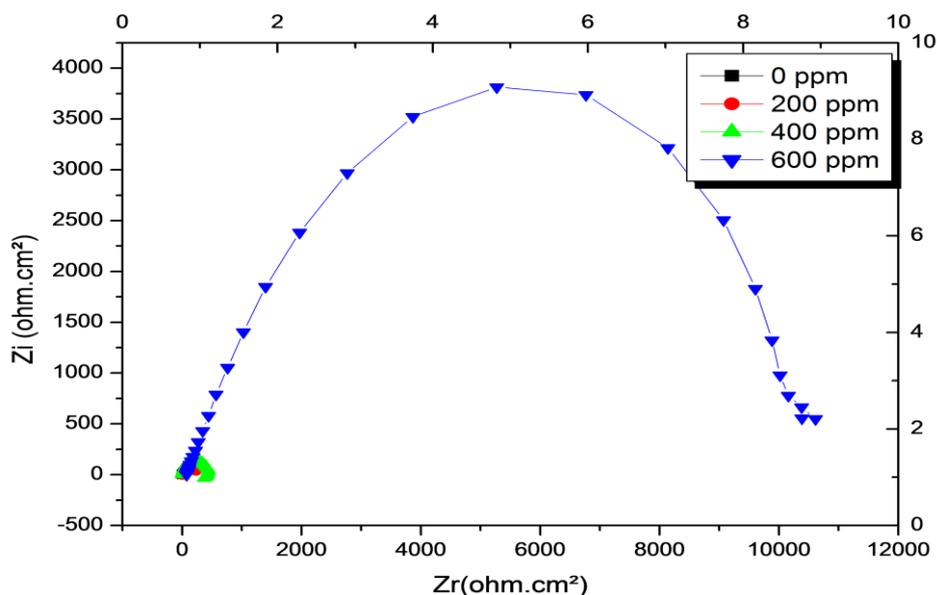


Figure III.8. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans 0,5M NaCl à différentes concentrations de nitrate d'yttrium

Pour les différentes concentrations en inhibiteur, nous avons obtenu une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels. Pour la concentration 600 ppm la taille de la boucle est nettement plus grande, cela est dû à l'adsorption du film protecteur sur la surface métallique.

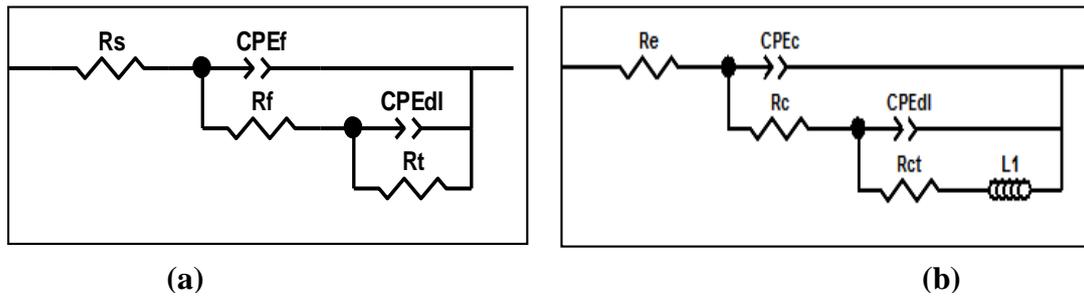


Figure III.9. Circuits équivalents utilisés pour modéliser les diagrammes d'impédance de l'acier : (a) pour les concentrations 0, 200 et 600 ppm, (b) pour la concentration 400 ppm d'yttrium

Les paramètres obtenus par la simulation des diagrammes d'impédance sont représentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2h d'immersion dans 0,5M NaCl en absence et en présence d'yttrium à différentes concentrations

C (ppm)	R_s (Ohm.cm ²)	R_t (KOhm.cm ²)	CPE_{dc} (μF/cm ²)	R_{t_2} (Ohm.cm ²)	CPE_c (μF/cm ²)	α	L(H)	E_{R_t} (%)
0	8,56	0,269	1623,2	/	/	0,698	/	8,56
200	14,08	0,282	14,08	310,10	15,12	0,756	/	60,08
400	0,89	0,443	0,89	450,21	1,23	0,799	5048	74,54
600	0,02	10,535	0,02	11623,87	0,11	0,865	/	98,93

La meilleure efficacité inhibitrice (98,93%) a été obtenue pour la concentration 600 ppm, correspondant à une valeur maximale de la R_t (10,535 KOhm.cm²) et une valeur minimale de la CPE_{dc} (0,02 μF/cm²).

III.1.2.3. Effet du nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

a. Courbes de polarisation

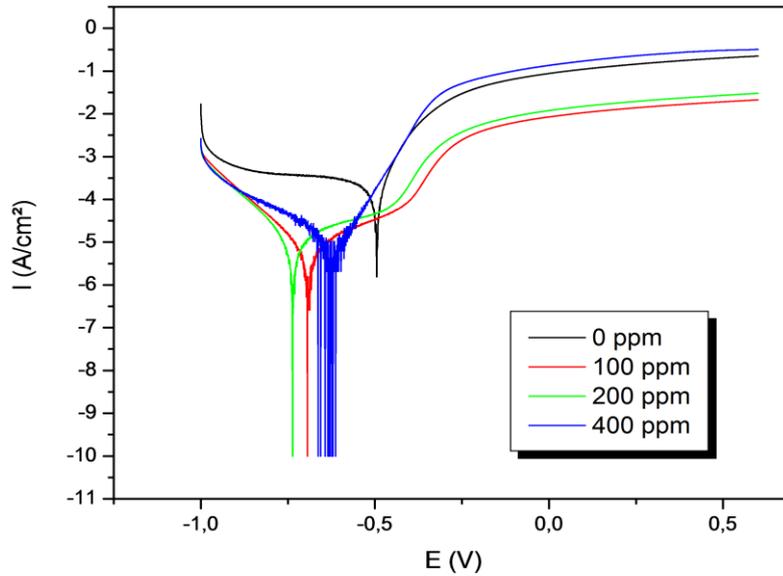
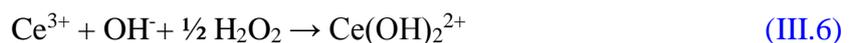


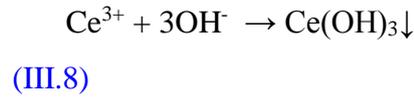
Figure III.10. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du nitrate de cérium à différentes concentrations

La figure III.10 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques en absence et en présence de nitrate de cérium. Nous constatons que l'addition des ions Ce (III) dans 0,5 M NaCl, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électronégatives avec une diminution du palier de réduction de l'oxygène, ce qui a été obtenu par K. Aramaki et al., en présence de deux sels de cérium (nitrate et chlorure), la réduction n'est pas attribuée aux anions associés, mais le cérium seul peut être responsable [69].

Certains chercheurs [70-72] montrent que le cérium (IV) peut se former dans le film à la surface de l'électrode sous forme d'hydroxyde de cérium et peut par la suite se réduire en Ce(III). Ces mêmes auteurs considèrent que la réaction d'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) peut s'écrire de la manière suivante :

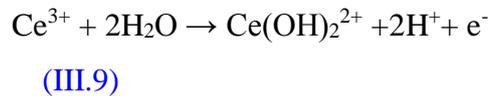


Lors de la polarisation cathodique, la production des ions OH^- à la surface de l'électrode par la réduction de l'oxygène et la réduction de l'eau, est nécessaire pour la réaction de précipitation et la formation de produits intermédiaires selon la réaction suivante :



L'oxydation du cérium peut s'effectuer en présence du peroxyde d'hydrogène issu de la réaction de réduction de l'oxygène selon le mécanisme à deux électrons (réaction III.2).

A des pH > 8, Aldykiewicz et al. [73] proposent que la formation du film CeO₂ est due à l'oxydation en solution des ions Ce(III) en ions Ce(OH)₂²⁺ selon la réaction suivante :



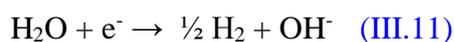
Ensuite la précipitation s'effectue comme suit :



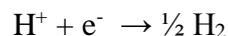
Dans notre cas, la formation de l'hydroxyde peut s'expliquer de la manière suivante : Les conditions de pH ≈ 6 ne permettent pas facilement l'hydrolyse des ions Ce(III), on peut supposer que l'accumulation des ions OH⁻ par la réduction de l'eau et de l'oxygène à l'interface peut précipiter le complexe sous forme d'hydroxyde de cérium. Selon Pourbaix [74] les hydroxydes formés possèdent des propriétés amphotères et leur solubilité dépend du pH suivant la relation: $\log [M^{3+}]_{\text{sat}} = x - 3\text{pH}$, où M³⁺ représente les ions des terres rares et x une constante égale à 22,15 dans le cas du Ce³⁺.

Si la concentration [Ce³⁺] = 2,6.10⁻³ mol/L, le pH de début de précipitation est 8,2. Ainsi, l'alcalinisation de l'interface est nécessaire pour atteindre le pH de précipitation. Lors de la réduction de l'oxygène dissout, la valeur du pH est proche de 10 à l'interface métal/solution. La précipitation de l'hydroxyde de cérium est donc possible dans les conditions présentes. En accord avec le diagramme tension-pH proposé par Hayes [75], l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) par l'oxygène dissout est thermodynamiquement possible à des pH supérieurs à 8.

Le milieu dont lequel nous travaillons, est faiblement acide et les ions H⁺ peuvent intervenir pour participer au mécanisme réactionnel. En absence d'inhibiteur, la pente cathodique déduite de la courbe (120 mV/dec) observée pour des valeurs de potentiels inférieures à -1 V/ECS correspond plutôt à la réaction de réduction de l'eau selon la réaction :



En présence de Ce(III), selon l'hypothèse d'Aramaki [76] les ions H^+ incorporés dans les produits formés peuvent être consommés par la réaction cathodique suivante :



(III.12)

Ainsi la couche d'oxyde ou d'hydroxyde riche en cérium peut se développer sur la surface de l'électrode. Dans le domaine anodique, l'addition du nitrate de cérium à 100 et 200 ppm modifie l'allure de la courbe avec l'apparition d'un palier de passivation et fait diminuer la densité de courant, mais pour la concentration 400 ppm, la branche anodique est presque confondue avec celle sans inhibiteur.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que le nitrate de cérium agit comme un inhibiteur mixte pour les concentrations 100 et 200 ppm, tandis qu'à 400 ppm il tend à acquérir un caractère cathodique.

Tableau III.8. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de

polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence du nitrate de cérium à différentes concentrations

C (ppm)	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ecorr (mV/ECS)	Rp ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	Vcorr (mm/An)	E (%)
0	82,0	-366,0	213,9	-496,0	143,11	2,34	/
100	195,8	-122,0	49,7	-693,7	512,01	0,058	76,7 6
200	221,8	-115,5	55,4	-737,2	346,96	0,090	74,1 0

400	75,7	-140,7	77,2	-627,6	339,62	0,041	63,9 0
-----	------	--------	------	--------	--------	-------	-----------

A partir des résultats représentés dans le [tableau III.8](#), nous observons qu'en absence d'inhibiteur la densité de courant est de $213,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, elle diminue jusqu'à $49,7 \mu\text{A}$ pour la concentration 100 ppm à laquelle correspond la valeur maximale de la R_p ($512,01 \text{Ohm}.\text{cm}^2$) et la meilleure efficacité inhibitrice (76,76%).

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

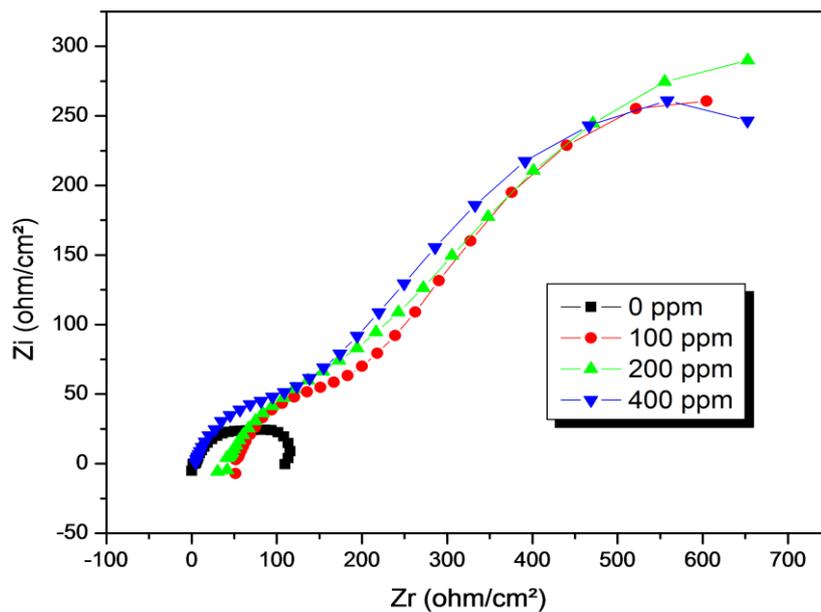


Figure III.11. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2h d'immersion dans 0,5 M NaCl en absence et en présence du nitrate de cérium à différentes concentrations

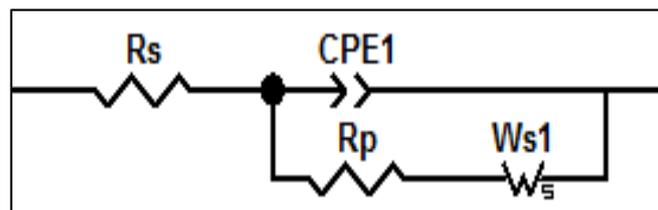


Figure III.12. Circuit équivalent des diagrammes d'impédance pour les concentrations 100, 200 et 400 ppm de la [figure III.11](#)

Nous remarquons à partir de la [figure III.12](#) qu'en présence des ions Ce(III) et pour toutes les concentrations utilisées, que les diagrammes d'impédances présentés sous forme de Nyquist possèdent deux boucles capacitives. Les boucles, aux hautes fréquences correspondent au phénomène de transfert de charge et les boucles aux basses fréquences font apparaître au départ une partie linéaire caractéristique d'un processus de diffusion de type Warburg, qui se traduit par la diffusion des produits de corrosion à la surface du métal à travers le film inhibiteur [\[77,78\]](#).

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier dans 0,5M NaCl avec et sans addition du nitrates de cérium à différentes concentrations sont regroupés dans le [tableau III.9](#).

Tableau III.9. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans 0,5M NaCl sans et avec le cérium à différentes concentrations

<i>C</i> (ppm)	<i>R_s</i> (Ohm.cm ²)	<i>R_t</i> (Ohm.cm ²)	<i>CPE_{dl}</i> (μF.cm ⁻²)	<i>α</i>	<i>W</i>	<i>E_{Rt}</i> (%)
0	13,12	112,83	46,40			/
100	45,26	310,70	0,51	0,741	502	63,68
200	48,15	270,52	0,58	0,754	546	58,29
400	12,11	220,09	0,62	0,845	598	48,73

Les valeurs de la *R_t* sont nettement plus élevées en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur, elles atteignent une valeur minimale pour la concentration 100 ppm (310,70 Ohm.cm²). Les valeurs de la *CPE_{dl}* diminuent en présence du cérium à différentes concentrations. Un maximum d'efficacité inhibitrice (63,68 %) est obtenu pour la concentration 100 ppm de cérium.

III.1.2.4. Effet du chlorure de lanthane LaCl₃

a. Courbes de polarisation

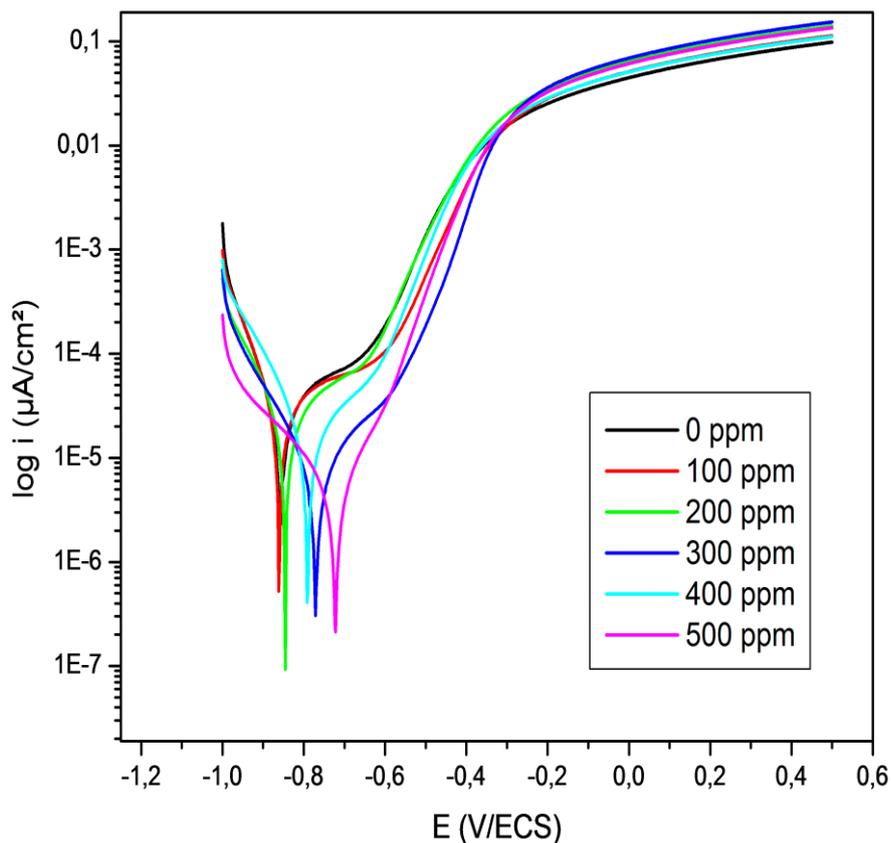


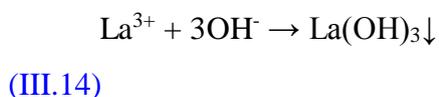
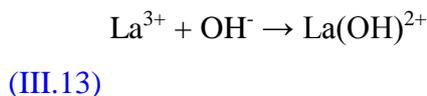
Figure III.13. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl en absence et en présence de LaCl₃ à différentes concentrations

D'après la figure III.13, nous remarquons que l'addition de l'inhibiteur déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs plus électropositives. Dans le domaine cathodique, nous remarquons que le Lanthane influe légèrement sur les pentes cathodiques.

Dans le domaine anodique, nous observons l'existence de deux domaines, le premier à partir de E_{corr} jusqu'à environ -0,3 V/ECS, où nous remarquons une diminution de la densité de courant avec l'ajout de l'inhibiteur avec la diminution du palier de passivité jusqu'à sa disparition à 500 ppm, le deuxième à partir de -0,3 V/ECS jusqu'à 0,5 V/ECS, où nous observons une légère augmentation de la densité de courant en présence d'inhibiteur.

Quand l'acier est immergé dans la solution, la dissolution anodique du fer et les réactions cathodiques de réduction de l'oxygène prennent place [79].

Dans les sites cathodiques, où le pH local est augmenté par les réactions cathodiques, la déposition de $\text{La}(\text{OH})_3$ se fait suivant les réactions suivantes :



Généralement, les films formés par les terres rares sur la surface de l'acier, sont de type hydroxyde, ils constituent une barrière sur les sites cathodiques et réduisent les réactions cathodiques et par conséquent améliorent la résistance de polarisation [80-82].

Dans le [tableau III.10](#) nous avons regroupé les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation.

Tableau III.10. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl sans et avec le LaCl_3 à différentes concentrations

<i>C</i> (ppm)	<i>B_a</i> (mV)	<i>B_c</i> (mV)	<i>I_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>E_{corr}</i> (mV)	<i>R_p</i> (Ohm.cm ²)	<i>V_{corr}</i> (mm/An)	<i>E</i> (%)
0	501,9	-117,8	73,35	-832	697,6	23,84	/
100	571,7	-108,3	36,00	-861	164,9	16,46	50,92
200	622,9	-168,2	39,40	-846	201,0	18,03	46,28
300	375,6	-196,4	12,80	-771	344,1	5,99	82,54
400	353,3	-150,9	22,40	-791	837,3	10,25	69,46
500	175,5	-288,2	7,24	-722	1813,2	3,31	90,12

Nous remarquons que pour la concentration 500 ppm d'inhibiteur, la densité de courant a été fortement diminuée ainsi que la vitesse de corrosion, tandis que la résistance de polarisation est maximale (1813,2 Ohm.cm²) avec un maximum d'efficacité de 90,12%.

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

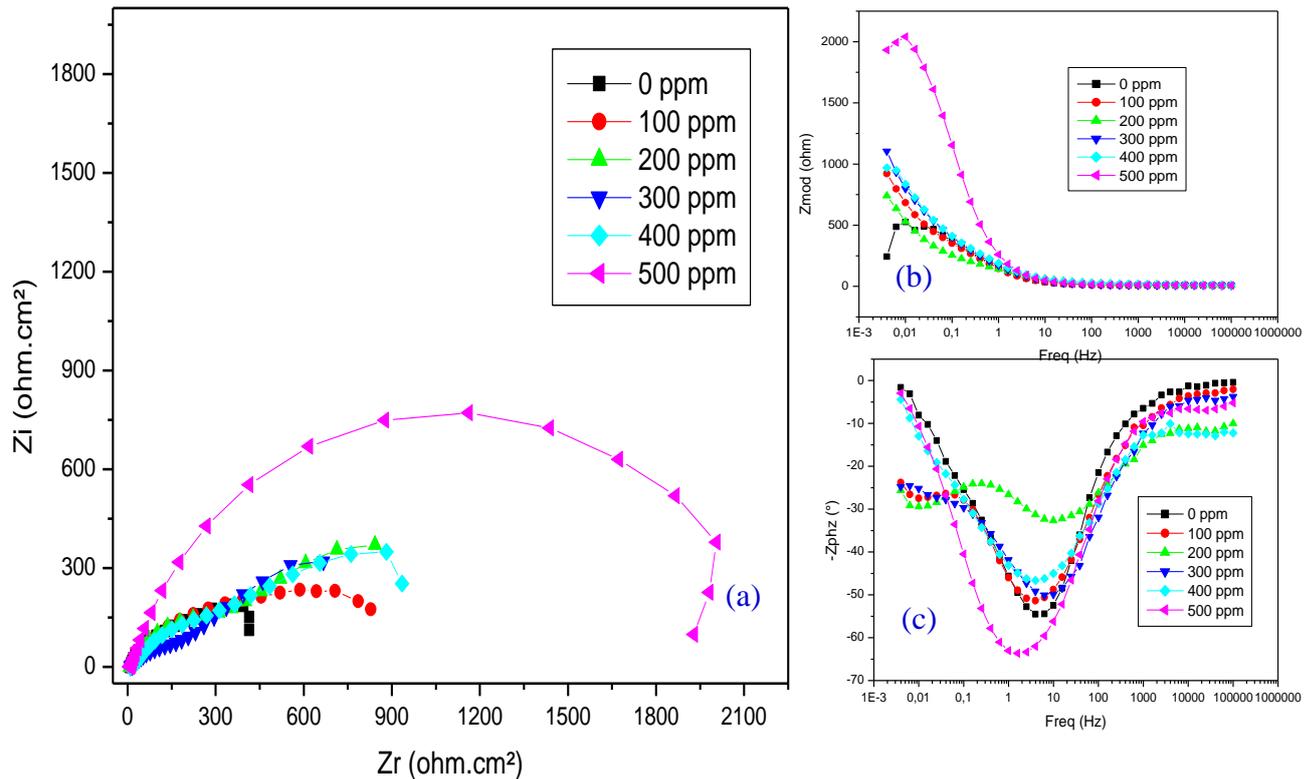


Figure III.14. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 1h d'immersion dans 0,5M NaCl à différentes concentrations de LaCl₃ : (a) en représentation de Nyquist, (b et c) en représentation de Bode

A partir des diagrammes de Nyquist présentés sur la figure III.14.a, nous remarquons que la taille des boucles augmente avec l'augmentation de la concentration du LaCl₃ avec un maximum obtenu pour la concentration 500ppm. Aux hautes fréquences nous avons un phénomène de transfert de charge, tandis qu'aux basses fréquences on a probablement une relaxation d'un intermédiaire réactionnel représenté par une espèce complexée entre les cations ferreux et les anions chlorures, comme il a été obtenu par A. K. Mishra et al.[83].

Sur les diagrammes de Bode (figure III.14.b et c), nous observons une région résistive aux hautes fréquences, et une région capacitive aux basses fréquences figure III.14.b. Sur la figure III.14.c, nous remarquons que l'angle de la phase est maximum pour la concentration 500 ppm, nous remarquons aussi que pour les concentrations 0, 100, 300, 400

et 500 ppm l'existence d'une seule constante de temps sauf pour la concentration 200 ppm où nous remarquons deux constantes de temps.

Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance est présenté sur la figure III.15.

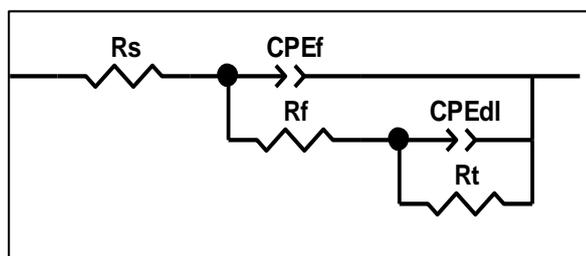


Figure III.15. Circuit diagrammes

Figure III.14.

équivalent des d'impédance de la

Tableau III.11. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 en absence et en présence de différentes concentrations de LaCl_3

C (ppm)	R_s (Ohm.cm^2)	R_t (KOhm.cm^2)	CPE_{dl} ($\mu\text{F/cm}^2$)	R_p (KOhm.cm^2)	CPE_f ($\mu\text{F/cm}^2$)	E_{Rt} (%)
0	12,11	0,266	1209,1	/	/	/
100	5,23	0,514	515,8	0,625	415,25	48,15
200	6,25	0,632	788,8	0,601	698,25	57,86
300	5,99	0,450	319,0	0,499	298,23	40,79
400	10,22	0,790	537,0	0,810	499,76	66,28
500	11,65	2,115	589,7	2,710	489,25	87,39

D'après le tableau ci-dessus, nous observons que la résistance de solution R_s diminue en présence d'inhibiteur notamment pour les concentrations 100 ppm, 200 ppm et 300 ppm, tandis que la résistance de transfert augmente et atteint une valeur maximale (2,115 K Ohm.cm²) à laquelle correspond la valeur maximale de la R_p (2,710 K Ohm.cm²) et la meilleure efficacité inhibitrice (87,39 %).

III.1.2.5. Effet du Miel naturel

Les études actuelles concernant l'inhibition de la corrosion tendent à trouver des molécules qui ont des propriétés anticorrosives et vertes, pour cela, l'utilisation des composés naturels a été le but de plusieurs chercheurs. Plusieurs études ont été consacrées aux propriétés inhibitrices du miel naturel. Dans l'institut des Sciences de l'Université de Manchester, Yin Jin Yee a publié une thèse dans laquelle il a étudié les propriétés inhibitrices du miel naturel enrichi par des extraits de la plante (*Rosmarinus officinalis* L.).

Le miel naturel possède les avantages à être un bon inhibiteur à cause de son usage non dangereux, son coût raisonnable, sa disponibilité et sa forte solubilité dans l'eau. Il est considéré comme un médicament traditionnel efficace pour les troubles gastro-intestinales, l'angine, les blessures et les brûlures, et comme un agent antibiotique [84]. Le miel est un bon inhibiteur pour le cuivre [85, 86], l'acier [87] et l'étain [88].

a. Caractérisation du miel par La méthode FTIR (Transformation de Fourier Infrarouge)

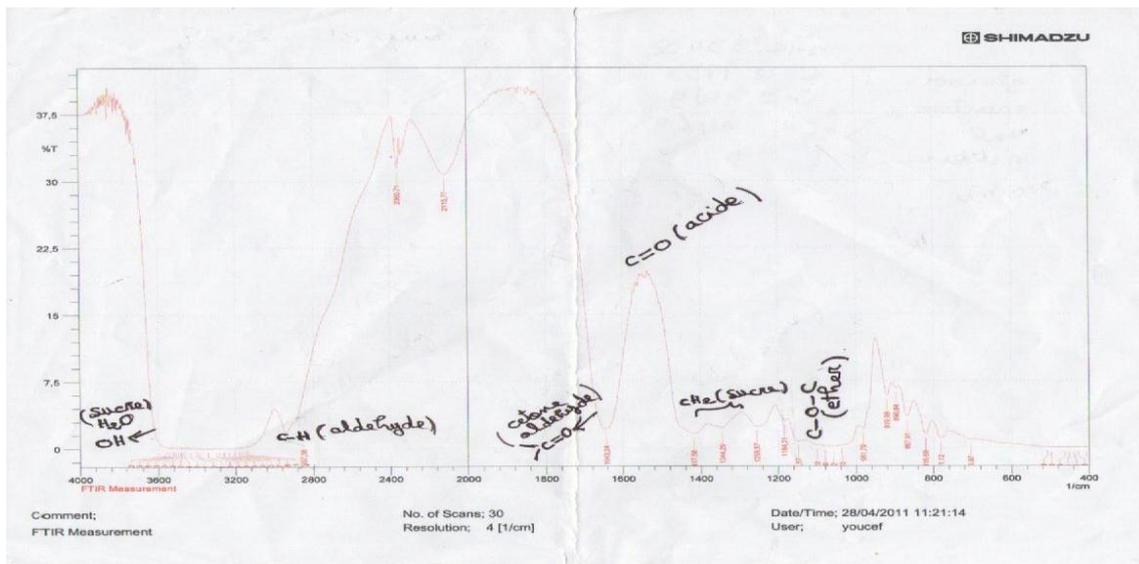


Figure III.16. Spectre FTIR (Transformation de Fourier Infrarouge) du miel
D'après le spectre obtenu par la méthode FTIR, nous observons les groupements fonctionnels suivants : Sucres ; Aldéhydes, Cétone, Ether et acide.

b. Courbes de polarisation

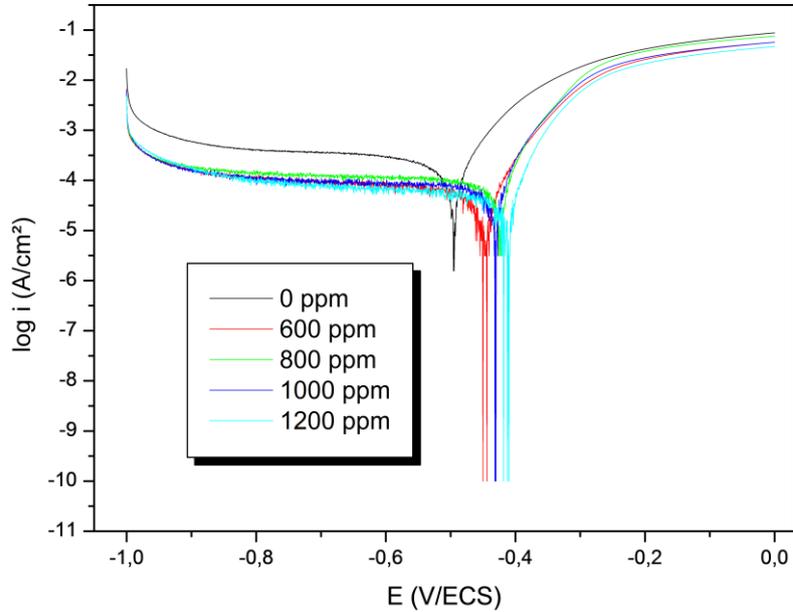


Figure III.17. Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5M NaCl en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations

La figure ci-dessus montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives lors de l'ajout de l'inhibiteur, ainsi, les densités de courants partiels cathodiques et anodiques diminuent en présence d'inhibiteur. Ce qui nous permet de conclure que le miel agit comme un inhibiteur mixte.

Nous observons aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodiques et anodiques en présence d'inhibiteur à différentes concentrations n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence d'inhibiteur, donc, le miel naturel n'influence pas les réactions de réduction cathodique et d'oxydation anodique, mais il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif.

Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le [tableau III.12](#).

Tableau III.12. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de

polarisation de l'acier A37 dans 0,5M NaCl en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations

<i>C</i> (ppm)	<i>B_a</i> (mV/dec)	<i>B_c</i> (mV/dec)	<i>I_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>E_{corr}</i> (mV/ECS)	<i>R_p</i> (Ohm.cm ²)	<i>V_{corr}</i> (mm/An)	<i>E</i> (%)
0	82,0	-366,0	213,9	-496,0	143,11	2,34	/
600	76,5	-298,3	70,2	-449,7	356,87	1,25	67,18
800	73,2	-269,8	62,3	-424,5	360,23	0,99	70,87
1000	79,6	-287,6	50,6	-431,8	381,17	0,72	76,34
1200	69,9	-236,8	53,5	-447,0	712,53	0,82	74,98

Nous remarquons que la résistance de polarisation R_p augmente avec l'augmentation de la concentration du miel naturel et atteint une valeur maximale de 712,53 Ohm.cm² à 1200 ppm. A la concentration 1000 ppm de miel naturel les valeurs minimales de la densité de courant (50,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et de la vitesse de corrosion (0,72 mm/an), ainsi que la meilleure efficacité inhibitrice (76,34 %).

c. Diagrammes d'impédance électrochimiques

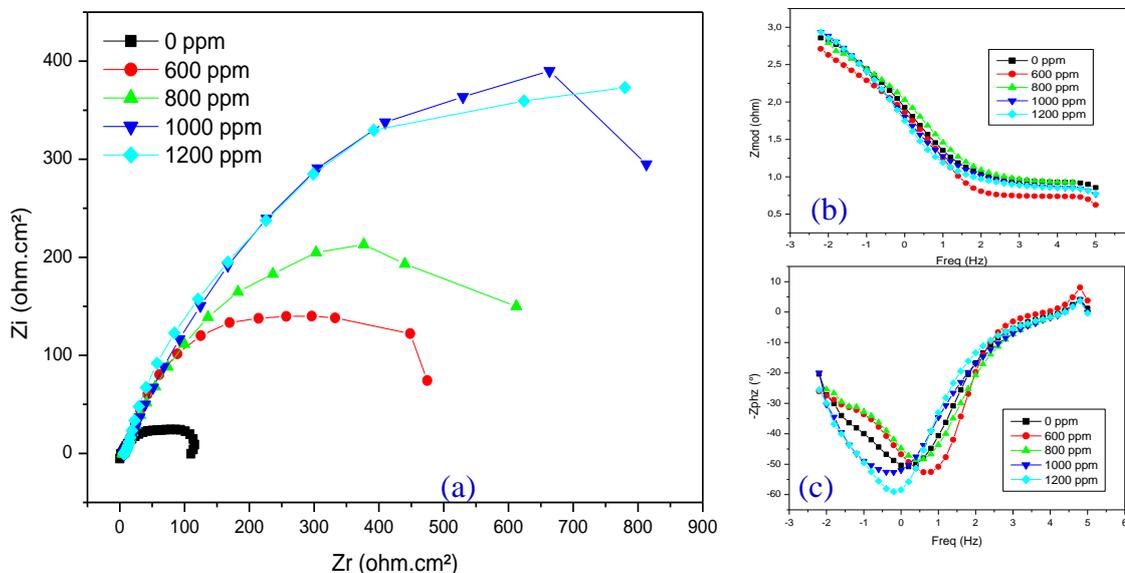


Figure III.18. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2h d'immersion en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations. (a) présentation de Nyquist, (b et c) présentation de Bode

Les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist (présentés sur la [figure III.18.a](#)) tracés en absence et en présence du miel naturel après deux heures d'immersion montrent l'existence d'une seule boucle capacitive, ce qui indique que, le processus de corrosion a été contrôlé par un seul phénomène qui est le transfert de charge.

Nous observons que la taille de la boucle augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ainsi, La forme de la boucle est la même pour toutes les concentrations étudiées, ceci montre qu'il n'y a pas un changement dans le mécanisme de corrosion.

Sur les diagrammes de Bode en fonction du module ([figure III.18.b](#)), nous remarquons que la R_p augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Et sur les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase ([figure III.18.c](#)), nous remarquons une seule constante de temps pour toutes les concentrations ce qui met en évidence la présence d'une seule boucle capacitive.

Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance est présenté sur la [figure III.19](#).

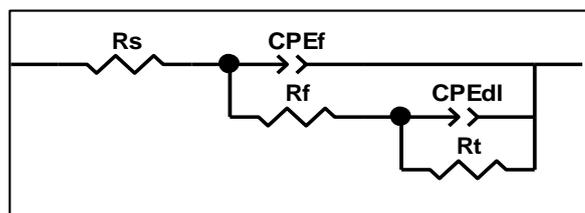


Figure III.19. Circuit équivalent des diagrammes d'impédance de la [figure III.18](#)

Le [tableau III.13](#) regroupe les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance. Les résultats obtenus montrent qu'il y a une augmentation de la R_t avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, tandis que les valeurs de la C_{dc} diminuent, ce qui indique la formation d'un film sur la surface métallique.

Tableau III.13. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes

d'impédance de l'acier A37 dans 0,5M NaCl en absence et en présence du miel naturel à différentes concentrations

<i>C</i> (ppm)	<i>R_s</i> (Ohm.cm ²)	<i>R_t</i> (Ohm.cm ²)	<i>CPE_{cdt}</i> (μF/cm ²)	<i>R_p</i> (Ohm.cm ²)	<i>CPE_f</i> (μF/cm ²)	<i>α</i>	<i>E_{Rt}</i> (%)
0	12,14	112,83	46,6	/	/		/
600	4,12	459,52	3,41	564,25	2,14	0,69	75,44
800	5,12	689,85	5,71	784,12	4,15	0,73	83,64
1000	3,69	1348,42	11,72	1452,21	9,21	0,79	91,16
1200	6,58	1351,60	7,61	1459,99	7,15	0,82	91,65

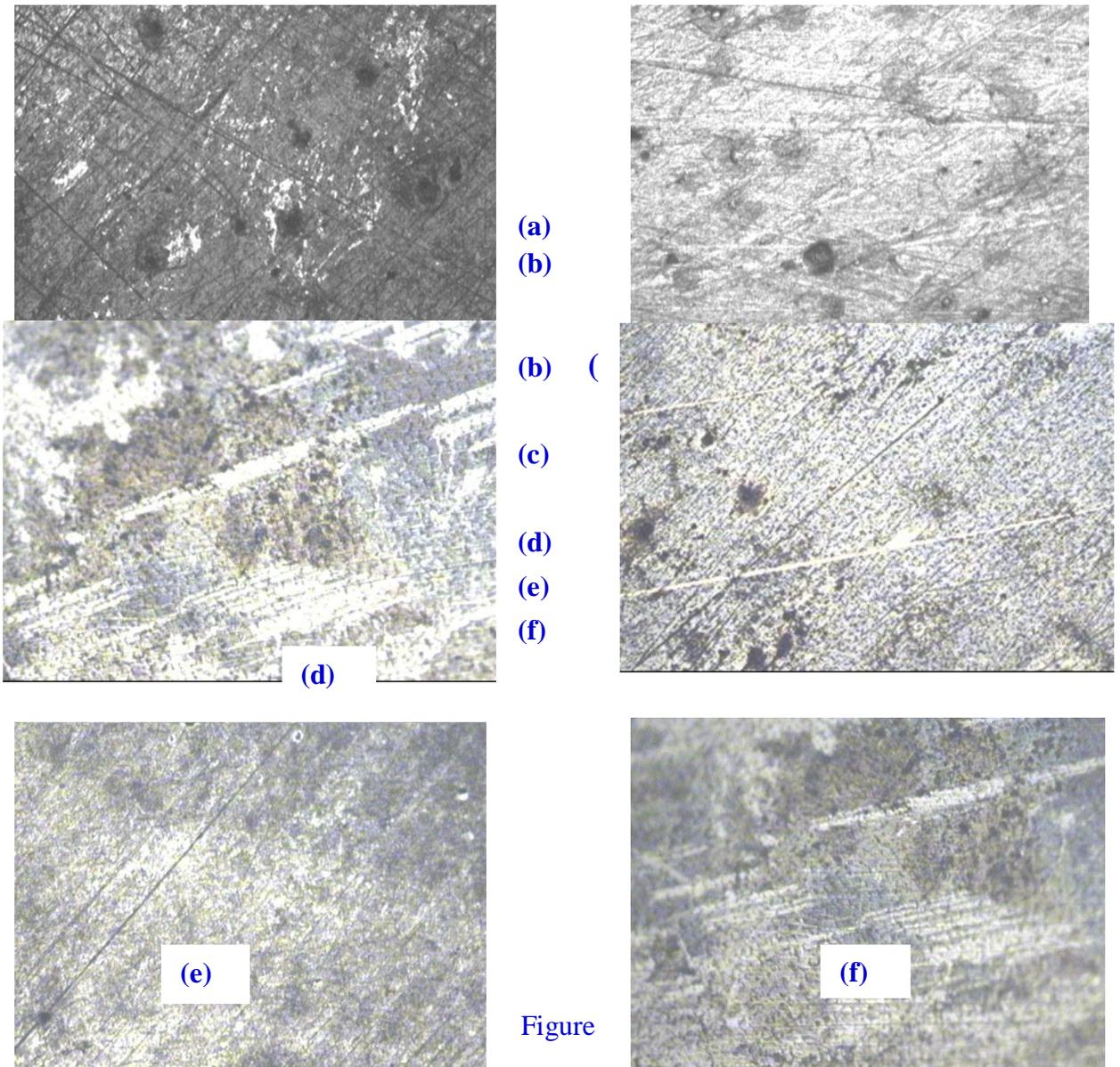
Le mécanisme inhibiteur du miel naturel peut être expliqué comme suit :

Le spectre FTIR (Fig. III.16) montre que le miel est un mélange de divers composés contenant le carbone C, l'Oxygène (Polyphénols), Nitrogène et Sulfure (Glucosinolates), tous ces composés peuvent être adsorbés sur une surface corrodée [88].

L'adsorption du miel naturel sur la surface de l'acier peut être effectuée à partir de ces groupements fonctionnels. L'adsorption de ces quatre groupes simultanément force la molécule du miel à être orientée horizontalement sur la surface de l'acier [87]. Quand la concentration du miel augmente, la surface du métal couverte par le miel augmente, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Quelques chercheurs suggèrent que la plupart des composés organiques (naturels ou synthétisés) qui ont des propriétés anti-corrosives contiennent N, O, S avec double ou triples liaisons, ils contiennent une seule paire d'électrons et une liaison π qui existent dans ces molécules et peuvent être des sites adsorbés sur la surface métallique lors du processus du mécanisme d'adsorption.

III.1.3.Observation de la surface de l'acier A37 par le microscope optique LEICA dans 0,5M NaCl (X200)

La figure III.20 représente les microscopies optiques de l'acier A37 après 24 heures d'immersion dans 0,5 M NaCl: a) sans inhibiteur, b) + 600 ppm d'yttrium, c) + 500 ppm de lanthane, d) + 100 ppm de cérium, e) + 20 ppm de HEDP, et f) + 1000 ppm du miel naturel.



Figure

III.20. Microscopies optiques (X200) de l'acier A37 après 24h d'immersion dans 0,5 M NaCl: a) sans inhibiteur, b) + 600 ppm d'yttrium, c) + 500 ppm de lanthane, d) + 100 ppm de cérium, e) + 20 ppm de HEDP, et f) + 1000 ppm du miel naturel

D'après la figure ci-dessus nous observons que les produits de corrosion apparaissent sur la surface de l'acier sous forme d'une dégradation généralisée et localisée attribuées respectivement à la phase ferrite et perlite. Pour les états (b), (c) et (d), nous observons que l'attaque est moins agressive par rapport à celle sans inhibiteur notamment en présence de 500 ppm de lanthane, cela est dû à la formation du film inhibiteur qui se forme sur la surface de l'acier. Par contre, pour les états (e) et (f), nous observons que l'attaque est plus agressive, cela est peut être dû à la détérioration du film inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

III.1.4. Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés

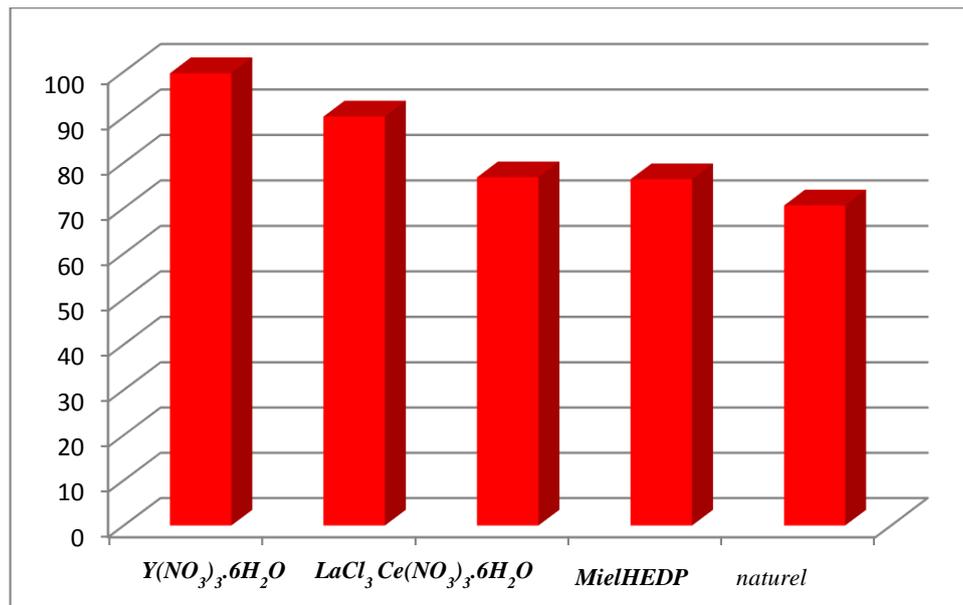


Figure III.21. Efficacités inhibitrices calculées à partir des densités de courant pour Les concentrations optimales des différents inhibiteurs dans 0,5 M NaCl

L'histogramme ci-dessus représente les efficacités inhibitrices calculées à partir de la densité de courant $E_{i\text{corr}}$ (%). Nous remarquons que tous les inhibiteurs possèdent de bonnes propriétés inhibitrices, notamment l'Yttrium qui a la meilleure par rapport aux autres inhibiteurs. Nous pouvons donc classer les inhibiteurs dans l'ordre croissant de leurs efficacités inhibitrices dans 0,5MNaCl comme suit :



III.2. Etude du comportement électrochimique de l'acier A37 en milieu acide H_2SO_4 à 1M

Cette partie est consacrée à la mise au point d'inhibiteurs de corrosion utilisés pour le traitement des aciers ordinaires en milieu acide.

Deux types d'inhibiteurs ont été employés :

- Inhibiteurs minéraux : nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) et iodure de potassium (KI),
- Inhibiteurs organiques à base d'acides aminés : la cystéine et la L-méthionine.

Dans un premier temps, le mode d'action de chaque composé a été analysé puis sa concentration a été optimisée afin d'obtenir des inhibiteurs qui puissent assurer à moindre

coût une bonne protection vis-à-vis de la corrosion. Enfin, l'effet de la perte de masse a été étudié.

1II.2.1. Etude du comportement de l'acier A37 en milieu H_2SO_4 en présence des inhibiteurs minéraux

II.2.1.1. Influence de la concentration du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir des courbes de polarisation

La figure III.22 représente les courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1M à différentes concentrations du nitrate d'yttrium.

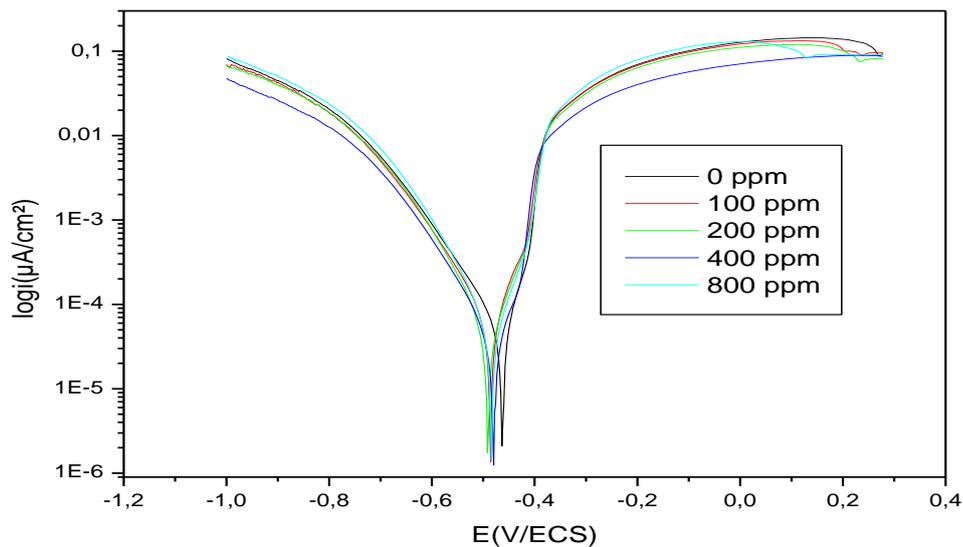


Figure III.22. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium à différentes concentrations

Nous constatons que l'addition de l'inhibiteur, déplace le potentiel de corrosion de quelques millivolts vers des valeurs électro négatives pour toutes les concentrations de l'inhibiteur, ainsi l'addition des concentrations 100, 200 et 800 ppm d'inhibiteur n'a aucun effet notable sur les densités de courant cathodique et anodique, sauf pour la concentration 400 ppm où on remarque une légère diminution.

Les résistances de polarisation (R_p) tirées des courbes de Tafel et les efficacités inhibitrices $E(\%)$ correspondantes sont reportées dans le tableau III. 14.

Tableau III.14. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 1 M à différentes concentrations du nitrate d'yttrium.

D'après le tableau III.14, nous remarquons que :

- L'addition d'inhibiteurs à différentes concentrations a un effet négligeable sur la densité de courant et la vitesse de corrosion.
- Les valeurs de potentiel de corrosion sont proches pour toutes les concentrations.
- La résistance de polarisation augmente légèrement en présence d'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration 400 ppm (488,1 Ohm.cm²) à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice 47,04%.

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Les diagrammes de Nyquist (figure III.23) sont obtenus, en absence et en présence du

C (ppm)	<i>b_a</i> (mV/dec)	<i>b_c</i> (mV/dec)	<i>I_{corr}</i> (μA/cm²)	<i>E_{corr}</i> (mV/ECS)	<i>V_{corr}</i> (mm/an)	<i>R_p</i> (Ohm.cm²)	<i>E</i> (%)
0	54,0	118,5	63,40	-463,0	25,60	258,5	/
100	70,0	143,5	89,30	-486,0	40,93	280,0	10,61
200	75,0	142,8	75,10	-491,0	34,40	301,5	14,26
400	47,5	143,7	60,20	-480,0	27,60	488,1	47,04
800	71,2	105,2	61,90	-486,0	28,36	331,7	22,06

nitrate d'yttrium à différentes concentrations après 30 mn d'immersion dans H₂SO₄ à 1M.

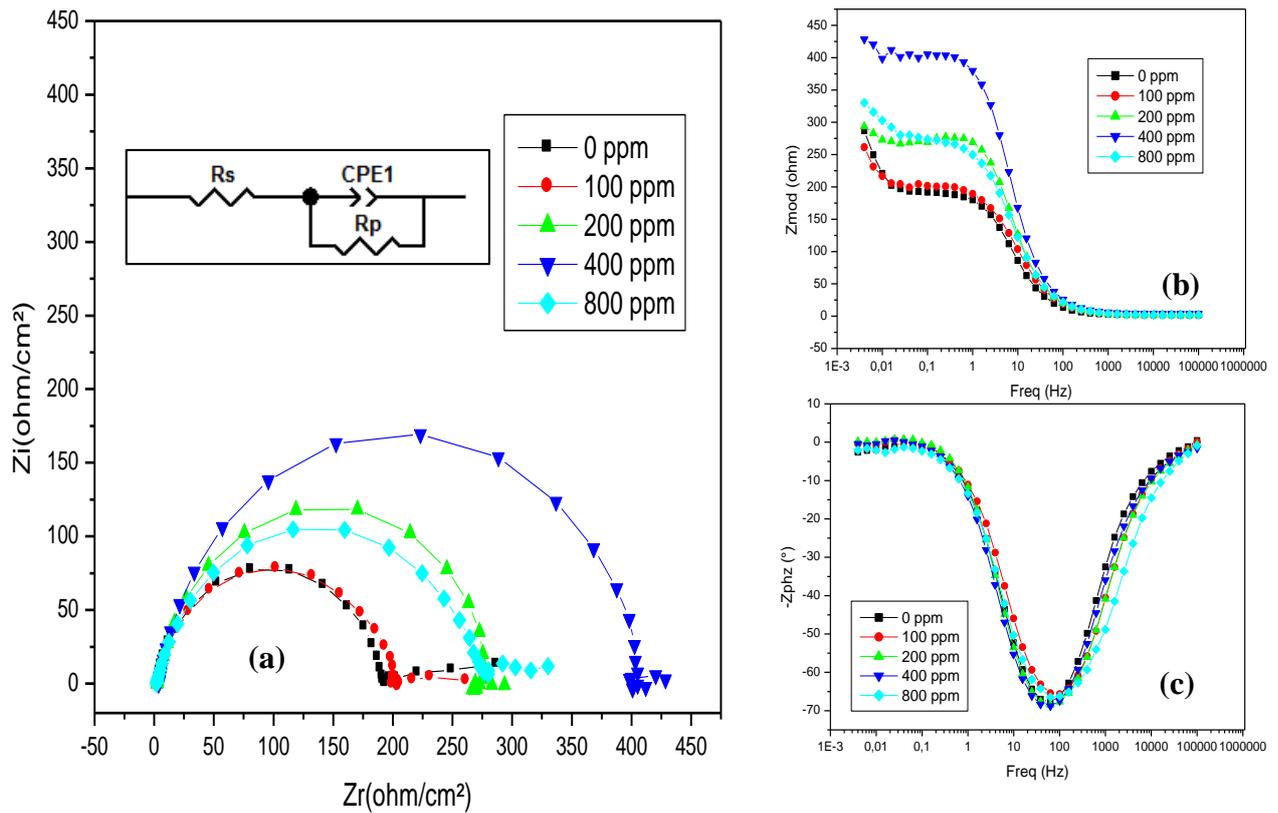


Figure III.23. Diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist avec le circuit équivalent (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 en milieu H_2SO_4 à 1M à différentes concentrations du nitrate d'yttrium après 30 min d'immersion

Le tracé des spectres d'impédance sous forme de Nyquist en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (Figure III.23.a), donne une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels. Ce qui est confirmé par la présence d'une seule constante de temps sur les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase (Figures III.23.c). Sur le diagramme de Bode en fonction du module (Figure III.23.b), nous remarquons l'augmentation de la résistance de polarisation en fonction de l'augmentation de la concentration du nitrate d'yttrium jusqu'à 400 ppm, au-delà de laquelle nous observons une diminution de la R_p . La taille de la boucle augmente avec l'addition d'inhibiteur jusqu'à la concentration 400 ppm, où on atteint une valeur maximale de la R_p (388,074 Ohm.cm²) à laquelle correspond la meilleure efficacité (51,38%) et la plus faible capacité de la double couche (69,50 $\mu F/cm^2$), au-delà de cette concentration, nous remarquons une diminution de la R_p (267,552 Ohm.cm²) et l'efficacité inhibitrice (29,27 %) et une augmentation de la C_{dl} (82,71 $\mu F/cm^2$) pour la concentration 800 ppm de l'inhibiteur (tableau III.15), cela signifie qu'un seul phénomène s'est passé à l'interface matériau/milieu qui est le phénomène de transfert

de charge,. Le Circuit électrique équivalent employé pour ce système est présenté sur la [figure III.23.a](#). dont les valeurs de simulation sont présentées sur le tableau III. 15.

Tableau III.15. Efficacités inhibitrices et paramètres relatifs aux mesures d'impédance

C (ppm)	R_s (Ohm.cm ²)	R_t (Ohm.cm ²)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	E (%)
0	42,12	188,679	132,4	/
100	30,25	191,703	93,24	1 ,57
200	29,98	256,434	86, 70	29,93
400	30,01	388,074	69,50	51,38
800	29,78	267,552	82,71	29,27

électrochimiques de l'acier A37 en milieu H₂SO₄ à 1 M sans et avec addition du nitrate d'yttrium

I.2.2. Influence de la concentration de l'iodure de potassium (KI)

a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir des droites de Tafel

La [figure III .24](#) représente les courbes de polarisation de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1M en absence et en présence du KI à différentes concentrations.

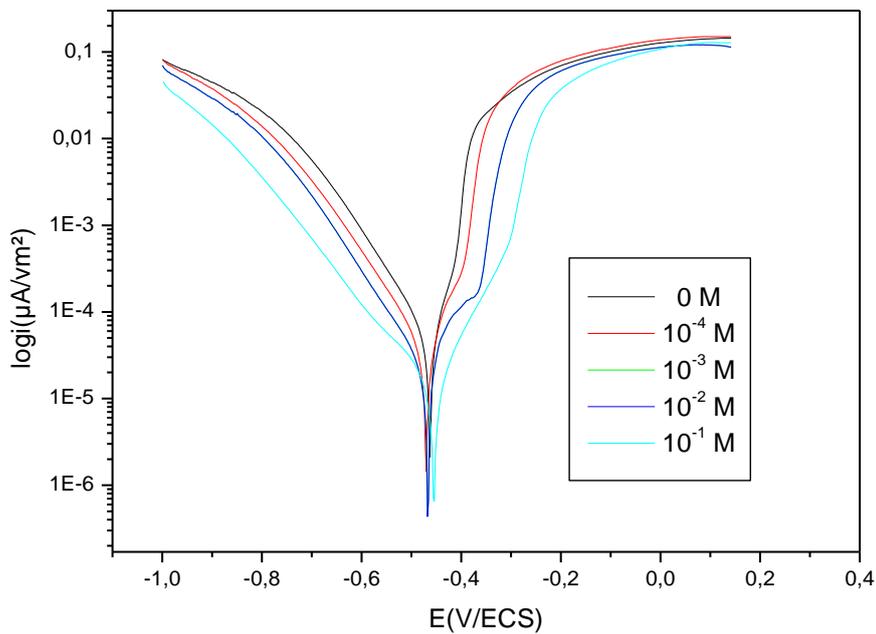


Figure III.24. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1M sans et avec addition du KI à différentes concentrations

Les courbes de polarisation cathodiques en présence et en absence d'inhibiteur, se présentent sous forme de droites 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. Ce résultat

montre que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'ajout du KI testé. Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que l'addition du KI, entraîne une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques sans modifier la valeur du potentiel de corrosion. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur utilisé. Cependant, aux potentiels supérieurs à - 0,1 V, le KI ne montre aucun effet sur les branches anodiques. Ceci suggère que l'action inhibitrice du KI dépend du potentiel et qu'un processus de désorption apparaît aux potentiels élevés.

Tableau III.16. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques obtenus à partir les courbes de polarisation de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1 M sans et avec addition de KI à différentes concentrations

D'après ces résultats, nous remarquons que la vitesse de corrosion et la densité de courant de corrosion, diminuent en fonction de l'augmentation de la concentration du KI, notamment pour la concentration 10⁻¹ M, où elles atteignent respectivement 5,81 mm/an et 12,70 µA/cm². À cette même

<i>C</i> (M)	<i>b_a</i> (mV/dec)	<i>b_c</i> (mV/dec)	<i>I_{corr}</i> (µA/cm ²)	<i>E_{corr}</i> (mV/ECS)	<i>V_{corr}</i> (mm /an)	<i>R_p</i> (Ohm.cm ²)	<i>E</i> (%)
0	54,0	118,5	63,4	-463	25,60	258,5	/
10 ⁻⁴	74,6	123,6	42,9	-470	19,65	363,0	56,31
10 ⁻³	104,2	122,9	26,5	-467	12,18	567,7	58,20
10 ⁻²	114,2	130,6	19,1	-462	8,74	616,1	69,87
10 ⁻¹	83,4	141,4	12,7	-457	5,81	618,8	79,96

concentration la résistance de polarisation est maximale (618,8 Ohm.cm²) correspondant à la meilleure efficacité de 79,96%. Ainsi, l'ajout du KI, n'influe pas sur le potentiel de corrosion.

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

La [figure III.25.a](#) représente le circuit équivalent et les diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist de l'acier A37 en milieu H₂SO₄ à 1 M en absence et en présence à différentes concentrations de KI après 30 min d'immersion.

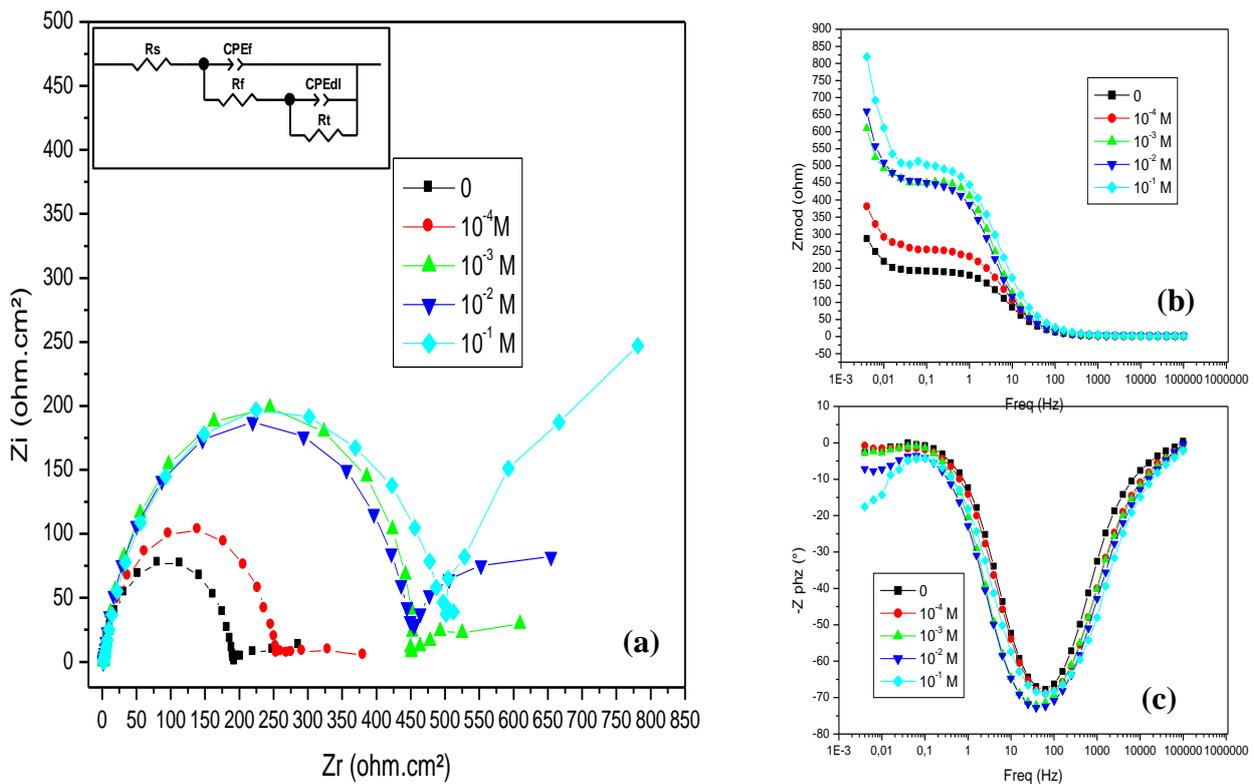


Figure III.25. Diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist avec le circuit équivalent (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 en milieu H_2SO_4 à 1M sans et avec addition du KI à différentes concentrations

Nous remarquons, que pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une première boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge, la taille de la boucle augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur et nous atteignons un optimum aux concentrations $10^{-3}M$, $10^{-2}M$ et $10^{-1}M$. Nous remarquons aussi le début de formation d'une deuxième boucle dans les basses fréquences pour toutes les concentrations du KI, cela est dû au phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Sur le diagramme de Bode en fonction du module Figure III.25.b, nous remarquons l'augmentation de la résistance de polarisation en fonction de l'augmentation de la concentration du KI. Pour la représentation de Bode en fonction de la phase Figure III.25.c, nous observons l'apparition d'une première constante de temps aux hautes fréquences et une deuxième constante de temps aux basses fréquences, ce qui confirme bien le résultat obtenu en représentation de Nyquist.

Le circuit équivalent correspondant aux diagrammes de Nyquist est présenté sur la figure III.20.a dont les valeurs de simulation sont présentées sur le [tableau III.17](#) :

Tableau III.17. Efficacités inhibitrices et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimiques de l'acier A37 en milieu H₂SO₄ à 1M sans et avec addition de KI à différentes concentrations

<i>C (M)</i>	<i>R_s (Ohm/cm²)</i>	<i>R_t (Ohm/cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF.cm²)</i>	<i>E(%)</i>
0	42,12	188,679	132,40	/
10 ⁻⁴	23,20	249,032	107,20	52,34
10 ⁻³	22,98	440,974	111,50	57 ,21
10 ⁻²	22,51	449,494	101,00	58 ,02
10 ⁻¹	21,03	480,061	67,59	60,69

D'après le [tableau III.17](#), nous remarquons ce qui suit :

- Les valeurs de la résistance de solution R_s diminuent en présence d'inhibiteur.
- La résistance de transfert de charge augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue. L'augmentation de la R_t est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode.
- La meilleure efficacité inhibitrice (60,69%) correspond à la concentration 10⁻¹ M de l'inhibiteur.

III.2.2. Etude du comportement de l'acier A37 en milieu H₂SO₄ à 1M en présence d'inhibiteurs organiques

III.2.2.1. Influence de la concentration de la cystéine

a. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de la cystéine à différentes concentrations (de 10^{-4} M à 10^{-1} M) en milieu H_2SO_4 à 1M sont présentées sur la [figure III.26](#)

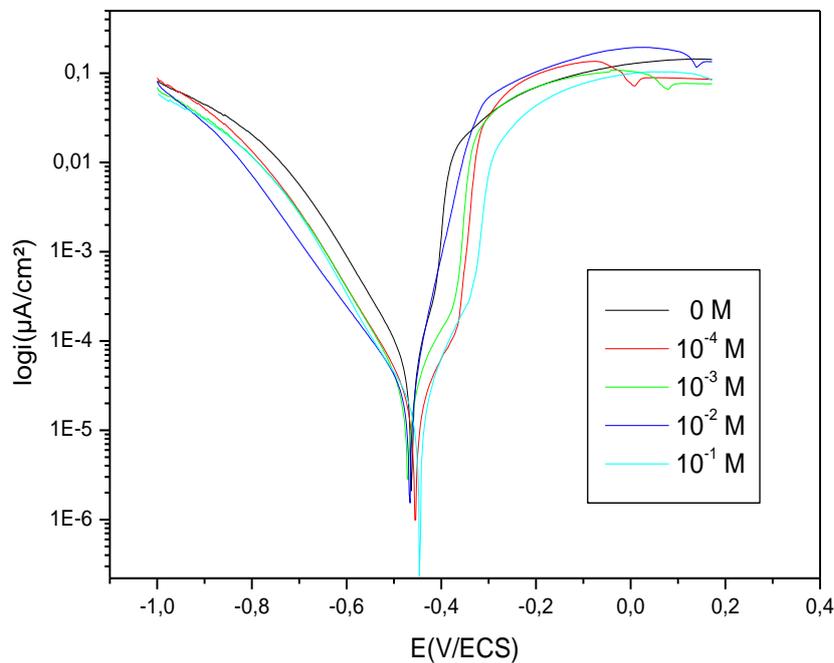
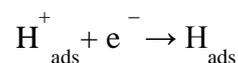


Figure III. 26. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1M à différentes concentrations de la cystéine

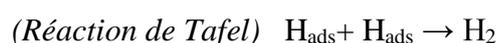
Nous remarquons que le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives avec l'ajout de la cystéine.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de la cystéine induit à une diminution du courant partiel cathodique ([figure III. 26](#)).

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [89], la première est la réaction de décharge (ou réaction de Vollmer):



Les opinions diffèrent sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



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

Dans notre cas, les courbes cathodiques présentées sous forme de droites de Tafel indiquent que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout de la Cystéine au milieu corrosif se traduit par une légère modification des pentes des droites de Tafel (b_c) (tableau III.18). Ce résultat nous amène à dire que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition de la cystéine et que ce dernier suit le modèle d'Heyrovski (en se basant sur les valeurs de b_c tab.III.18) [90]. Dans le domaine anodique, l'ajout de la cystéine provoque une légère diminution des branches anodiques. Ainsi, la cystéine testée peut être considérée comme un inhibiteur mixte avec une prédominance cathodique. Dans le domaine anodique, l'ajout de la cystéine provoque une diminution des branches.

Les paramètres électrochimiques déduits des droites de Tafel, sont reportés dans le tableau III.18.

Tableau III.18. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier A37 dans le milieu H_2SO_4 à 1M à différentes concentrations de la cystéine

D'après le tableau suscité, nous remarquons que la densité de courant de corrosion I_{corr} diminue en fonction de la concentration de la cystéine, notamment pour la concentration $10^{-1}M$ ($19,00\mu A/cm^2$), à laquelle correspond la vitesse minimale de corrosion de 8,694 mm /an, la résistance de polarisation maximale R_p ($734,50 \text{ Ohm.cm}^2$) et la meilleure efficacité inhibitrice (70,03%).

b . Diagrammes d'impédance électrochimiques

C (M)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/ECS)	V_{corr} (mm /an)	R_p ($Ohm.cm^2$)	E (%)
0	54	1185	63,40	-463,0	25,6	258,5	/
10^{-4}	2116	202,7	48,00	-455,0	21,98	531 ,60	24,29
10^{-3}	1222	133,3	40,00	-471,0	18,33	534,70	36,90
10^{-2}	4260	139,2	26,40	-467,0	10,09	618,20	58,35
10^{-1}	75,80	130,2	19,00	-448,0	8,694	734,50	70,03

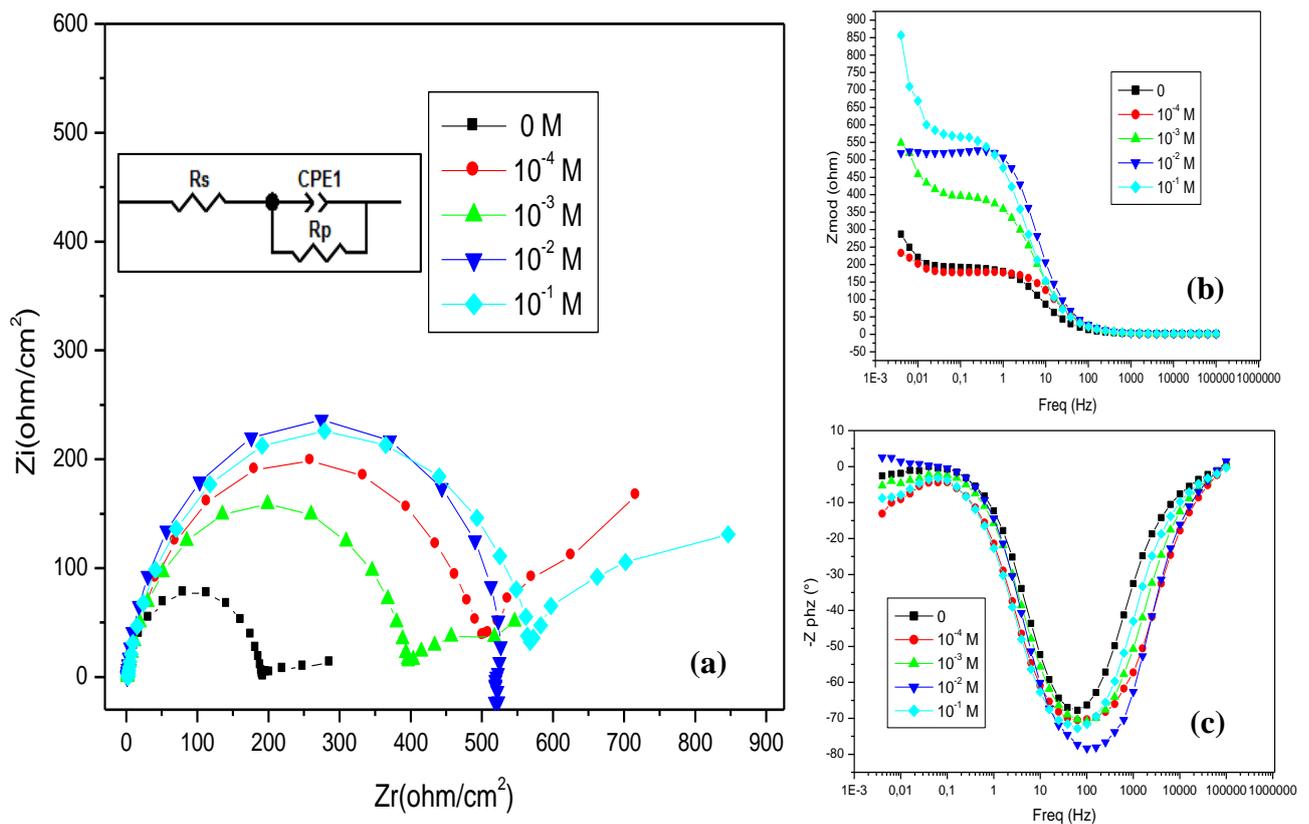


Figure III.27. Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 en milieu H_2SO_4 à 1M à différentes concentrations de la cystéine, après 30 mn d'immersion

La figure III.27.a représente les diagrammes d'impédance tracés après 30 min d'immersion de l'acier A37 dans la solution H_2SO_4 à 1M à différentes concentrations de la cystéine.

Pour toutes les concentrations d'inhibiteur, nous avons obtenu une première boucle capacitive avec l'initiation d'une deuxième boucle. La première boucle peut être attribuée au processus de transfert de charge, ce résultat se traduit par l'influence des inhibiteurs organiques sur ce processus à l'interface acier/milieu acide. La deuxième boucle est attribuée au phénomène d'adsorption du complexe formé entre la molécule de la cystéine et les ions ferreux dissout en solution. Sur le diagramme de Bode en fonction du module figure III.27.b, nous remarquons que la résistance de polarisation augmente progressivement en fonction de l'augmentation de la concentration de la cystéine. Sur la figure III.27.c nous observons l'existence de deux constantes de temps aux différentes concentrations de la cystéine, ce qui concorde bien avec la représentation de Nyquist.

Le circuit équivalent utilisé pour modéliser les diagrammes d'impédance est présentés

sur la figure III.27.a, dont les paramètres sont présentés dans le tableau III.19.

Tableau III.19. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1M en absence et en présence de la cystéine à différentes concentrations

<i>C (M)</i>	<i>R_s (Ohm.cm²)</i>	<i>R_t(Ohm.cm²)</i>	<i>C_{dl}(μF/cm²)</i>	<i>E(%)</i>
0	42,12	188,679	132,4	/
10⁻⁴	39,12	383,674	84,95	50,82
10⁻³	30,25	475,958	82,92	60,35
10⁻²	29,98	509,777	74,42	62,98
10⁻¹	29,87	547,51	58,72	65,53

Nous remarquons que les valeurs de résistance de solutions *R_s* diminuent en présence d'inhibiteur. Nous remarquons aussi que les valeurs de la résistance de transfert (*R_t*) augmentent en fonction de la concentration de la cystéine notamment pour la concentration 10⁻¹M (547,51 Ohm.cm²), à laquelle correspond la capacité de la double couche minimale (*C_{dl}*= 58,72 μF/cm²) et la meilleure efficacité inhibitrice (*E(%)* =65,53%).

Avec l'addition de la cystéine, les valeurs de la *C_{dl}* diminuent cela est dû à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [91]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche proposée par H. Ashassi-Sorkhabiet al. [92] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad \text{éq.(III.3)}$$

Où :

- e* : épaisseur du dépôt ;
- S* : surface de l'électrode ;
- ε₀* : permittivité du milieu ;
- ε* : constante diélectrique.

III.2.2.2. Influence de la concentration de la L-méthionine

a. Détermination de l'efficacité inhibitrice à partir des tracés des courbes de polarisation

La figure III.28 représente les droites de Tafel cathodiques et anodiques de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1M en absence et en présence de la L-méthionine à différentes

concentrations.

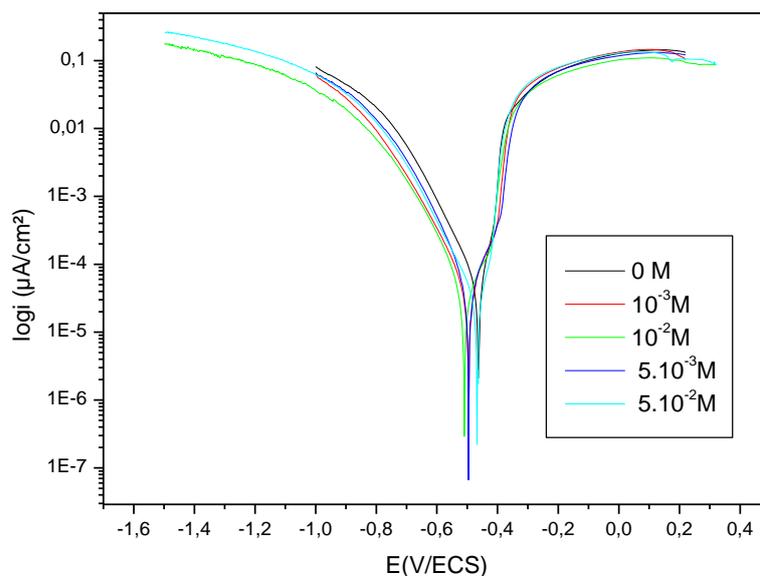


Figure III.28. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1M en absence et en présence de la L-méthionine à différentes concentrations

En examinant la [figure III.28](#), nous remarquons que la L-méthionine influe sur les réactions cathodiques en diminuant les pentes cathodiques de Tafel à cause du retardement du dégagement de l'hydrogène, par contre l'inhibiteur n'a aucune influence sur les réactions anodiques, ce qui donne un caractère cathodique à l'inhibiteur étudié, ainsi qu'un déplacement léger du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives. La dissolution spontanée de l'acier dans les acides peut être décrite par la réaction de dissolution anodique, qui est contrôlée par la réaction de dégagement d'hydrogène.

L'ionisation de l'hydrogène ainsi que les processus de réactions électrochimiques peuvent être négligés sur les sites de surface couverte par les molécules inhibitrices. La L-méthionine réduit le taux du processus de corrosion principalement par la variation du degré de recouvrement de la surface, elle influe sur les réactions cathodiques de dégagement de l'oxygène.

Le [tableau III.20](#) représente les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation.

Tableau III.20. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence de la L-méthionine à différentes concentrations.

C (M)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/ECS)	V_{corr} (mm/an)	R_p (Ohm.cm²)	E (%)
0	51,10	135,0	63,40	-463,0	29,04	258.5	/
10⁻³	97,00	128,6	45,40	-496,0	26,02	363,6	28.39
10⁻²	35.40	46.30	10.50	-469.0	4.815	776.9	83.43
5.10⁻³	102,8	108,1	47,10	-496,0	20,31	338,3	25.70
5.10⁻²	57,50	111,6	26,30	-469,0	12,03	454,0	58.51

Nous remarquons d'après le [tableau III.20](#), que les valeurs des pentes cathodiques sont influencées par la présence d'inhibiteur pour toutes les concentrations par une diminution notable notamment pour la concentration 10⁻² M (46.30 V/dec).

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, favorise l'augmentation de la résistance de polarisation et la diminution de la densité de courant de corrosion et de la vitesse de corrosion. La meilleure efficacité inhibitrice est de 83,43% pour une concentration de 10⁻²M.

b. Diagrammes d'impédance électrochimiques

L'objectif principal des expériences SIE est de fournir un aperçu sur les caractéristiques et la cinétique des processus électrochimiques se produisant à l'interface acier/milieu en absence et en présence de la L-méthionine. Les diagrammes d'impédance dans ce cas sont présentés sur la [figure III.29](#). Pour toutes les concentrations nous avons obtenu une seule boucle capacitive ; ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène [93]. Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite. Une valeur maximale de la R_t est obtenue pour une concentration en inhibiteur de 10⁻² M.

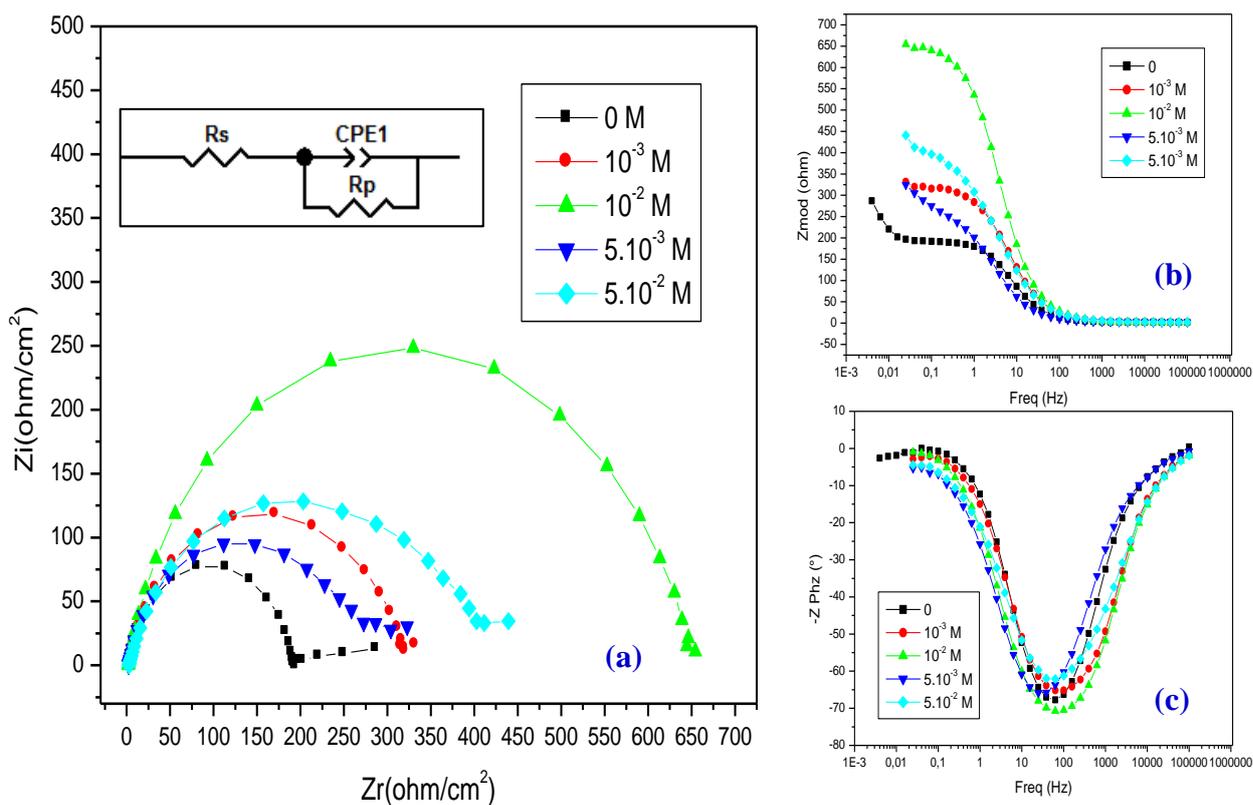


Figure III. 29. Diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist (a) et de Bode (b et c) de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1M en absence et en présence de laL- méthionine à différentes concentrations après 30 mn d'immersion

Les diagrammes d'impédance sous formes de Nyquist sont présentés sur la figure III.29.a, pour toutes les concentrations de la L-méthionine, nous avons obtenu une seule boucle capacitive ; ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène. Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite. Une valeur maximale de la R_p est obtenue pour une concentration en inhibiteur de 10^{-2} M.

Sur le diagramme de Bode (figure III.27.b), nous remarquons que la résistance de polarisation augmente en présence de la L-méthionine notamment pour la concentration 10^{-2} M. Sur la figure III.27.c nous observons l'existence d'une seule constante de temps aux différentes concentrations de la cystéine, ce qui concorde bien avec la représentation de Nyquist.

Tableau III.21. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier A37 en milieu H_2SO_4 à 1 M sans et avec addition de la L-méthionine

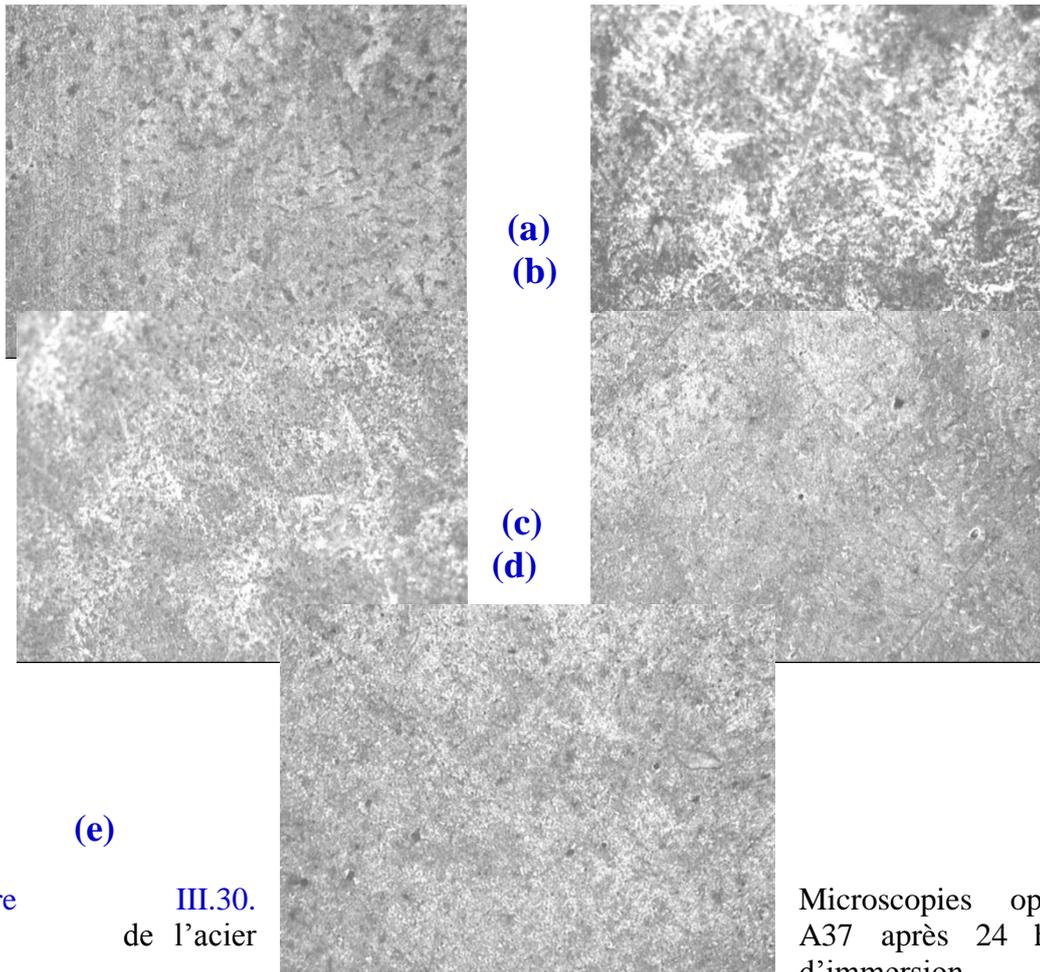
C (M)	R_t (Ohm.cm ²)	C_{dl} (F/cm ²)	E (%)
---------	------------------------------	-------------------------------	---------

0	188,76	132,4	/
10⁻³	280,31	76,63	32,69
10⁻²	566,63	64,26	66,70
5.10⁻³	234,58	21,93	40,83
5.10⁻²	317,27	86,90	40,53

Le [tableau III.21](#) montre que la présence de la L-méthionine augmente la résistance de transfert de charge R_t , notamment pour la concentration 10^{-2} M (566,63 Ohm.cm²) ce qui signifie une réduction du taux de corrosion. La meilleure efficacité inhibitrice est de 66,70% pour une concentration de l'inhibiteur de 10^{-2} M.

III.2.2. Observation de la surface de l'acier A37 par le microscope optique de marque LEICA

La [figure III.30](#) représente les microscopies optiques de l'acier A37 après 24 h d'immersion dans H₂SO₄ à 1M: a) sans inhibiteur, (b) + 400 ppm d'yttrium, (c) + 10⁻¹ M KI, (d) + 10⁻¹ M de la cystéine, et (e) + 10⁻² M de L-méthionine.



Figure

III.30.
de l'acier

Microscopies optiques
A37 après 24 heures
d'immersion dans
 H_2SO_4 1M: a) sans inhibiteur, (b) + 400 ppm d'yttrium, (c) + 10^{-1} M KI, (d) + 10^{-1} M de la cystéine, (e) + 10^{-2} M de l-méthionine

En absence d'inhibiteur, nous observons que la corrosion est générale sur toute la surface de l'acier avec l'apparition des points noirs, qui peuvent être dû à la corrosion localisée.

En présence de nitrate d'yttrium l'attaque est plus agressive (figure III.30.b), tandis qu'en présence d'autres inhibiteurs (figure III.30, c, d et e), nous observons que la corrosion est moins agressive avec la diminution ou la disparition des zones localisées par rapport à celle sans inhibiteur (figure III.30.a).

III.2.3. Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs utilisés dans le milieu H_2SO_4 à 1M

L'histogramme présenté sur la figure III. 31 représente les efficacités inhibitrices calculées à partir de la densité de courant E_{icorr} (%).

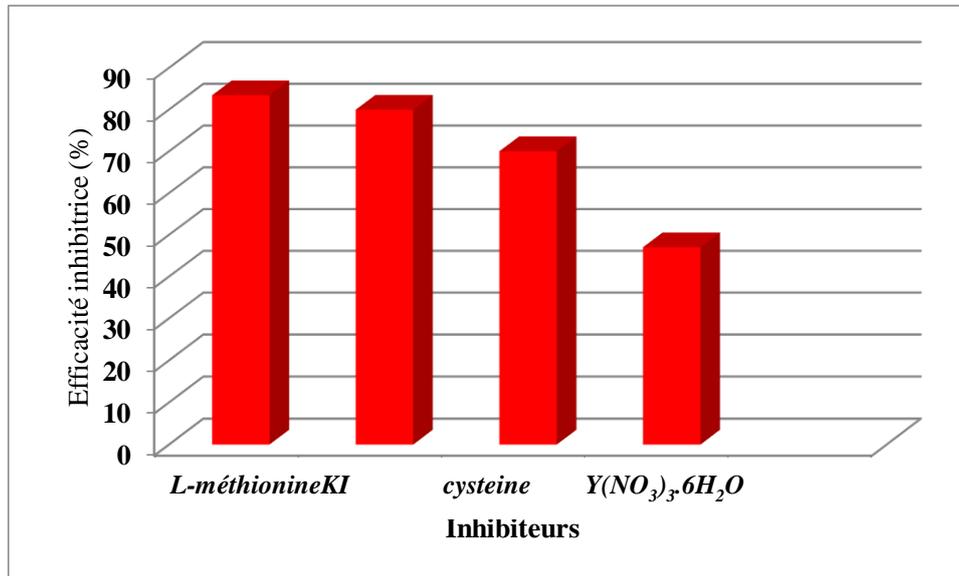


Figure III. 31. Efficacités inhibitrices des inhibiteurs utilisés dans le milieu H₂SO₄ à 1M

Nous remarquons que tous les inhibiteurs possèdent de bonnes propriétés inhibitrices sauf le nitrate d'yttrium qui n'agit pas en milieu sulfurique. Nous pouvons donc classer les inhibiteurs dans l'ordre croissant de leurs efficacités inhibitrices dans H₂SO₄ à 1M comme suit :

L-méthionine > KI > cystéine > Y(NO₃)₃.6H₂O.

Références bibliographiques

- [1] **B. Pradhan, B. Bhattacharjee.** Rebar corrosion in chloride environment. *Construction and Building Materials*, 2010, doi :10.1016/j.conbuildmat.2010.11.099.
- [2] **D.V. Val, P. A. Trapper.** Probabilistic evaluation of initiation time of chloride-induced corrosion. *Reliability Engineering and System Safety*, 2008, vol. 93, pp. 364-372.
- [3] **J. Liang, P. BalaSrinivasan, C. Blawert, W. Dietzel.** Influence of chloride ions concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *ElectrochimicaActa*, 2010, 55, pp.6802-6811.
- [4] **M.C. Merino, A. Pardo, R. Arrabal, S. Merino, P. Casajus, M. Mohedano.** Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of M-Al alloys in salt fog. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, pp. 1696-1704.
- [5] **H. Altun, S. Sen.** Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy. *Material and design*, 2004, vol. 25, pp. 637-643.

- [6]M.C. Zhao, M. Liu, G.L. Song, A. Atrens. Influence of pH and chloride concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. *Corrosion Science*, 2008, vol. pp. 3168-3178.
- [7]M.M. Antonijevic, S.M. Milic, S.M. Serbula, G.D. Bonavic. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium. *ElectrochimicaActa*, 2005, vol. 50, pp. 3693-3701.
- [8]P. Marcus, J.M. Herbelin. The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (^{36}Cl radiotracer) methods. *Corrosion Science*, 1993, vol. 34, pp. 1123-1145.
- [9]B. Lochel, H. H. Strehblow. Breakdown of passivity of iron by fluoride. *ElectrochimicaActa*, 1983, vol. 28, pp. 565-571.
- [10]C. DURET-THUAL, D. COSTA, W.P. YANG, P. MARCUS. The role of thiosulfates in the pitting corrosion of Fe-17Cr alloys in neutral chloride solution: electrochemical and xps study. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, pp. 913-933.
- [11]F.J. Martin a, G.T. Cheek b, W.E. OGrady c, P.M. Natishan. Impedance studies of the passive film on aluminium. *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, pp. 3187-3201.
- [12]S.A.M. Refaey. Inhibition of chloride pitting corrosion of mild steel by sodium gluconate. *Applied Surface Science*, 2000, vol. 158, pp. 190-196.
- [13] V. Mitrovic-Scepanovic, R.J. Brigham. The localized corrosion of stainless steel in high purity sulphate solutions. *Corrosion Science*, 1987, vol. 27, pp. 545-553.
- [14]S.A.M. Refaey. Inhibition of chloride pitting corrosion of mild steel by sodium gluconate. *Applied Surface Science*, 2000, vol. 157, pp. 199-206.
- [15]C.R. Clayton, I. Olefjord. Passivity of austenitic stainless steels, in *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus et J. Oudar (Eds.), Marcel Dekker, 1995, pp. 175-199.
- [16]D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, BocaRaton, 1999, pp. 8-111.
- [17]C.V. D'Alkaine, M.N. Boucherit, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 3331-3335.
- [18] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, pp. 356-361.
- [19]Dimitri V. Val, Pavel A. Trapper. Probabilistic evaluation of initiation time of chloride-induced corrosion, *Reliability Engineering and System Safety*, 2008, vol. 93, pp. 364-372.
- [20]P.J. Sullivan, B.J. Hepburn. The evolution of phosphonates technology for corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 1995, paper No 496.
- [21]A. Shaban, E. Kalman, I. Biczó, *Corrosion Science*, 1993, vol. 35, pp. 1463-1470

- [22]E. Kalman, B. Varhegeli, I. Felhosi, F.H. Karman and A. Shaban. *ElectroChemical SOC.*, 1994, vol. 141, N°12.
- [23]I. Felhosi, Z.S. Keresztes, F.H. Karman, M. Mohai, I. Bertoti, E. Kalman. Effects of bivalent cations on corrosion of steel by HEDP. *J. of Electrochem.Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 961-969.
- [24]T. Galkin, V. Akotenev, M. arponen, O. Forsen, S. Ylassari. A study of the adsorption and cation of HPA. *Eurocorr.96*, Nice, Session II, Ed. Cefracor, OR2.
- [25]T. Galkin, V. Akotenev, M. Arponen, O. Forsen, S. Ylassari. A study of the inhibition mechanisms an synergisms of HPA, HEDP, and PBTC with calcium and some other divalent metal ions in aqueous solutions by electrochemical and laser ellipsometric methods. *Procceding (8SIEC) Ferrare*, 1995, N°10, pp.475-485.
- [26]Y. Gonzalez, M.C. Lafont, N. Pebère, F. Moran. A synergitic effect between Zinc salt and Phosphonic acid association of corrosion inhibition of a carbon steel. *J. Applied Electrochem.*, 1996, vol. 26, pp. 1259-1265.
- [27] M. Dupart, M.C. Lafont, F. Dabosi. Study of corrosion and inhibition process of carbon steel in a low conductivity medium by electrochemical methods. *Electrochemical acta*, 1985, vol. 30, pp.353-365.
- [28]X.H. To, N. Pebere, N. Pelapart, B. Boutevin, Y. Hervaud. A corrosion protective film formed on a carbon steel by organic phosphonates. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, pp.1925-1947.
- [29]S. Rajendarm, B.V Apparao, A. Mani., N. Palaniswamy. Corrosion inhibition by ATMP-molybtate-Zn²⁺ system in low chloridemia. *Anti-corrosion methods and materials*, 1998, N°1, pp.25-30.
- [30]S. Rajendran, B.V Apparao, N. Palaniswamy. Influence of carboxymethyl cellulose on the inhibition efficiency of HEDP-Zn²⁺ system, *Eurocorrosion*, 1999.
- [31]S. Rajendran, B.V Apparao, N. Palaniswamy. Corrosion inhibition by phenyl Phosphonate and Zn²⁺. *Anti-corrosion methods and materials*, 1998, vol.45, N°3, pp. 158-161.
- [32]M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot. *Revue de la science de l'eau*, 1993, vol. 6, pp. 97-112.
- [33]Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebère, G. Chataignier, J. Roy, T. Bouissou. A corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by Zinc salt/phosphonic acid association. *Corrosion Science*, 1995, vol. 37, pp. 1823-1837.
- [34]I. Sekine, Y. Hirakawa. Effetc of 1-Hydroxyethylidene-1, 1 Diphosphonique acid on the Corrosion of SS 41 Steel in 0,3% Sodium Chloride solution. *Corrosion Nace*, 1986, vol. 42, N°5, pp. 272-277.
- [35]C. Fiaud. Journée d'Information et d'Echange, Cefracor-Paris, Décembre 1991.

- [36] **J.L. Roubaty**. *JIE 94, Eaux industrielles*, 1994, N°52, pp. 1-17.
- [37] **A. Marshall, B. Greave and B. Lonardo**. 11th international corrosion congress, Innovation and technology, Transfert for Corrosion control, Italy, 1990, vol. 3, pp. 115-122.
- [38] **P. Thevissen, W. Cleuren, A. De Crom, I. Colman, S. Kerremans**. Proceeding of the 7th European Symposium on corrosion inhibitors. Ann. Uni. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. 1990, N°9, vol. 1, pp. 485-501.
- [39] **J.I. Bregman**. Proceeding of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. 1985, N°8, pp.539-582.
- [40] **M. Salasi, T. Shahrabi, E. Roayaei, M. Aliofkhazraei**. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 104, pp. 183-190.
- [41] **F. Depenyou Jr., A. Doubla, S. Laminsi, D. Moussa, J.L. Brisset, J.-M. Le Breton**, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 1422-1432.
- [42] **G. W. Walter**. Preview of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 1986, vol. 26, N°9, pp. 681-703.
- [43] **B.R.W. Hinton and L. Wilson**, *Corrosion Science*, 1989, vol.29, p. 967.
- [44] **F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim and H. Shih**, *Corrosion Science*, 1989, vol.45, pp. 615.
- [45] **H.S. Isaacs, A.J. Davenport, A. Shipley**, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 390.
- [46] **A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana and M. Marcos**. *J. Alloys Compd.*, 2001, vol. 855, pp. 323-324.
- [47] **M. Forsyth, K. Wilson, T. Behrsing, C. Forsyth, G.B. Deacon, A. Phanasoankar**. *Corrosion Science*, 2002, vol.58, pp. 953.
- [48] **M.A. Arenas, J.J. de Damborenea**, *Electrochim. Acta*48 (2003), p. 3693.
- [49] **K. Aramaki**. Protection of zinc from corrosion by coverage with a hydrated cerium(III) oxide layer and ultrathin polymer films of a carboxylate self-assembled monolayer modified with alkyltriethoxysilanes. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, pp. 1963-1980.
- [50] **S. Lin and S.K. Fang**, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. B54.
- [51] **M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos**. Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts. *Corrosion Science*, 2001, vol. 43, pp. 157-70.
- [52] **B.P.F. Goldie, J.J. McCarrol**. *Australian Patent*, 1984, Au-32947/84.

- [53] **B.R.W. Hinton, D.R. Arnott.** The characteristics of corrosion inhibiting film formed in the presence of rare earth cations. *Microstructural Science*, 1989, vol. 17, N°12, pp. 311-20.
- [54] **B.R.W. Hinton, P.N. Trathen, L. Wilson, N.E. Ryan.** The inhibition of mild steel corrosion in tap water by cerous chloride”, Proceedings 28th Australian Corrosion Association Conference, Perth, Western Australia, 1988, 21-25 November, pp. 1-11.
- [55] **B.R.W. Hinton.** Corrosion inhibition with rare earth metal salts. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, vol. 180, pp. 15-25.
- [56] **T. Zhang, D. Y. Li,** *Materials and engineering*, 2003, vol. 345, pp. 179-189.
- [57] **K. Aramaki.** Prevention of zinc corrosion in oxygenated 0.5 M NaCl by treatment in a cerium(III) nitrate solution and modification with sodium hexadecanoate. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, pp. 3298–3308.
- [58] **K. Aramaki.** The inhibition effect of cation inhibition of zinc in aerated 0,5 M NaCl, *Corrosion Science*, 2001, vol. 43, pp. 1573-1588.
- [59] **Y.W. Yu, C.N. Cao, Z.M. Yao, D.R. Zhou, Z.D. Yin Mater.** *Science Eng.*, 2000, vol. 284, p. 56.
- [60] **K. Aramaki.** Improvement in the self-healing ability of a protective film consisting of hydrated cerium (III) oxide and sodium phosphate layers on zinc. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, pp. 451-64.
- [61] **S.M. Powell, H.N. Mc Murray, D.A Worsley.** *Corrosion Science*, 1999, vol. 55, p. 1040.
- [62] **A.J. Aldykiewicz, H.S. Asaacs, and A. J. Daenport.** *J. electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, p. 3342.
- [63] **M. Bethancourt, F. J. botana, M. Marcos, M. A. Rodriguez, J. M. Rodriguez, Izquierdo.** *J. Alloys Comp.*, 1997, vol. 250, p. 455.
- [64] **L. JAUBERT.** Etude de la corrosion uniforme d’aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l’émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, 2004, N° d’ordre : 04 ISAL 0044.
- [65] **M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira,** *Progress in Organic Coating*, 2002, vol. 44, pp. 111-120.
- [66] **M. Forsyth, K. Wilson, T. Behrsing, C. Forsyth, G.B. Deacon, A. Phanasgoankar,** *Corrosion Science*, 2002, Section 58, 11.
- [67] **S. Böhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley,** *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 3286.
- [68] **A. Arenas, J. J. de Damborenea.** *Electrochimica Acte*, 2003, vol. 48, pp. 3693-3698.

- [69] **K. Aramaki**. Self-healing protective film prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium (III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate. *Corrosion Science*, 2003, Vol. 45, pp. 2361-76.
- [70] **M.A. Arenas, A. Conde and J.J. de Damborenea**. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, p. 511.
- [71] **Cheng Wang, Feng Jiang, Fuhui Wang**, *Corrosion Science*, 2004, vol. 46, pp.75-89.
- [72] **K. Aramaki**. Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, pp. 871-86.
- [73] **A.J. Aldykiewicz, A.J. Davenport, H.S. Isaacs**. *J. Electrochem.Soc.*, 1996, vol. 143, 1.
- [74] **M. Pourbaix**. Atlas d'équilibres électrochimiques, *Ed. Gauthier Villars*, Paris, 1963, pp 168-176.
- [75] **Hayes**. Electrochemical Equilibria in aqueous solutions, 2002
- [76] **K. Aramaki**. Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium(III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, pp. 1375–1389.
- [77] **M. DUPRAT**. Approche des mécanismes de la corrosion d'un acier au carbone en solution de chlorure de sodium à 3% et de son inhibition au moyen de molécules organiques ; intérêt comparé de l'utilisation des méthodes électrochimiques Stationnaires et Transitoires. Thèse. Université Paul Sabatier, 1981.
- [78] **J. CREUS**. Comportement électronique en milieu salin de revêtements métalliques sur acier, élaborés par PVD à arc cathodique : étude du phénomène de corrosion galvanique. Thèse LPCI. Lyon : INSA de Lyon, 1997.
- [79] **P. Tianlan, M. Ruilin**. *Journal of rare earths*, 2009, vol. 27, N°1, p. 159.
- [80] **M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, A.M.P. Simões**. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, p. 2927.
- [81] **J.T. Lu, H.J. Wu, G. Kong, C.S. Che, Q.Y. Xu**. Growth and corrosion behavior of rare earth film on hot-dip galvanized steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, vol. 16, p.1397.
- [82] **B.R. Hinton, L. Wilson**. The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride. *Corrosion Science*, 1989, vol. 29, p. 967.
- [83] **A. K. Mishra, R. Balasubramaniam**. *Corrosion Science*, 2007, vol. 63, p. 240.
- [84] **G. Gunasekaram, N. Palanisamy, B.V. Appa Rao, V.S. Muralidhara**. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p. 1427.

- [85] **N. Jallerat, F.L. Port, F. Bourelier, Vu.K. Qng.** International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada 4, 1984, 404.
- [86] **A. Yagan, N.O. Pekmez, A. Yildiz.** Corrosion inhibition by poly (N-ethylaniline) coatings of mild steel in aqueous acidic solutions. *Prog. Org. Coat.*, 2006, vol. 57, pp. 314-318
- [87] **A.Y. Et-Etre, M. Abdallah.** Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. C-steel in high saline water, *Corrosion Science*, 2000, vol. 42, pp. 731-738.
- [88] **I. Radojic, K. Berkovic, S. Kovac, J. Vorkapic-Furac.** Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 1498-1504.
- [89] **V.N.S. Pillai, J. Thomas, P.S. Harikumar.** *J. Chem. Technol.*, 1995, 2, 93.
- [90] **M.A. Quraishi, J. Rawat,** *Mat. Chem. Phys.*, 2002, vol. 73, p.118.
- [91] **K. F. Khaled.** *J Solid State Electrochem* ,2009,vol. 13, pp. 1743-1756.
- [92] **H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari.** *ElectrochimicaActa*, 2008, vol. 54, pp. 162-167.
- [93] **A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva,** *M i.*, 2003, vol. 45, p. 33.

Chapitre IV
Effets synergiques des
inhibiteurs sur la corrosion
de l'acier A37

Introduction

Les propriétés inhibitrices de différentes synergies ont été étudiées à l'aide du relevé de E_{corr} au cours du temps, du tracé des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédance. Ces mesures ont été réalisées avec les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour chaque inhibiteur.

Aramaki [1,2] a proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Selon Aramaki, les phénomènes d'adsorption sont caractérisés par un facteur de synergie "s" défini selon l'équation IV.1 :

$$s = \frac{1 - E_{1+2}}{1 - E'_{1+2}} \quad (\text{éq. IV.1})$$

E_{1+2} et E'_{1+2} sont les efficacités du mélange inhibiteur calculées et mesurées, respectivement. E_{1+2} est calculée selon l'équation IV.2 et E'_{1+2} est obtenue à partir des valeurs de la résistance de polarisation (R_p) mesurées en présence du mélange selon l'équation IV.3. Dans cette dernière expression, R_{p0} est la résistance de polarisation mesurée en absence d'inhibiteur.

$$E_{1+2} = E_1 + E_2 - E_1.E_2 \quad (\text{éq. IV.2})$$

$$E'_{1+2} = 1 - \frac{1/R_{p1+2}}{1/R_{p0}} \quad (\text{éq. IV.3})$$

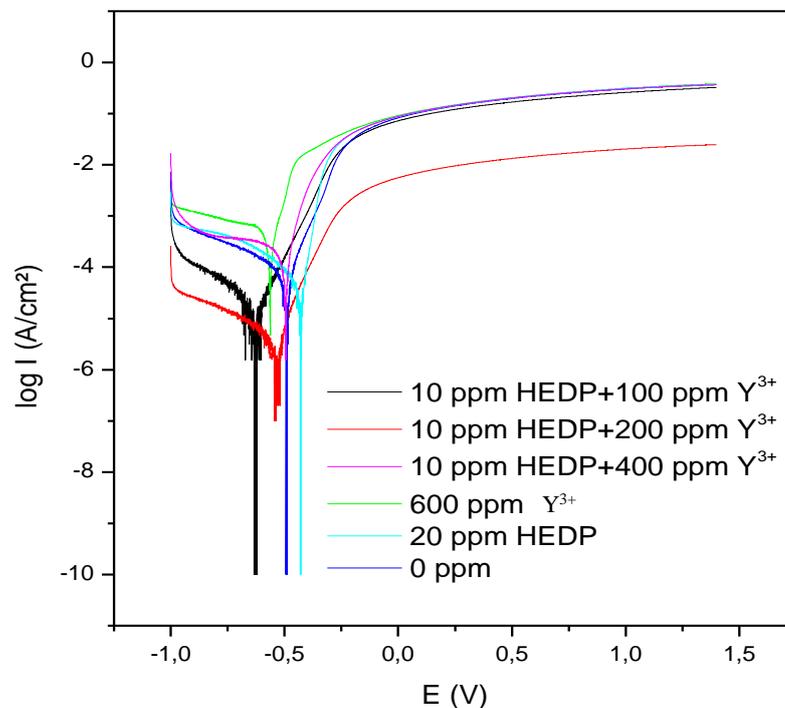
Dans l'équation IV.2, l'efficacité inhibitrice de chaque composé (E_1 et E_2) est calculée selon l'équation IV.3 mais en utilisant les valeurs mesurées de R_{p1} et R_{p2} en présence de chaque inhibiteur. Il est important de souligner qu'Aramaki [1] a expliqué l'effet de synergie soit par une adsorption compétitive, soit par une adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le second cas, un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Si $s < 1$, c'est une adsorption compétitive et si $s > 1$, c'est une adsorption coopérative.

IV.1. Etude de l'effet de synergie entre l'HEDP et le nitrate d'yttrium dans le milieu NaCl à 3,2%

IV. I. 1. Courbes de polarisation

La figure IV.1 représente les courbes de polarisation de l'acier A37 immergé dans NaCl à 0,5 M, en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés: 20 ppm HEDP, 600 ppm d'yttrium, 10 ppm HEDP+100 ppm Y(III), 10 ppm HEDP+ 200 ppm Y(III) et 10 ppm HEDP+ 400ppm Y(III).

Figure IV.1. Courbes de polarisation de l'acier A37 immergé dans NaCl à 0,5 M en absence



et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés

L'absence d'inhibiteur dans la solution de NaCl à 0,5 M donne un potentiel de corrosion de -496 mV/ECS. La branche cathodique présente un palier de diffusion allant de E_{corr} jusqu'à -900 mV/ECS, tandis que la branche anodique présente une augmentation de la densité de courant allant de E_{corr} jusqu'à -200 mV/ECS. Au-delà de cette valeur, nous observons un palier de passivation.

L'addition de 20 ppm de HEDP dans NaCl à 0,5 M déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électropositives (-478 mV/ECS). Par contre, pour les branches cathodique et anodique aucun changement n'a été observé par rapport à celles sans inhibiteurs.

En présence de 600 ppm de nitrate d'yttrium, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électronégatives (-560 mV/ECS). Dans le domaine cathodique, nous remarquons l'augmentation de la densité de courant et l'existence d'un palier de diffusion plus prononcé que celui obtenu en absence d'inhibiteur, tandis que dans le domaine anodique aucun changement n'a été observé.

La synergie de 10 ppm HEDP + 400 ppm Y(III) donne un potentiel égal à celui obtenu en absence d'inhibiteur, ainsi, dans le domaine cathodique, nous observons un palier de diffusion plus large avec une densité de courant plus élevée à celle sans inhibiteur, tandis que la branche anodique est presque confondue à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

Pour la synergie 10 ppm HEDP + 100 ppm Y(III), le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électronégatives (-628 mV/ECS). Dans le domaine cathodique, nous observons une diminution de la densité de courant tandis que dans le domaine anodique aucun changement n'a été observé.

Pour la synergie 10 ppm HEDP + 200 ppm Y(III), le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus électronégatives (-531 mV/ECS). Nous observons une nette diminution de la densité de courant (de 0,213 mA/cm² à 0,053 mA/cm²) (tableau IV. 1) avec un palier de diffusion plus large.

Tableau IV.1. Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 immergé dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés

<i>C (ppm)</i>	<i>E_{corr}(mV/ECS)</i>	<i>I_{corr}(mA/cm²)</i>	<i>R_p(Ohm.cm²)</i>	<i>E(%)</i>	<i>s</i>
0	- 496	0,213	230.51	/	/
20 HEDP	- 478	0,111	236,81	47,88	/
600 Y³⁺	- 560	0,104	126,52	51,17	/
10 HEDP+100 Y³⁺	- 628	0,140	280,70	34,27	0,68
10 HEDP+200 Y³⁺	- 531	0,053	360,20	75.11	0,30
10 HEDP+400 Y³⁺	- 563	0,122	198.60	42,72	0,96

D'après le [tableau IV.1](#) représentant les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 immergé dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés, nous observons une valeur maximale de la résistance de polarisation R_p (360,2 Ohm.cm²), à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice 75,11 %, pour la combinaison 10 ppm HEDP+200 ppm Y³⁺.

Pour le paramètre de synergie (s) calculé suivant la relation :

$$s = (1 - E_{1,2}) / (1 - E'_{1,2}) \quad (\text{éq. IV. 4})$$

$E_{1,2}$ et $E'_{1,2}$ sont les efficacités du mélange inhibiteur calculées et mesurées respectivement.

$E_{1,2}$ peut être exprimé par : $1 - E_{1,2} = (1 - E_1)(1 - E_2)$

$$\text{Avec: } E_1 = 1 - \frac{I_1}{I_0}, \quad E_2 = 1 - \frac{I_2}{I_0}$$

$$\text{Et : } E'_{1,2} = 1 - \frac{I_{1,2}}{I_0}$$

Si on considère l'HEDP et les cations Y³⁺ on aura :

I_1 : densité de courant de corrosion en présence de HEDP,

I_2 : densité de courant de corrosion en présence de cations Y³⁺,

$I_{1,2}$: densité de courant de corrosion en présence de HEDP et de cations Y³⁺,

I_0 : densité de courant de corrosion sans inhibiteur et sans calcium (blanc).

E_1 et E_2 , sont les efficacités inhibitrices de chaque composé et $E'_{1,2}$ l'efficacité inhibitrice réelle du mélange (HEDP+ Y³⁺). Le paramètre de synergie est le rapport de l'efficacité calculée et l'efficacité inhibitrice réelle, l'expression de (s) peut être simplifiée par la relation suivante :

$$s \equiv (I_1 I_2) / (I_{1,2} I_0) \quad (\text{éq. IV. 5})$$

Pour toutes les combinaisons étudiées $s < 1$, donc on est en présence d'une adsorption compétitive. Ainsi, la plus faible valeur de (s) correspond à la meilleure synergie (10 ppm HEDP + 200 ppm Y³⁺).

IV. 1. 2. Diagrammes d'impédance

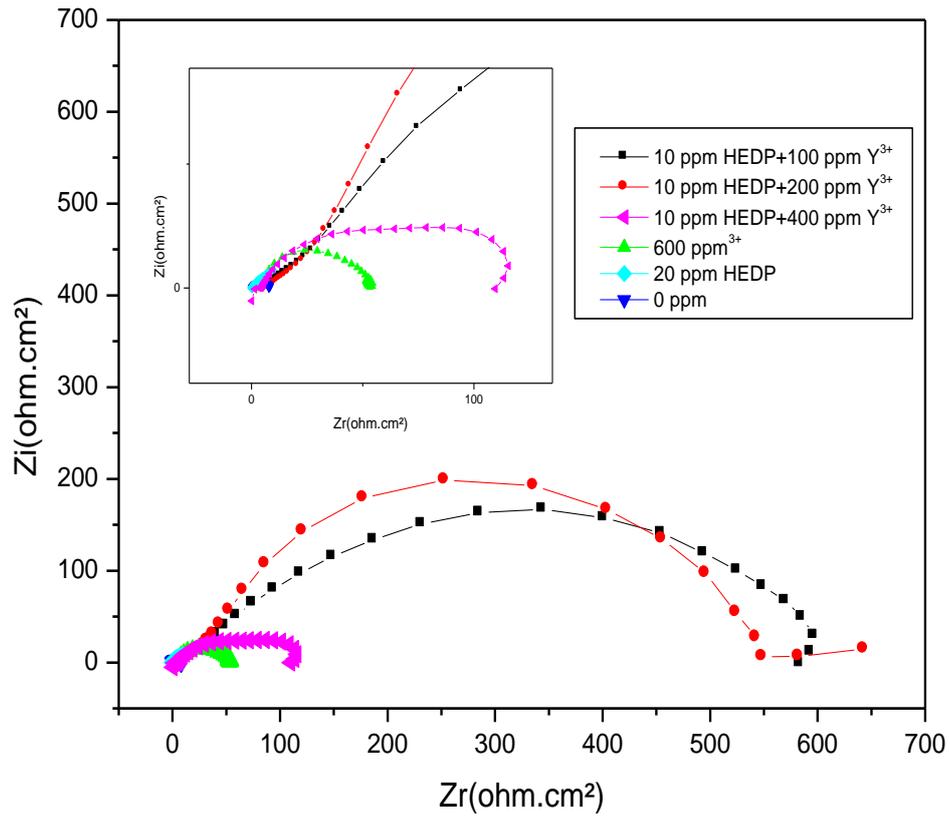


Figure IV.2. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans NaCl à 0,5M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés

D'après la [figure IV.2](#) représentant les diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist de l'acier A37 après 2 h d'immersion dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés : 20 ppm HEDP, 600 ppm d'yttrium, 10 ppm HEDP+100 ppm Y^{3+} , 10 ppm HEDP+ 200 ppm Y^{3+} et 10 ppm HEDP+ 400 ppm Y^{3+} . Nous observons l'existence d'une seule boucle capacitive pour les quatre cas suivants : en absence d'inhibiteur, 20 ppm de HEDP, 600 ppm d'yttrium et la combinaison 10 ppm HEDP+ 400 ppm Y^{3+} . Pour la synergie 10 ppm HEDP+100 ppm Y^{3+} , nous remarquons l'existence de deux boucles capacitives, la première aux hautes fréquences attribuée au transfert de charge, tandis que la deuxième boucle aux basses fréquences est attribuée au phénomène d'adsorption. Pour la combinaison 10 ppm HEDP+ 200 ppm Y^{3+} , nous observons deux boucles capacitives avec l'initiation d'une troisième boucle aux basses fréquences attribuée au phénomène de diffusion.

Tableau IV.2. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 immergé dans NaCl à 0,5M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés

<i>C (ppm)</i>	<i>C_{dl}(mF.cm⁻²)</i>	<i>R_t (KOhm.cm²)</i>	<i>E_{Rt} (%)</i>
0	516,7	7,70	/
20 HEDP	416,8	9,55	19,37
600 Y(III)	78,5	50,70	84,81
10 HEDP+100 Y(III)	673,9	590,70	98,69
10 HEDP+200 Y(III)	731,5	544,20	98,58
10 HEDP+400 Y(III)	34,6	115,40	93,32

D'après le [tableau IV.2](#) représentant les paramètres électrochimiques déduits des courbes de Nyquist de l'acier A37 immergé dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différents inhibiteurs seuls et combinés, nous observons que les valeurs de la C_{dl} et de la R_p sont maximales pour les deux synergies 10 ppm HEDP + 100 ppm Y^{3+} (673,9 mF/cm² et 590,70 KOhm.cm²) et 10 ppm HEDP + 200 ppm Y^{3+} (731,5 mF/cm² , 544,20 KOhm.cm²).

Nous avons obtenu presque la même efficacité inhibitrice pour les deux synergies 10 ppm HEDP+100 ppm Y^{3+} (98,69%) et 10 ppm HEDP+ 200 ppm Y^{3+} (98,58%), mais cette dernière combinaison reste la meilleure car on a un phénomène de diffusion correspondant à la troisième boucle.

IV. 2. Etude de l'effet de synergie entre le nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et le nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

IV. 2. 1. Courbes de polarisation

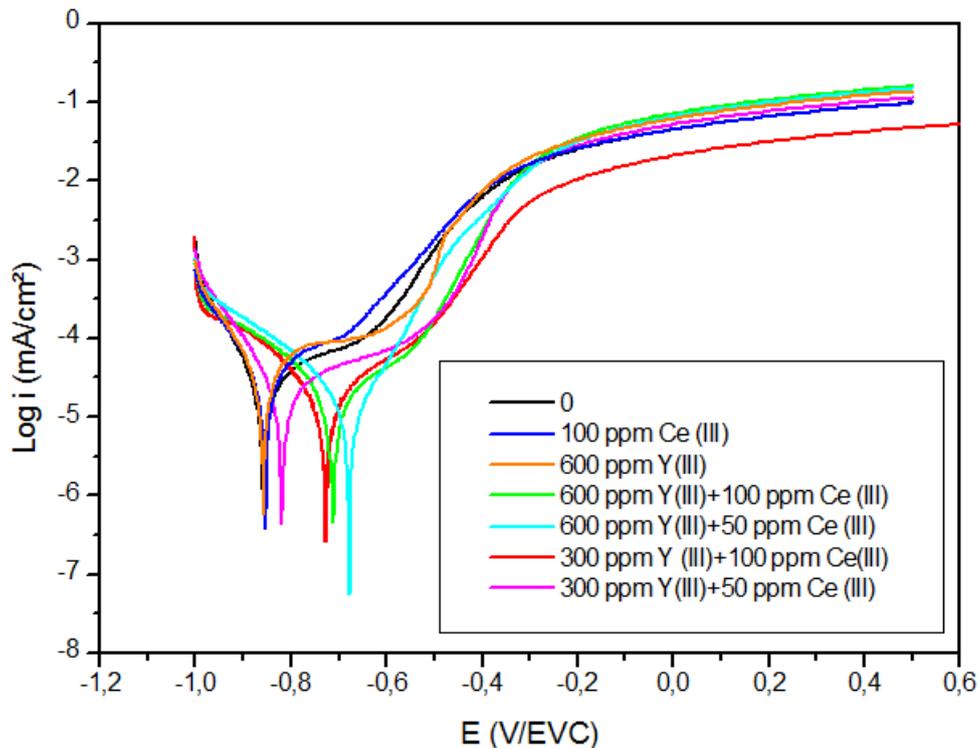


Figure IV.3. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5M absence et en présence d'ynitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; du nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et de leurs différentes synergies.

D'après la [figure IV.3](#) représentant les courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence d'ynitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; du nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et de leurs différentes synergies, nous remarquons pour la courbe sans inhibiteur, que le potentiel de corrosion a une valeur de -854 mV/ECS, dans la branche anodique, nous observons l'apparition d'un palier de passivation de -750 mV/ECS jusqu'à -600 mV/ECS, suivi d'une augmentation de la densité de courant puis l'apparition d'un autre domaine de repassivation à partir de -200 mV/ECS.

En présence de 100 ppm de nitrate de cérium, le potentiel de corrosion est presque le même que celui obtenu en absence d'inhibiteur, ainsi la branche cathodique est confondue avec celle en absence d'inhibiteur tandis que la branche anodique est légèrement supérieure à celle de ce dernier.

L'addition de 600 ppm de nitrate d'yttrium ne change pas le potentiel de corrosion et l'allure de la courbe, dans la branche anodique, nous remarquons que le premier domaine

de passivation (de -750 mV/ECS à -500 mV/ECS) est plus large que celui obtenu en absence d'inhibiteur.

La synergie 600 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III) donne un potentiel de corrosion égale à -708 mV/ECS. Dans la branche cathodique, nous observons l'apparition d'un palier de diffusion, tandis que dans la branche anodique nous observons la diminution de la densité de courant. Pour la synergie 600 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III), le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives, et nous observons la disparition du palier de passivation dans la branche anodique. En présence de 300 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III), le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives avec la diminution de la densité de courant.

En présence de 300 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III), le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs électropositives et la branche cathodique est presque confondue à celle en absence d'inhibiteur. Dans le domaine anodique, nous observons que le domaine de passivation est plus large (de -790 mV/ECS à -500 mV/ECS) que celui en absence d'inhibiteur.

Tableau IV.3. Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier dans NaCl 0,5 M en absence et en présence d'ynitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; du nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et de leurs différentes synergies

<i>C(ppm)</i>	<i>I_{corr} (μA/cm²)</i>	<i>E_{corr} (V/ECS)</i>	<i>R_p(Ohm.cm²)</i>	<i>E (%)</i>	<i>s</i>
0	69,30	-854	260,10	/	/
600 Y(III)	32,51	-855	261,54	53,08	/
100 Ce(III)	35,22	-850	265,47	49,17	/
600 Y(III)+100 Ce(III)	15,90	-712	281,32	77,05	1,03
600 Y(III)+50 Ce(III)	17,99	-691	278,21	74,04	0,91
300 Y(III)+100 Ce(III)	14,85	-720	310,25	78,57	1,11
300 Y(III)+50 Ce(III)	17,74	-809	290,45	74,40	0,93

D'après le [tableau IV.3](#), nous remarquons que la densité de courant est minimale pour les deux synergies 600 ppm Y(III)+100 ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III)+100 ppm Ce(III) (15,90 μA/cm² et 14,85 μA/cm² respectivement). La résistance de polarisation est maximale pour la combinaison 300 ppm Y(III)+100 ppm Ce(III) (310,25 Ohm.cm²) à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (78,57 %).

Pour les deux combinaisons : 600 ppm Y(III)+ 100 ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III)+ 100 ppm Ce(III), le paramètre de synergie (s) est supérieur à 1 donc on est en présence d'une adsorption coopérative, tandis que pour les deux combinaisons 600ppm Y(III)+ 50ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III)+50 ppm Ce(III), $s < 1$, donc on est en présence d'une adsorption compétitive.

IV. 2. 2. Diagrammes d'impédance électrochimiques

a) Après 2 heures d'immersion

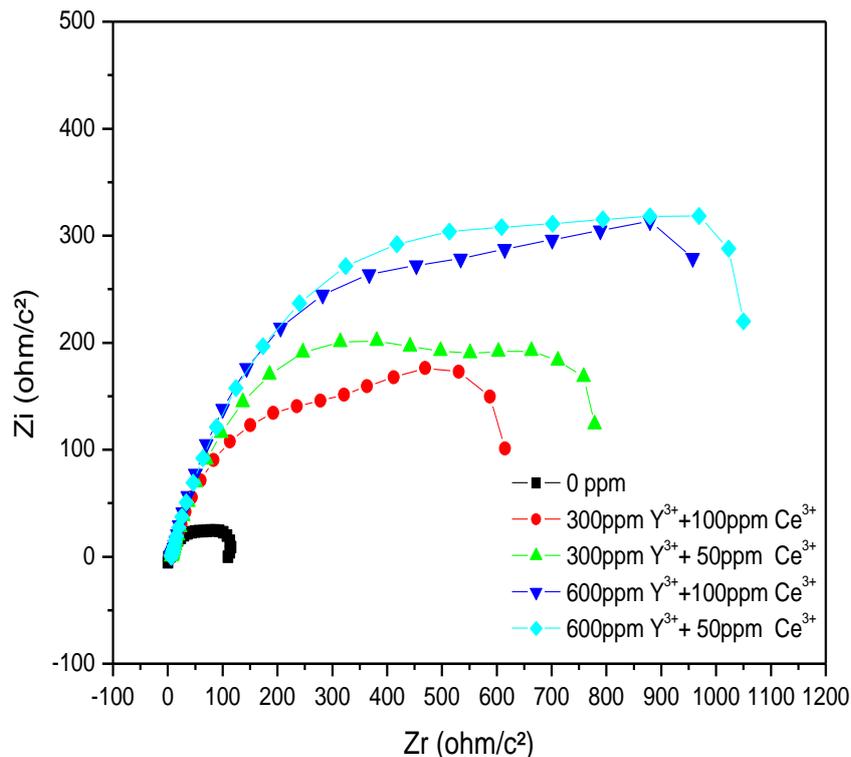


Figure IV.4. Diagrammes de Nyquist de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons d'inhibiteurs après 2 h d'immersion.

La figure IV.4 représente les diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons d'inhibiteurs après deux heures d'immersion. En absence d'inhibiteur, nous observons une seule boucle capacitive, tandis qu'en présence des différentes combinaisons d'inhibiteurs, nous observons l'existence de deux boucles capacitives, la première est attribuée au mécanisme de transfert de charge sur une surface inhomogène ce qui a été trouvé par M. Prabakaran et al. [3], tandis que la

deuxième boucle qui apparaît aux basses fréquences est attribuée aux phénomènes d'adsorption du film inhibiteur sur la surface métallique.

Nous observons que les tailles des boucles capacitives augmentent en présence des différentes combinaisons et particulièrement pour les deux synergies :

600 ppm Y(III)+100 ppm Ce(III) et 600 ppm Y(III)+50 ppm Ce(III).

Ces observations montrent que le film inhibiteur formé sur la surface de l'acier a une couche tridimensionnelle dont les propriétés évoluent avec le rapport de concentrations de deux inhibiteurs.

b) Après 24 heures d'immersion

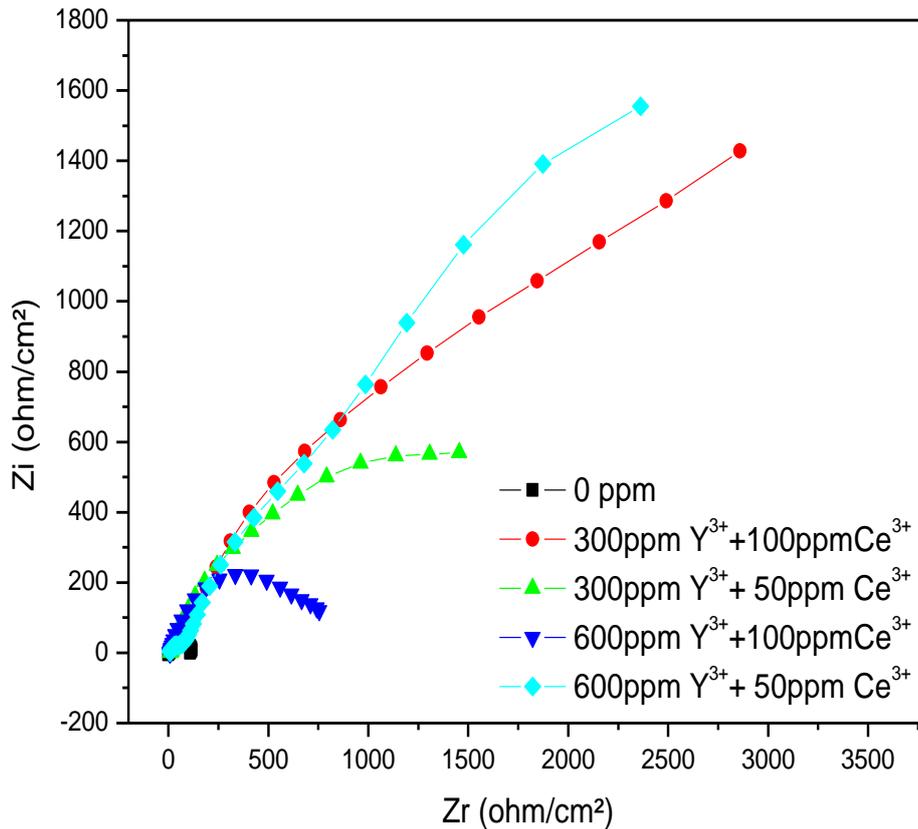


Figure IV.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier A37 dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons d'inhibiteurs après 24 h d'immersion.

Après 24 heures d'immersion, des modifications du film inhibiteur ont pu être caractérisées par la spectroscopie d'impédance. La [figure IV.5](#) représente les diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons d'inhibiteurs après 24 heures d'immersion. Nous observons que la taille des boucles capacitives augmente après 24 heures d'immersion, ceci se caractérise par un blocage

de la réaction de transfert de charge par la présence du film inhibiteur, ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active de l'acier [4].

L'existence de trois boucles capacitives pour la synergie 600 ppm Y(III)+50 ppm Ce(III) après 24 heures d'immersion confirme que la présence de deux inhibiteurs forme un film tridimensionnel à la surface de l'acier.

Tableau IV.4. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes synergies d'inhibiteurs après 2 h et 24 h d'immersion.

<i>C (ppm)</i>		<i>R_t(Ohm.cm²)</i>	<i>C_{dc} (mF/cm²)</i>	<i>E(%)</i>
0		101,9	2,41	/
<i>Après 2 heures</i>	600 Y(III)+100 Ce(III)	573,4	1,2	82,1
	600 Y(III)+ 50 Ce(III)	645,2	0,61	84,2
	300 Y(III)+100 Ce(III)	475,5	0,53	78,5
	300 Y(III)+ 50 Ce(III)	326,3	0,99	68,7
<i>Après 24 heures</i>	600 Y(III)+100 Ce(III)	987,6	0,34	89,6
	600 Y(III)+ 50 Ce(III)	1497,1	1,19	93,1
	300 Y(III)+100 Ce(III)	327,1	1,20	68,8
	300 Y(III)+ 50 Ce(III)	573,2	0,59	82,2

Le **tableau IV.4** représente les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes synergies d'inhibiteurs après 2 h et 24 h d'immersion. Nous observons que les valeurs de la R_t augmentent après 24 h d'immersion en présence des différentes synergies par rapport à celles obtenues après 2 h d'immersion, sauf pour la synergie 300 Y(III) + 100 Ce(III) où nous remarquons une diminution cela est peut être dû à la détérioration du film inhibiteur formé en fonction du temps d'immersion [5] tandis que les valeurs de la C_{dc} diminuent après 24 h d'immersion pour les deux synergies suivantes:

600 Y(III) + 100 Ce(III) et 300 Y(III) + 50 Ce(III).

Cette diminution est due à l'adsorption du film inhibiteur sur la surface de l'acier ce qui réduit la surface active de l'électrode.

Les meilleures efficacités inhibitrices obtenues après 2 h et 24 h d'immersion sont respectivement 84,2% et 93,1 % par la synergie 600 ppm Y(III)+50 ppm Ce(III).

IV. 3. Etude de l'effet de synergie entre le nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et le chlorure de lanthane $LaCl_3$

IV. 3. 1. Courbes de polarisation

La figure IV.6 représente les courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de nitrates d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, de chlorure de lanthane $LaCl_3$ et de leurs différentes combinaisons.

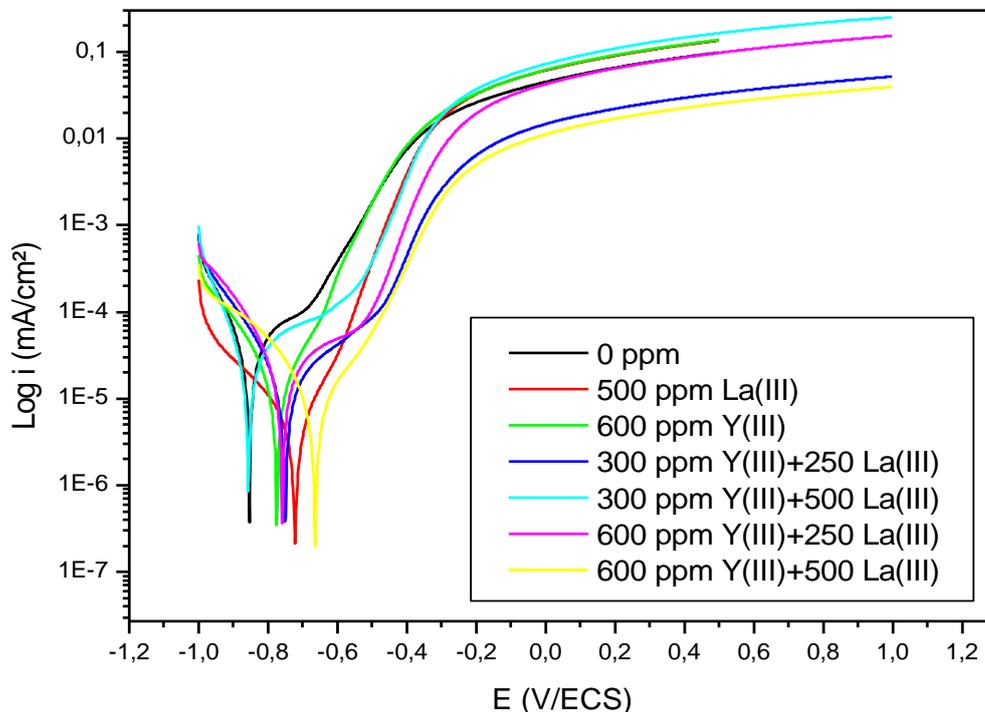


Figure IV.6. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, du chlorure de lanthane $LaCl_3$ et de leurs différentes combinaisons

Nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur le potentiel de corrosion est de -854 mV/ECS avec l'apparition d'un palier de passivation dans le domaine anodique de -750 mV/ECS jusqu'à -600 mV/ECS.

L'addition de 500 ppm de chlorure de lanthane déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électropositives (-722 mV/ECS). Dans le domaine cathodique, nous observons l'apparition d'un palier de diffusion de -990 mV/ECS jusqu'à -800 mV/ECS, tandis que dans le domaine anodique, nous observons une augmentation continue de la densité de courant jusqu'à -200 mV où nous observons l'apparition d'un palier de passivation.

En présence de 600 ppm de nitrate d'yttrium, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives (-780 mV/ECS). Dans le domaine anodique nous

remarquons une augmentation continue de la densité de courant, tandis que, la branche cathodique ne présente aucun changement à comparer à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

En présence de 300 ppm Y(III) + 250 ppm La (III), le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives (-751 mV/ECS). L'allure de la courbe est presque la même que celle obtenue en absence d'inhibiteur avec un élargissement du palier de passivation qui apparaît dans le domaine anodique (-700 mV/ECS à -512 mV/ECS), tandis que, la branche cathodique ne présente aucun changement à comparer à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

La synergie de 300 ppm Y(III) + 250 ppm La (III) a un potentiel de corrosion presque égal à celui obtenu en absence d'inhibiteur (-857 mV/ECS). Dans la branche anodique, nous observons l'apparition d'un palier de passivation de -790 mV/ECS jusqu'à -500 mV/ECS, qui est dû à l'adsorption du film inhibiteur sur la surface de l'acier, au-delà de cette valeur la densité de courant augmente. Dans la branche cathodique aucun changement n'a été observé à comparer à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

En présence de la combinaison 600 ppm Y(III) + 250 ppm La (III), le potentiel de corrosion a une valeur de -759 mV/ECS. Un palier de passivation apparaît dans le domaine anodique allant de -670 mV/ECS jusqu'à -500 mV/ECS, tandis que, la branche cathodique ne présente aucun changement à comparer à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

Pour la synergie 600 ppm Y(III) + 500 ppm La (III) le potentiel de corrosion est plus électropositives -664 mV/ECS. Dans le domaine anodique, nous observons la disparition du palier de passivation obtenue pour les autres combinaisons. Dans la branche cathodique aucun changement n'a été observé à comparer à celle obtenue en absence d'inhibiteur.

Nous remarquons que la synergie de deux inhibiteurs a un effet anodique qui se traduit par la diminution des pentes anodiques et le déplacement du potentiel vers des valeurs plus électropositifs. Cela est dû probablement à la formation d'un film passif sous forme d'oxyde et d'hydroxyde par les deux inhibiteurs plus résistant à la corrosion.

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl 0,5 M en absence et en présence de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; de chlorure de lanthane $LaCl_3$ et de leurs différentes combinaisons sont présentés dans le [tableau IV.5](#).

Tableau IV.5. Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; du chlorure de lanthane $LaCl_3$ et de leurs différentes combinaisons

<i>C (ppm)</i>	<i>E_{corr}</i> (<i>mV/ECS</i>)	<i>I_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>R_p</i> (<i>Ohm.cm²</i>)	<i>E</i> (%)	<i>s</i>
0	-854	69,30	260,10	/	/
500 La(III)	-722	17,24	580,22	75,12	/
600 Y(III)	-780	32,51	261,57	53,08	/
300 Y(III)+250 La(III)	-751	15,22	569,21	78,03	0,53
300 Y(III)+500 La(III)	-857	20,45	320,54	70,49	0,40
600 Y(III)+250 La(III)	-759	14,52	589,33	79,04	0,55
600 Y(III)+500 La(III)	-664	10,29	710,19	85,15	0,78

A partir du tableau ci-dessus, nous observons que la densité de courant diminue en présence des différentes combinaisons d'inhibiteurs notamment pour la combinaison 600 ppm Y(III)+500 ppm La(III) ($10,29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) à laquelle correspond la valeur maximale de la résistance de polarisation de $710,19 \text{ Ohm.cm}^2$ et la meilleure efficacité inhibitrice (85,15 %). Le paramètre de synergie *s* obtenu pour toutes les synergies étudiées est inférieur à 1, selon Aramaki [1], on est en présence d'une adsorption compétitive où les deux inhibiteurs sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode.

IV. 3. 2. Diagrammes d'impédance

La figure IV.7 représente les diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes combinaisons.

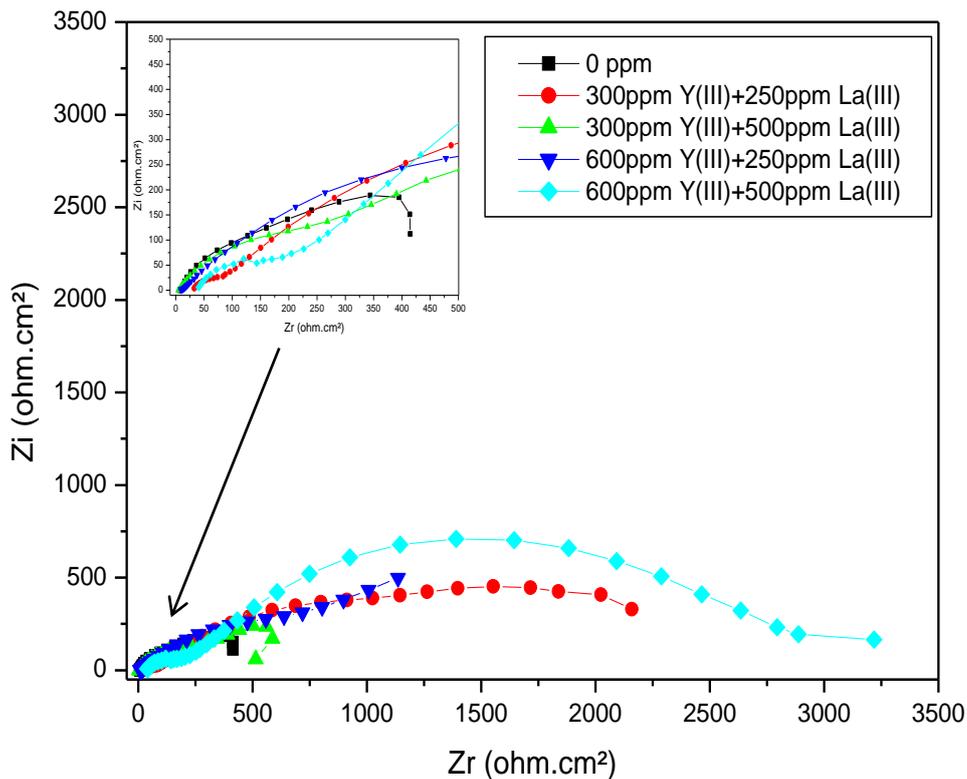


Figure IV.7. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5M en absence et en présence de différentes combinaisons

Nous observons qu'en présence des combinaisons 300 ppm Y(III) + 500 ppm La(III) et 600 ppm Y(III) + 250 ppm La(III) les diagrammes d'impédance présentent deux boucles capacitives, les premières boucles sont attribuées au transfert de charge, tandis que les deuxièmes boucles sont attribuées à l'adsorption du film inhibiteur sur la surface métallique.

Pour les deux synergies:

300ppmY(III) + 250ppm La(III) et 600ppmY(III)+500 ppm La(III), nous observons l'apparition d'une troisième boucle, cette dernière est attribuée au phénomène de diffusion. Les différents paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence des différentes synergies sont présentés sur le [tableau IV.6](#). Nous remarquons que la résistance de transfert R_t augmente en présence des différentes combinaisons notamment pour la synergie 600 ppm Y(III)+500 ppm La(III)

où elle atteint 795,2 Ohm.cm², à laquelle correspond la valeur minimale de la C_{dl} (0,11 μF/cm²) et la meilleure efficacité inhibitrice 66,47 %.

Tableau IV.6. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes de Nyquist de l'acier A37 dans NaCl à 0,5 M en absence et en présence de différentes synergies

<i>C(ppm)</i>	<i>R_t (Ohm.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>E (%)</i>
<i>0</i>	<i>266,6</i>	<i>2,41</i>	<i>/</i>
<i>300 Y(III)+250 La(III)</i>	<i>696,9</i>	<i>1,33</i>	<i>61,74</i>
<i>300 Y(III)+500 La(III)</i>	<i>436,1</i>	<i>0,28</i>	<i>36,30</i>
<i>600 Y(III)+250 La(III)</i>	<i>466,9</i>	<i>0,29</i>	<i>42,83</i>
<i>600 Y(III)+500 La(III)</i>	<i>795,2</i>	<i>0,11</i>	<i>66,47</i>

IV. 4. Etude de l'effet de synergie entre le nitrate d'yttrium

Y(NO₃)₃.6H₂O et l'iodure de potassium KI dans H₂SO₄ à 1M

IV. 4. 1. Courbes de polarisation

La [figure IV.8](#) représente les courbes de polarisation de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1M en absence et en présence du nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O; d'iodure de potassium KI; et de leurs synergies.

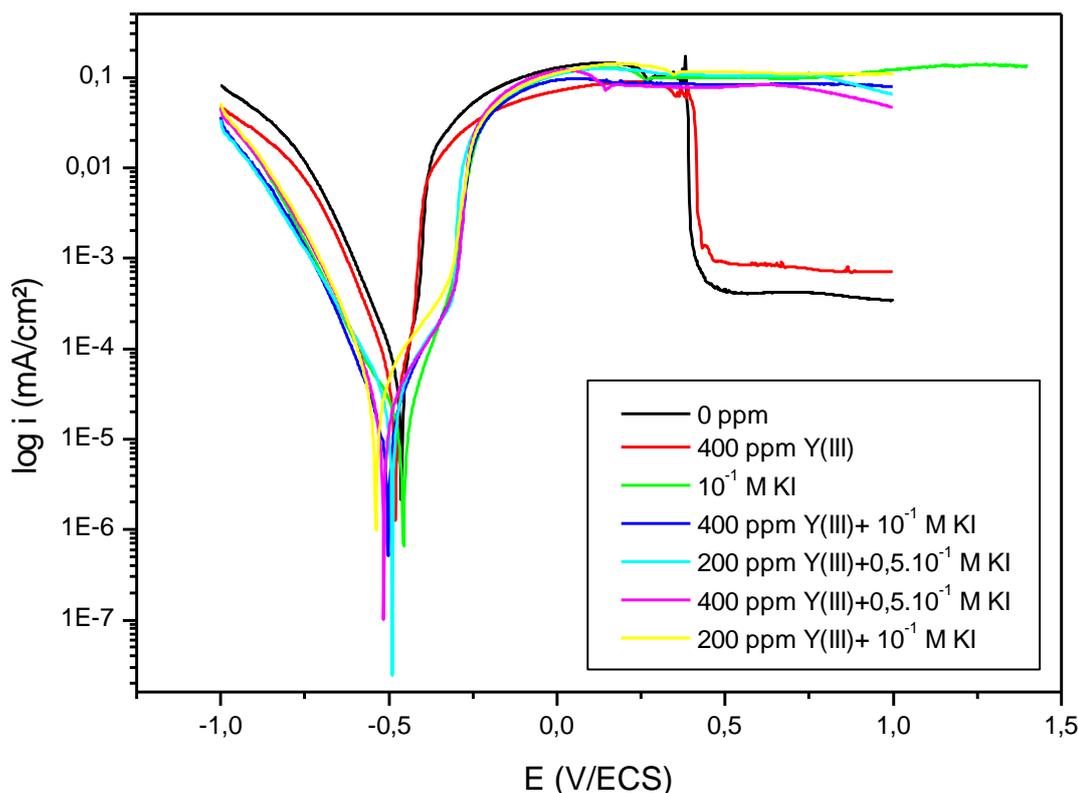


Figure IV.8. Courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, d'iodure de potassium KI et de leurs synergies.

Nous remarquons qu'en absence d'inhibiteur le potentiel de corrosion est de -463 mV/ECS. Dans le domaine cathodique, nous observons une diminution continue de la densité de courant de -1000 mV/ECS jusqu'à E_{corr} . Dans le domaine anodique, nous observons un domaine de passivation de -250 mV/ECS jusqu'à 270 mV/ECS, au-delà de cette valeur la densité de courant diminue, puis un autre domaine de repassivation à partir de $+500$ mV/ECS, ce dernier est dû à la formation d'un film passif formé par les produits de corrosion [6]. L'addition de 400 ppm de nitrate d'yttrium, ne perturbe pas l'allure de la courbe, mais diminue légèrement les branches anodique et cathodique, par rapport, à celles obtenues en absence d'inhibiteur, et en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives ($E_{corr} = -480$ mV/ECS).

En présence de KI à 10^{-1} M, le potentiel de corrosion est proche à celui obtenu en absence d'inhibiteur (-457 mV/ECS). Nous observons la diminution des deux densités de

courant cathodique et anodique avec l'apparition d'un domaine de passivation au-delà de -150 mV/ECS.

Les différentes synergies étudiées déplacent légèrement le potentiel de corrosion vers les valeurs électropositives et diminuent les densités de courant cathodique et anodique avec l'apparition d'un petit domaine de passivation de E_{corr} jusqu'à -350 mV/ECS, ce dernier peut être dû à la formation du film inhibiteur sur la surface de l'acier. Au-delà de -100 mV/ECS la densité de courant augmente brusquement à cause de la polarisation de l'électrode qui résulte de la détérioration du film inhibiteur formé [7] ensuite nous observons un autre domaine de passivation à partir de -100 mV/ECS.

Le [tableau IV.7](#) représente les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; d'iodure de potassium KI et de leurs différentes synergies.

Tableau IV.7. Facteurs de synergie, efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; d'iodure de potassium KI et de leurs différentes synergies.

<i>C</i>	<i>I_{corr}</i> ($\mu A/cm^2$)	<i>E_{corr}</i> (mV/ECS)	<i>R_p</i> ($Ohm.cm^2$)	<i>E_{icorr}</i> (%)	<i>s</i>
<i>Sans inhibiteur</i>	<i>63,40</i>	<i>-463</i>	<i>258,5</i>	<i>/</i>	<i>/</i>
<i>400 ppm Y(III)</i>	60,20	-480	488,1	47,04	/
<i>10⁻¹M KI</i>	<i>12,7</i>	<i>-457</i>	<i>618,8</i>	<i>58,22</i>	<i>/</i>
<i>400ppm Y(III)+10⁻¹M KI</i>	11,80	-503	<i>914,0</i>	<i>71,71</i>	<i>4,23</i>
<i>400ppm Y(III)+0,5.10⁻¹M KI</i>	23,30	-516	<i>781,6</i>	<i>66,92</i>	<i>3,50</i>
<i>200ppm Y(III)+0,5.10⁻¹M KI</i>	36,20	-490	<i>603,0</i>	<i>57,13</i>	<i>2,02</i>
<i>200ppm Y(III)+10⁻¹M KI</i>	31,52	-520	<i>587,5</i>	<i>56,00</i>	<i>2,33</i>

A partir du [tableau IV.7](#), nous observons que la résistance de polarisation augmente en présence des différentes combinaisons notamment pour 400ppm Y(III) + 10^{-1} M KI, où elle atteint *914 Ohm.cm²*, à laquelle correspond la meilleure efficacité inhibitrice (71,71 %) et la valeur maximale du paramètre de synergie s ($s= 4,23$).

Pour toutes les synergies étudiées, nous sommes en présence d'une adsorption coopérative ($s>1$). L'effet de synergie résulte de l'augmentation du recouvrement de la surface par une double interaction ionique entre les ions iodures et les cations Y(III).

IV. 4. 2. Diagrammes d'impédance électrochimique

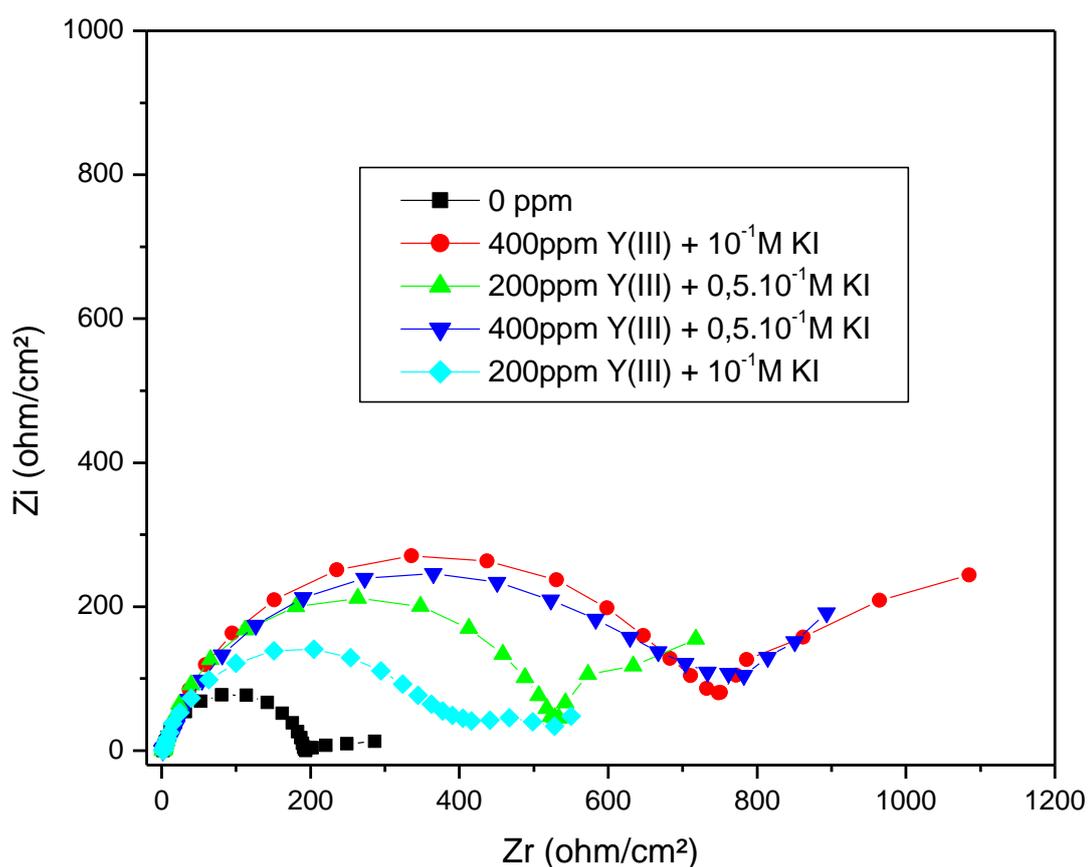


Figure IV.9. Diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O; d'iodure de potassium KI et de leurs synergies.

D'après la [figure IV.9](#) représentant les diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H₂SO₄ à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O ; d'iodure de potassium KI et de leurs synergies, nous observons pour toutes les diagrammes de Nyquist,

l'apparition d'une première boucle capacitive attribuée au transfert de charge et dont le diamètre augmente dans le sens :

sans inhibiteur ; 200ppm Y(III) + 10^{-1} M KI ; 200ppm Y(III) + $0,5 \cdot 10^{-1}$ M KI; 400ppm Y(III) + $0,5 \cdot 10^{-1}$ M KI et 400ppm Y(III) + 10^{-1} M KI. Ainsi que l'initiation d'une deuxième boucle attribuée à l'adsorption du film inhibiteur sur la surface de l'acier.

Les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; d'iodure de potassium KI et de leurs synergies sont présentés dans le [tableau IV.8](#).

Tableau IV.8. Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance de l'acier A37 dans H_2SO_4 à 1 M en absence et en présence du nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, d'iodure de potassium KI et de leurs synergies

C	R_t (Ohm.cm²)	C_{dl}(μF/cm²)	E (%)
0	188,67	132,40	/
400ppm Y(III)+10^{-1}M KI	599,00	63,70	68,50
200ppm Y(III)+$0,5 \cdot 10^{-1}$M KI	462,24	87,80	59,18
400ppm Y(III)+$0,5 \cdot 10^{-1}$M KI	534,37	121,50	64,69
200ppm Y(III)+10^{-1}M KI	302,98	98,95	37,72

D'après les résultats obtenus, nous observons que la C_{dl} diminue en présence des différentes synergies notamment pour 400ppm Y(III)+ 10^{-1} M KI. Cela confirme bien ce qu'a trouvé S.A. Umoren et al.[8], en doublant la concentration des ions iodures, la C_{dl} diminue de moitié. A la même synergie correspond la valeur maximale de la résistance de transfert(599 Ohm.cm²) et la meilleure efficacité inhibitrice (68,50 %), ce qui concorde bien avec les résultats obtenus par les courbes de polarisation.

Références bibliographiques

- [1] **K. Aramaki.** Cerium (III) chloride and sodium octylthiopropionate as an effective inhibitor mixture for zinc corrosion in 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, 2002, vol.44, pp.1361–1374.
- [2] **K. Aramaki.** Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium (III) chloride and sodium silicate. *Corrosion Science*, 2002, vol.44, pp. 871–886.
- [3] **M. Prabakarana, M. Venkateshb, S. Ramesha, V. Periasamy.** Corrosion inhibition behavior of propyl phosphonic acid–Zn²⁺ system for carbon steel in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2013, article in press.
- [4] **S. Ghareba, S. Omanovic.** Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of ‘green’ corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, pp. 2104–2113.
- [5] **L. Xianghong, ShuduanDeng , F. Hui , M. Guannan.** *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, pp. 2639–2651.
- [6] **U.M. Eduok, S.A. Umoren, A.P. Udoh.** Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, vol. 5, pp. 325–337.
- [7] **A. Khamis, M.M. Saleh, M.I. Awad.** Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 2013, vol. 66, pp. 343–349.
- [8] **S. A. Umoren, Y. Li, F. H. Wang.** Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H₂SO₄ investigated by electrochemical techniques. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, pp. 2422–2429.

Chapitre V :
Effet biocide des inhibiteurs
d'étude sur la bactérie
E. Coli K12

Introduction

Les micro-organismes sont présents partout, sur la surface du globe, dans les eaux, dans les sols et dans l'air.

Dans des conditions favorables de température, d'humidité et d'alimentation, ils prolifèrent et peuvent alors être responsables de la dégradation des matériaux qu'ils colonisent, les dégâts occasionnés par cette prolifération sont reconnaissables par différents signes apparents tels que l'envahissement visible des surfaces par des moisissures, des levures, des algues ou des bactéries [1]. D'autres indices tels que le changement de coloration, l'apparition de mauvaises odeurs ou encore la formation de fissures, sont aussi révélateurs de contaminations.

Plusieurs études se sont intéressées et ont mis en évidence la présence et l'importance des micro-organismes dans un grand nombre d'environnements industriels entre autres, les secteurs de l'agroalimentaire et de la santé qui sont particulièrement touchés par ce phénomène.

Le problème se pose par l'adhésion de ces micro-organismes sur les surfaces ainsi que leur transport par voie aérienne ou liquide à partir de ou vers ces surfaces.

Ainsi donc, les opérations de nettoyages, de désinfections ou tout simplement de prévention sont essentielles à condition que la détection de la contamination soit fiable.

Malgré les procédures de nettoyage et de désinfection systématique, l'industrie est constamment confrontée à la présence des microorganismes dans les différents circuits, dans les canalisations de rejet d'eau et dans les parois des équipements. Cette présence microbienne peut entraîner de sévères problèmes de santé publique lorsqu'ils induisent l'apparition d'espèces pathogènes.

Généralement, la lutte contre la contamination dans les environnements de production passe par la mise en place d'une série de mesures préventives notamment dans les zones sensibles où le confinement s'avère nécessaire : cependant l'aboutissement à un état de décontamination absolue est difficile à obtenir. Dès lors, les industriels doivent également s'efforcer de minimiser l'apport de contaminants via les équipements de production eux-mêmes, il s'agit par exemple de développer des systèmes de transfert des matières premières et des produits qui n'engendrent pas une contamination, de concevoir d'un point de vue

géométrique et physico-chimique des surfaces limitant ou induisant l'adhésion des micro-organismes [2].

La corrosion bactérienne touche plusieurs secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière, la distribution et les traitements des eaux, et aussi à plusieurs domaines de l'industrie nucléaire, tels que la gestion des déchets ainsi que les centrales électriques ou les unités des carburants. La biocorrosion est un résultat d'une interaction, qui est souvent synergique, entre la surface métallique, les cellules bactériennes et de leurs métabolites [3]. Ces bactéries sont généralement coexistées dans les biofilms naturels, formant des consortiums complexes sur des surfaces métalliques corrodées [4, 5]. Les inhibiteurs de corrosion qui possèdent un effet biocide sont d'une grande importance, car ils jouent un double rôle d'une part, ils protègent les métaux contre la corrosion et d'autre part réduisent les dommages biologiques des équipements et des lignes de services [6].

Plusieurs auteurs ont été intéressés par l'effet biocide des inhibiteurs de corrosion, N. Labjara et al. ont étudié l'effet inhibiteur de la corrosion et les propriétés antibactériennes de l'acide aminotris-(méthylène phosphonic), ils ont constaté que ce composé est un bon inhibiteur de l'acier au carbone dans le milieu HCl, et peut être utilisé comme un biocide des bactéries Gram positif et Gram négatif dans les milieux aqueux [7].

D. Choi et al. ont étudié l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone et l'effet biocide sur plusieurs types de bactéries, d'un mélange inhibiteur constitué de l'acide citrique, l'HEDP, Acrylate copolymère et l'isothiazolone. Ils ont constaté que ce mélange protège bien l'acier de la corrosion dans les circuits de refroidissement, ainsi, tous les microorganismes ont été inhibés par l'inhibiteur étudié avec une concentration inférieure à 78 ppm [8].

M. Lebrini et al. [9] ont aussi étudié l'effet inhibiteur de la corrosion et des bactéries par le Polyphosphate of Guanidine and Urea Copolymer (PGUC). Ils ont montré que cet inhibiteur agit bien contre la corrosion des aciers dans le milieu HCl, et il possède aussi des propriétés biocides contre les bactéries Gram positif et Gram négatif.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet biocide de plusieurs types d'inhibiteurs (minéraux et organiques) de corrosion de l'acier A37. Le type de bactérie étudié est *La Escherichia Coli K12 (E. Coli K12)*.

V. 1. Rappels bibliographiques

V.1. 1. Le model bactérien

V.1. 1. 1. Propriétés générales des Escherichia Coli

Le genre *Escherichia* appartient à la famille des *Enterobacteriaceae*. Les genres appartenant à cette famille, tels que *Salmonella* ou encore *Shigella*, sont des bacilles à Gram négatif, aéro-anaérobies facultatifs qui peuvent fermenter les nitrates et qui ne possèdent pas d'oxydase [10]. Le genre *Escherichia* regroupe cinq espèces : *E. blattae*, *E. Coli*, *E. fergusonii*, *E. hermannii* et *E.vulneris*. Chaque espèce d'*Escherichia* possède des caractéristiques biochimiques spécifiques, permettant de les différencier [11].

E.Coli a été décrite pour la première fois en 1885 dans des selles de nourrissons par l'Allemand Theodor Escherich. Son nom actuel a cependant été proposé en 1919 pour reclasser une espèce préalablement connue sous les noms de « *Bacterium coli commune* », de « *Bacillus coli* » ou de « *Bacterium coli* » [11]. C'est un microorganisme commun de la microflore commensale intestinale de l'Homme et des animaux à sang chaud (mammifères et oiseaux) [12]. *E. Coli* colonise le tractus gastro-intestinal de l'Homme dès les premières heures de la naissance et persiste dans le côlon pratiquement toute la vie. Ce microorganisme représente près de 80% de la microflore commensale anaérobie facultative de ce segment du tube digestif [13] et assure, avec les autres composants de la microflore, une barrière de protection de la muqueuse.

- **Utilisation d'*Escherichia Coli* K12 au laboratoire**

La bactérie *E. Coli* K12 est devenue indispensable aux laboratoires. Elle est très facile à transformer en lui ajoutant des morceaux d'ADN que l'on souhaite cloner. Elle permet aussi d'exprimer des protéines en grandes quantités. Mais en plus d'être un outil, *E. Coli* K12 est aussi l'objet d'études qui permettent de mieux comprendre le fonctionnement des bactéries en général.

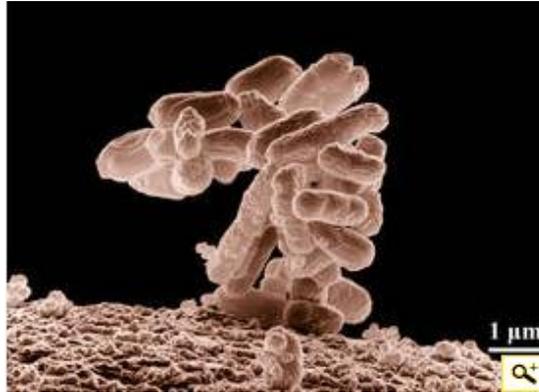


Figure V.1. La bactérie *E. ColiK12*

V.1. 1. 2. Organisation générale

Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes dont la taille varie entre 0,5 et 10 μm . Elles présentent des formes variées : coques (diplocoques, amas, chaînettes), bacilles (droits, incurvés, spiralés).

L'eau est la principale composante d'une cellule et représente 80 à 90% du poids de la bactérie. La composition globale en macromolécules varie d'une espèce à l'autre. On trouve en moyenne : 55% de protéines, 9,1% de lipides, 3,4% de lipopolysaccharides, 2,5% de peptidoglycane, 20,5% d'ARN, et 3% d'ADN (pourcentages sur poids sec total de cellules d'*E. Coli*) [14]. A ces éléments s'ajoutent le soufre ainsi que d'autres ions tels que: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ présents en faibles quantités.

L'intérieur d'une cellule bactérienne est constitué de structures dispersées dans le cytoplasme. Ce dernier est un hydrogel colloïdal comprenant une phase dispersante composée de protéines et de sels minéraux et une phase dispersée dans laquelle se trouvent des ribosomes et diverses inclusions. On y trouve également le chromosome bactérien, support de l'information génétique qui est aussi en contact avec la membrane plasmique au niveau de replis membranaires appelés mésosomes. La Figure V. 2 propose un schéma détaillé d'une cellule bactérienne [14].

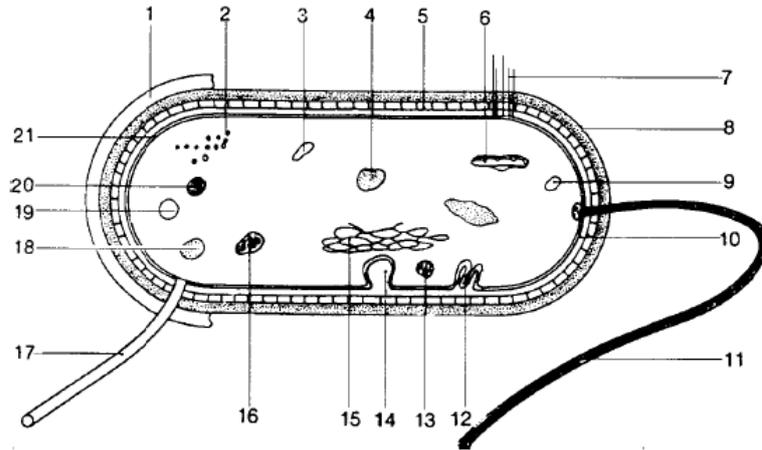


Figure V.2. Schéma d'une bactérie Gram-négatif. Les numéros correspondent respectivement à : 1. Capsule, 2. Ribosomes, 3. Vacuole à gaz, 4. Glycogène, 5. Mucopéptide, 6. Plasmide, 7. Pili, 8. Membrane externe, 9. Lipides, 10. Granule basal, 11. Flagelle, 12. Chromatophore, 13. Carboxysome, 14. Mésosome, 15. Matériel nucléaire, 16. Carbonate de calcium, 17. Pili sexuel, 18. Soufre, 19. Polyphosphate, 20. poly-β-hydroxybutyrate, 21. Membrane cytoplasmique

Les bactéries possèdent une enveloppe externe rigide que l'on appelle paroi. La paroi joue un double rôle : elle confère à la bactérie sa forme et assure le maintien de l'intégrité des cellules face à la forte pression osmotique intracellulaire. Contrairement aux bactéries à Gram-positif, les bactéries à Gram-négatif, telles que *E. Coli*, possèdent une membrane externe en plus du peptidoglycane (Figure V. 3). Il s'agit d'une bicouche asymétrique hydrophobe, liée au peptidoglycane grâce à la lipoprotéine de Braun. Elle est constituée de grandes molécules complexes telles que les phospholipides, les protéines (porines), les lipopolysaccharides (LPS) contenant des lipides et des glucides. Les LPS se composent de trois parties : 1) le lipide A (contenant des acides gras, des phosphates ou pyrophosphates), 2) le polysaccharide central (contenant des sucres et des phosphates), 3) la chaîne latérale O.

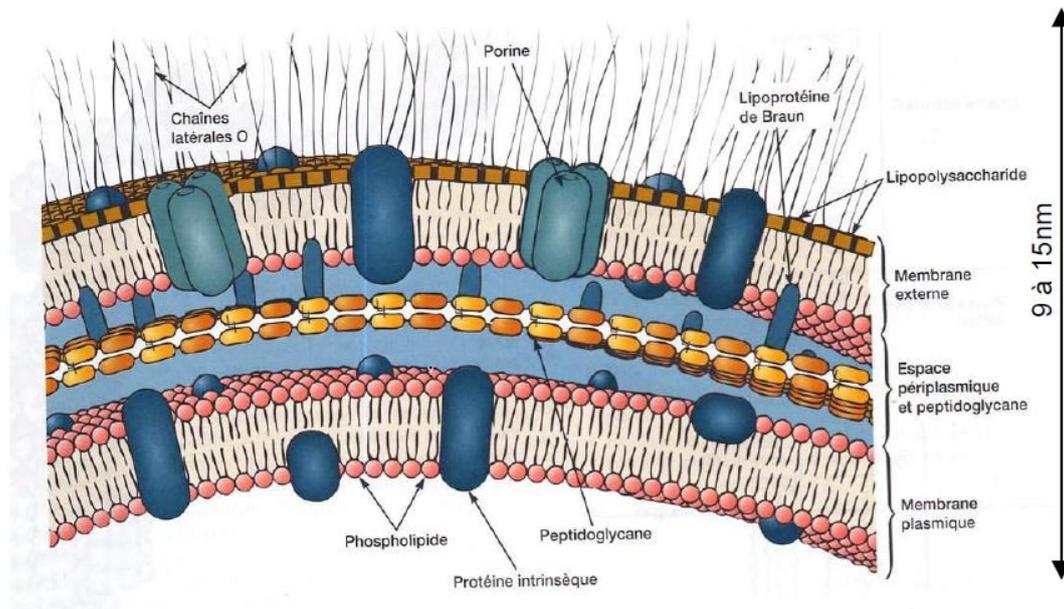


Figure V. 3. Coupe de l'enveloppe d'une bactérie Gram-négatif [15]

Le Tableau V. 1 propose un récapitulatif des principaux constituants d'une cellule Gram-négatif, leur composition, ainsi que les fonctions qui leur sont associés.

Tableau V. 1. Composition chimique et fonctions des principaux constituants d'une cellule bactérienne Gram-négatif. Abréviations : Ø = diamètre, L = longueur [15, 16]

Constituants de la cellule bactérienne	Composition chimique	Fonctions
Les composés de surface		
Les flagelles	- protéine (flagelline) (Ø 10-20nm, L 15-20 µm)	mobilité bactérienne
Les pilis (ou fimbriae) sexuels et communs	- protéine polymérisée (piline) (L 10 µm ou plus)	- adhésion - conjugaison bactérienne - récepteurs de bactériophages
La capsule	- polysides contenant 99% d'eau	- adhésion des bactéries - pouvoir pathogène - constitution d'antigènes protecteurs - protection contre la dessiccation
Les couches S	- Protéines ou glycoprotéines	- adhésion - protection contre les bactériophages
Les enveloppes bactériennes		
La membrane externe	- bicouche lipidique hydrophobe	- permet le passage de petites molécules

	<ul style="list-style-type: none"> - lipopolysaccharides (lipide hydrophobe, centre polysaccharidique, chaîne polysaccharidique spécifique) - protéines (structurales ou non, porines, fibrines) - lipoprotéines de Braun (polypeptides de 58 acides aminés portant à leur extrémité N-terminale des constituants lipidiques) 	<p>hydrophiles (glucose, saccharose, acides aminés)</p> <ul style="list-style-type: none"> - perméabilité aux nutriments, antibiotiques - rôle dans les propriétés antigéniques - régulation du fer - les lipoprotéines de Braun relient la membrane externe au peptidoglycane et participe à la cohésion structurale des enveloppes
L'espace périplasmique	<ul style="list-style-type: none"> - eau - protéines 	<ul style="list-style-type: none"> - participe à la cohésion de la paroi - séquestration et mobilisation des enzymes de dégradation (phosphatases, ribonucléases, b-lactamases) - dégradation de substrats complexes, inactivation de produits toxiques - cibles de nombreux antibiotiques
Le peptidoglycane	<ul style="list-style-type: none"> - polysaccharide d'unités répétitives d'acide N-acétylmuramique et de N-acétylglucosamine à chaînes courtes pentapeptidiques 	<ul style="list-style-type: none"> - assure la survie et l'intégrité de la cellule
La membrane cytoplasmique	<ul style="list-style-type: none"> - 2 feuillets de phospholipides (30 à 40%) - protéines transmembranaires ou exposées (60 à 70%) 	<ul style="list-style-type: none"> - respiration (grâce aux enzymes respiratoires) - barrière perméable empêchant le mouvement passif des solutés polaires à travers la membrane - transport des nutriments et des produits
Les structures internes		
Appareil nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> - ADN (80%) - ARN (10%) - protéines (10%) 	<ul style="list-style-type: none"> - siège de l'information génétique - perdre ou acquérir de nouveaux gènes
Les plasmides	<ul style="list-style-type: none"> - éléments d'ADN de petite taille 	<ul style="list-style-type: none"> - résistance aux antibiotiques, antiseptiques - responsable de la virulence
Les ribosomes	<ul style="list-style-type: none"> - 90% de l'ARN de la cellule - protéines 	<ul style="list-style-type: none"> - synthèse de protéines (enzymes incluses)

Les granulations de réserve	- glycogène, lipides, polyphosphates, soufre	- réserves énergétiques
Les vacuoles à gaz	- parois constituées de molécules protéiques organisées en feuillets	- flottage bactérien ou maintien des cellules Dans des zones stratifiées où les conditions de culture sont favorables

Parmi les polysaccharides de surface, on peut distinguer la capsule et le « slime ». La capsule correspond à une structure bien organisée contrairement au slime qui fait référence à des constituants polysaccharidiques plus ou moins libérés dans le milieu. Ces derniers ne constituent pas une véritable entité morphologique n'ont pas été répertoriés parmi les composés de surface.

Il existe également des enzymes exo et endo cellulaires, fabriquées par les bactéries, qui vont permettre la dégradation des macromolécules et leur transformation en molécules plus simples.

V.1. 1. 3. La croissance bactérienne

a) Définition

Un cycle cellulaire bactérien se décompose en trois étapes qui sont : l'initiation, la réplication de l'ADN chromosomique et la division cellulaire. La bactérie se multiplie par fission binaire : elle grandit puis se divise en deux cellules filles.

La croissance bactérienne peut être définie comme l'accroissement ordonné de tous les composants de la bactérie. Elle aboutit à l'augmentation du nombre de cellules.

b) Besoins nutritionnels

Les bactéries doivent trouver dans leur environnement les substances nécessaires à leur énergie et à leurs synthèses cellulaires. Parmi elles, on peut citer les sources de carbone, d'azote, de soufre et de phosphore. D'autres éléments tels que: le sodium, le potassium, le magnésium jouent également un rôle dans le métabolisme bactérien. Le fer, le calcium, le manganèse, le nickel et les vitamines, participent, quant à eux, aux réactions enzymatiques ainsi qu'à l'équilibre physico-chimique de la cellule.

Outre ces besoins nutritionnels, d'autres facteurs tels que le pH de la suspension, la concentration en dioxygène dissout et la température ont également leur importance.

c) Moyens d'étude de la croissance

Plusieurs méthodes expérimentales permettent de suivre l'évolution de la population de micro organismes et reposent sur deux grands types de mesures :

- *Le dénombrement direct des bactéries*

Les bactéries sont considérées comme des particules que l'on dénombre à l'état frais ou après marquage par des fluorochromes parmi lesquels l'Iodure de Propidium ou l'acridine orange.

- *Le dénombrement indirect des bactéries*

Le principe consiste à évaluer les variations de la densité bactérienne par le dosage de composés tels que l'ATP, le glucose, le CO₂ dont la synthèse est due au métabolisme bactérien ou bien par la mesure des variations d'une grandeur physique du milieu. La mesure de la turbidité est la méthode la plus communément employée car c'est la plus simple à mettre en œuvre. Les techniques mesurant les variations de la masse cellulaire, en déterminant le poids sec des microorganismes, nécessitent une grande quantité de cellules et une mise en œuvre longue (centrifugations, lavages, filtrations) ce qui les rend imprécises.

d) Courbe de croissance

- *Schéma général et description*

Le schéma de la croissance d'une population bactérienne en milieu non renouvelé a été établi par Buchanan (1918) [17] (Figure V. 4).

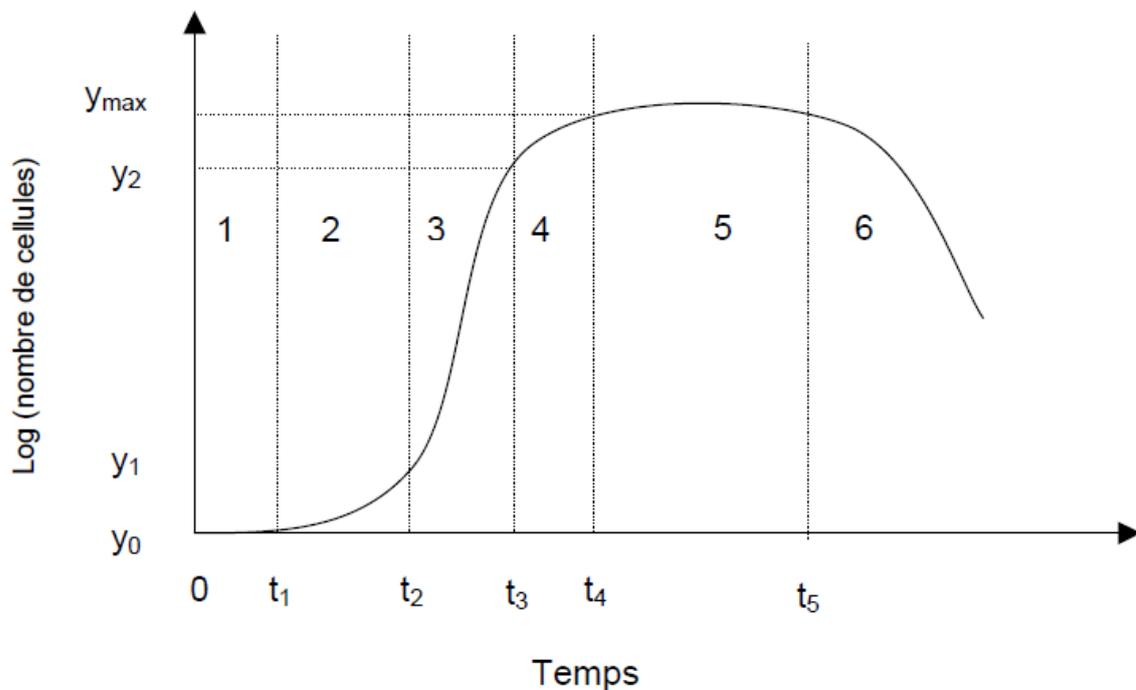


Figure V. 4. Courbe de croissance bactérienne en milieu liquide, dans un système en batch. Les six phases de croissance sont indiquées par des numéros (voir texte pour leur correspondance)[17]

La cinétique de croissance d'une population microbienne est souvent représentée en coordonnées semi-logarithmiques et se décompose en six phases distinctes :

- *La phase de latence (n° 1, Figure V. 4)*

La phase de latence est une phase de transition consécutive à un changement d'environnement d'une population bactérienne (telle que l'inoculation de ces microorganismes dans un bouillon stérile). La bactérie synthétise les enzymes aptes à métaboliser les nutriments. Les cofacteurs essentiels, et les ribosomes doivent également être synthétisés avant que la croissance puisse débuter. Cette dernière dépend de l'espèce bactérienne, de la quantité d'inoculum introduit dans le milieu, de l'âge des microorganismes et de la composition du milieu. La multiplication bactérienne, au cours de cette phase, est nulle. L'inoculum étant composé de cellules de différents états (vivantes, mortes,...), elles ne sortent pas toutes de la phase de latence simultanément.

- *La phase d'accélération (n° 2, Figure V. 4)*

Elle se caractérise par une augmentation de plus en plus rapide de la biomasse. Le taux de croissance devient supérieur à zéro et il augmente progressivement.

- *La phase exponentielle (n° 3, Figure V. 4)*

C'est une phase au cours de laquelle les microorganismes se développent et se divisent à la vitesse maximale possible compte tenu de leur potentiel énergétique, et des conditions de culture. La population est presque uniforme en termes de propriétés chimiques et physiologiques.

- **Calcul du taux de croissance :**

En phase exponentielle, le nombre de bactéries double à intervalle de temps régulier.

Au temps t , il y a donc :

$$N_t = N_0 \cdot 2^n \text{bactéries}$$

Avec :

N_0 : le nombre initial de bactéries.

N_t : le nombre de bactéries au temps t .

n : le nombre de divisions cellulaires.

Soit :

$$n = \frac{\text{Log}N_t - \text{Log}N_0}{\text{Log}2} \quad (\text{éq. V. 1})$$

Le taux de croissance, μ , est le nombre de division par unité de temps. Il s'exprime de la façon suivante :

$$\mu = \frac{n}{t - t_0} \quad (\text{éq. V. 2})$$

Le temps de génération, T_g correspondant au temps de doublement de la population, est donné par :

$$T_g = \frac{1}{\mu} \quad (\text{éq. V. 3})$$

- *La phase de décélération (n° 4, Figure V. 4)*

Elle se caractérise par une régression de la vitesse de croissance.

- *La phase stationnaire (n° 5, Figure V. 4)*

Au cours de la croissance, les nutriments, le dioxygène sont de moins en moins accessibles aux cellules. De plus, il se produit un enrichissement du milieu de culture en sous-produits du métabolisme qui peuvent être toxiques. Ces différents facteurs favorisent l'entrée des bactéries dans la phase stationnaire. Elle est considérée comme la période au cours de laquelle une population bactérienne atteint son niveau maximal et s'y maintient.

Le nombre total de microorganismes viables reste constant. Ceci peut résulter soit d'un équilibre entre la division et la mort cellulaire ou bien la population peut cesser de se diviser et rester métaboliquement active.

- *La phase de déclin ou phase de mortalité (n° 6, Figure V. 4)*

Toutes les ressources nutritives sont épuisées, les métabolites toxiques se sont accumulés. Il se produit une diminution d'organismes viables et une lyse cellulaire sous l'action d'enzymes libérées par les bactéries. La mort d'une population microbienne suit habituellement une fonction logarithmique.

V. 2. Protocole expérimental

V. 2. 1. Souche et pré-culture :

La souche bactérienne utilisée est la bactérie *E.Coli K12* fourni par le Laboratoire Polymères, Biopolymères, Membranes (PBM) UMR CNRS 6522 de l'Université de Rouen France.

V. 2. 2. Activation de la souche bactérienne :

Avant d'entamer le travail pratique, il est nécessaire de procéder à l'activation de la bactérie selon le mode opératoire ci- dessous :

- Le milieu de culture de la souche bactérienne *E.Coli K12* est dénommé P. C. A. (plate Count Agar). Sa composition est présentée en annexe 1. La préparation du P. C. A. suit les étapes suivantes :

- Mettre 23.5 g de la poudre P.C.A dans 1L d'eau distillée stérilisée.
- Chauffer sous agitation fréquente de manière à dissoudre complètement la poudre.
- Laisser bouillir 01 minute.
- Passer à l'autoclave à 121°C pendant 15 mn.
- Couler le PCA dans les boites de pétri et laisser refroidir 30mn (solidification du milieu).

- Mettre dans un tube à urine 20 ml d'eau physiologique, ajouter quelque colonie de la souche bactérienne *E.Coli K12*. A l'aide d'une pipette pasteur prendre quelques gouttes de la solution (colonie + eau physiologique) et les mettre dans les boites de Pétri préalablement coulées de P.C.A.
- Passer à l'incubation dans une étuve bactériologique de marque MEMERT, à 37°C pendant 48 heures. L'état d'activation de la bactérie est confirmé par la colonisation des boites de Pétri à l'issue des 48 heures de la phase d'incubation ci-dessus décrite et tel que le démontre la photo (figure V.5).



Figure V. 5. *E. Coli K 12*
nutritive P.C.A
V. 2. 3. Mesure de la

cultivée sur gélose
densité optique :

La mesure de la densité optique a été réalisée comme suit :

a) Préparation du milieu de culture Muller Hinton Broth (M.H.B.) :

La Composition du M.H.B. est présentée en annexe 2.

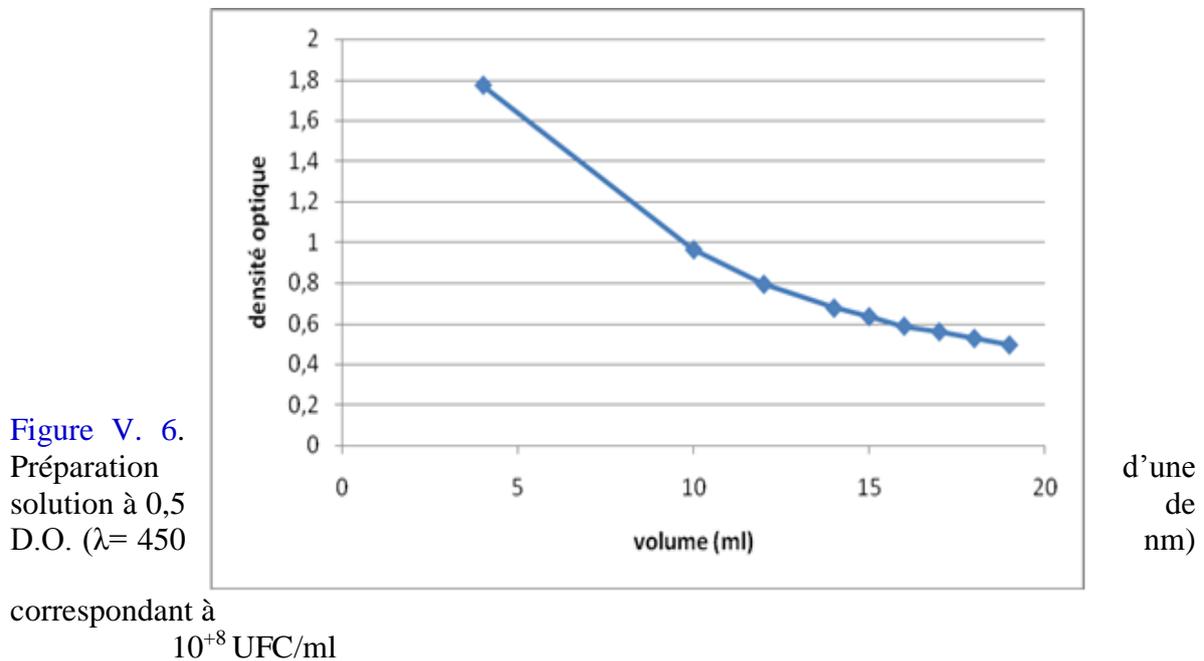
La préparation du M.H.B. suit les étapes suivantes :

- Prendre 21g de M.H.B, et ajouter un litre d'eau distillée stérilisée.
- Autoclaver à 121 °C pendant 10 mn.
- Ajouter quelques colonies de *E.Coli K12* dans un tube à urine contenant 20 ml de M.H.B.
- Placer le tube à urine dans l'étuve à 37°C pendant 18 heures avec agitation continue assurée par un agitateur basculant de marque IKAKS 130 CONTROL.
- Après l'incubation, prendre deux tubes Falcon dans lesquels est versé le contenu du tube à urine.
- Passer à la centrifugation, dans une centrifugeuse de marque NF 200 BENCH-TOP Centrifuge, pendant 10 minutes à une vitesse de 4500 rpm (rotation par minute) afin d'obtenir un culot.

b) Préparation de la solution mère à 0,5 de densité optique (D.O.) :

- Récupérer les culots et jeter le surnageant.
- Rajouter 1 ml d'eau distillée stérilisée puis vortexer à l'aide d'un Vortex de Marque GRANT-BIO PV1.

-L'utilisation d'un spectrophotomètre de marque Jenway 6405UV/VIS à une longueur d'onde de 450 nm, permet de mesurer la densité optique de la solution mère que l'on dilue jusqu'à l'obtention d'une solution à 0,5 de densité optique (D.O.) qui correspond à 10^{+8} CFU/ml.



D'après la courbe d'étalonnage exprimant la correspondance entre le nombre de germes exprimé en UFC/ml et la densité optique (DO), établie dans des travaux antérieurs [18], nous avons pu déterminer le nombre de bactérie correspondant à 0,5 de D.O qui est égale 10^{+8} UFC/ml.

Dans la figure V. 6 , en partant d'une D. O. de 1.771 correspondant à un volume de 4 ml d'eau distillée stérilisée , par addition de petite quantité d'eau distillée stérilisée , nous avons obtenu une solution à 0.5 de DO ,ce qui correspond à un volume de 19ml.

La densité optique de 0,5 correspond à la phase exponentielle, au cours de laquelle les micro-organismes se développent et se divisent à la vitesse maximale possible étant donné leur potentiel génétique, la nature du milieu et les conditions de culture.

V. 2. 4. Protocole expérimental de l'étude de l'effet biocide des inhibiteurs de corrosion:

- Tout d'abord nous avons préparé des solutions de NaCl à 0,5 M en absence et en présence de chaque inhibiteur avec sa concentration optimale : nitrate d'yttrium à 600 ppm, nitrate de cérium à 100 ppm , chlorure de lanthane à 500 ppm ,HEDP à 20 ppm et le miel naturel à

1000 ppm , puis nous avons autoclavé les sept solutions préparées et puis nous avons suivi les étapes suivantes(Figure V.7) :

- La mise de 15 ml de chaque solution préparée et stérilisée dans des tubes à urines stériles.
- Le versement de 100 µl de la solution mère de la bactérie préparée à 0,5 D.O. dans chaque solution d'inhibiteur préparée.
- Incorporation de 20 µl de la solution contaminée par les *E.Coli K12* dans les boîtes de Pétri contenant du P. C. A. à différents temps de contact.
- Incubation des échantillons pendant 24 heures à 37°C.
- Dénombrement des colonies (UFC).

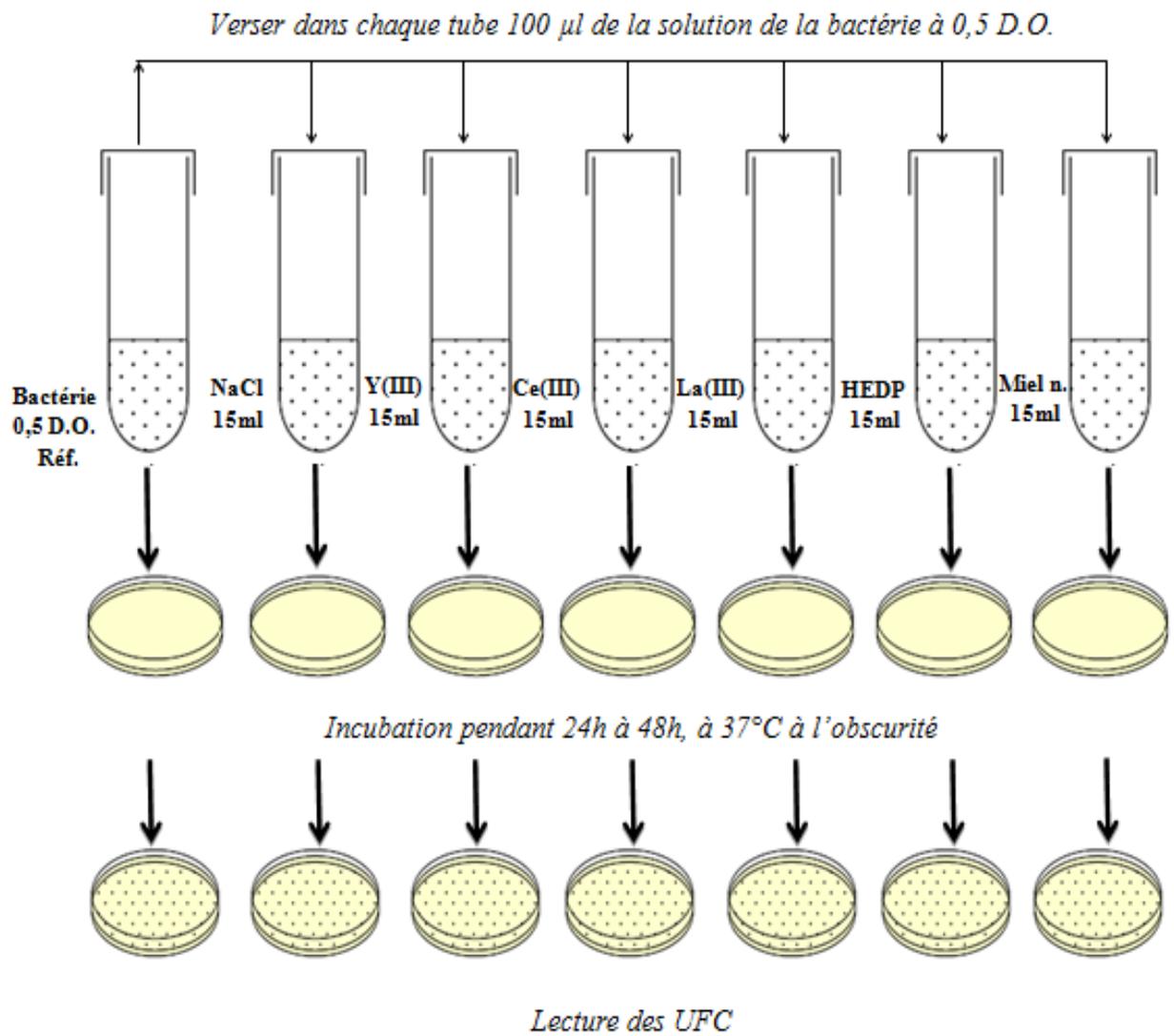


Figure V.7. Protocole expérimental pour l'étude de l'effet biocide des inhibiteurs

V. 3. Résultats et discussion

V. 3. 1. Dénombrement des colonies de bactéries *E.Coli K12* au temps initial

Le [tableau V.2](#) représente le nombre de bactéries/ml de trois essais avec leur moyenne au temps initial.

Tableau V.2 : Dénombrement des colonies de *E.Coli K12* au temps initial

Solutions	Nombre de bactéries /ml (1 ^{er} essai)	Nombre de bactéries /ml (2 ^{ème} essai)	Nombre de bactéries /ml (3 ^{ème} essai)	Moyenne
La référence (bactéries seules)	450	500	450	466
0,5 M NaCl sans inhibiteur	500	500	500	500
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	700	650	700	683
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	650	650	650	650
0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	650	650	600	633
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	450	450	450
0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel	500	450	500	483

La [figure V. 8](#), tracé d'après le [tableau V.2](#), montre le nombre moyen de bactérie *E.Coli K12* /ml au temps de contact initial, nous observons qu'en présence des synergies des chlorures avec les inhibiteurs à base de terres rares : 0,5M NaCl + 600 ppmY(III), 0,5 M NaCl + 100 ppm Ce(III) et 0,5 M NaCl + 500 ppm La(III), l'augmentation du nombre de bactérie est de 27 %, 23 % et 21 % respectivement par rapport au nombre obtenu sous l'effet des chlorures seuls (0,5 M NaCl).

Les synergies des chlorures avec les inhibiteurs organiques à savoir : 0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP et 0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel, à comparer à l'effet des chlorures seuls (NaCl 0,5 M), donnent une faible diminution du nombre de bactérie de 10 % pour la première synergie et 3 % pour la deuxième synergie.

Ce qui nous permet de déduire que la présence des inhibiteurs à base de terres rares sert de nutriments, contrairement aux inhibiteurs organiques qui ont un effet biocide.

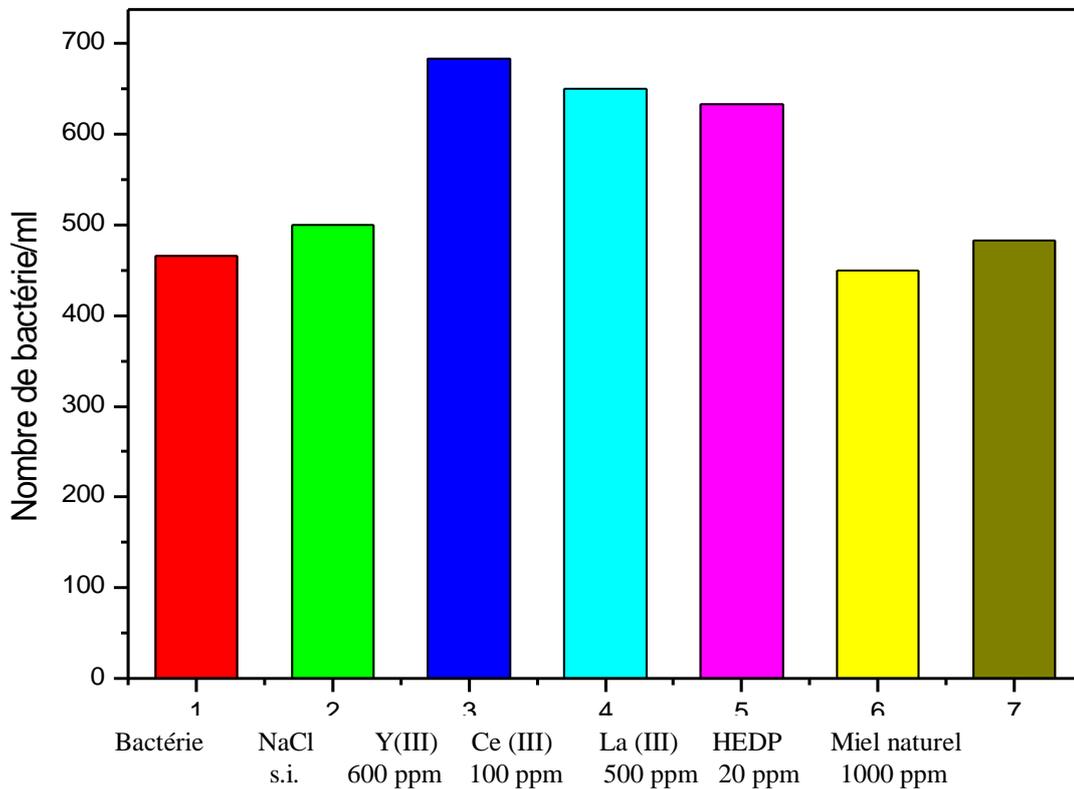


Figure V.8. Nombre moyen de bactéries *E.Coli K12* au temps initial

V. 3. 2. Dénombrement des *E.Coli K12* après des temps de contact courts

Après les résultats obtenus au temps initial de la bactérie avec les différentes solutions d'inhibiteurs, nous avons procédé à des temps de contact courts afin d'étudier le comportement de la bactérie *E. Coli K12* vis-à-vis des molécules de chaque inhibiteur au premier contact. Pour cela nous avons effectué deux essais pour les temps de contact suivant : 30 s, 60 s, 90 s et 300 s. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux V.3 et V.4.

Tableau V.3. Dénombrement des *E.Coli K12* aux temps de contact courts (Premier essai)

Solutions	Nombre de bactéries/ml			
	30 s	60 s	90 s	300s
La référence (bactéries seules)	500	470	450	435
0,5 M NaCl	470	510	450	430
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	700	650	610	600
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	750	755	740	732

0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	670	650	630	600
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	430	430	400
0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel	450	400	350	350

Tableau V.4. Dénombrement des *E. Coli K12* aux temps de contact courts (Deuxième essai)

<i>Solutions</i>	<i>Nombre de bactéries/ml</i>			
	<i>30 s</i>	<i>60 s</i>	<i>90 s</i>	<i>300 s</i>
La référence (bactéries seules)	500	450	450	400
0,5 M NaCl	500	510	450	400
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	700	650	600	600
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	750	750	740	750
0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	670	650	650	600
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	450	430	400
0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel	450	400	350	350

Le tableau V.5 représente la moyenne du nombre de bactéries *E. Coli K12* à des temps de contact courts ($t < 300s$).

Tableau V.5. Nombre moyen des *E. Coli K12* à des temps de contact courts ($t < 300 s$)

<i>Solutions</i>	<i>Nombre moyen de bactéries/ml</i>				
	<i>0 s</i>	<i>30 s</i>	<i>60 s</i>	<i>90 s</i>	<i>300 s</i>
Référence (bactéries seules)	466	500	460	450	417,5
0,5 M NaCl	500	485	510	450	415
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	683	700	650	605	600
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	650	750	753	740	741
0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	633	670	650	640	600
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	450	440	430	400
0,5 M NaCl + 1000 ppm Miel Naturel	483	450	400	350	350

Pour des temps de contact courts ($< 300s$) et en comparant les résultats obtenus (tableau V.3, V.4 et V5) par les différentes synergies étudiées avec ceux des chlorures seuls, nous remarquons qu'après un temps de contact de 30s, nous avons une augmentation du

nombres de bactéries de 31, 35 et 28 % respectivement pour les synergies entre les chlorures et les inhibiteurs à base de terres rares suivantes:

0,5M NaCl + 600 ppm Y(III), 0,5M NaCl + 100 ppm Ce(III) et 0,5 M NaCl + 500 ppm La (III).

Après un temps de contact de 60s, nous constatons une diminution du nombre de *E.Coli K12* de 22, 32 et 22% pour les trois synergies suscitées respectivement, au-delà de ce temps nous avons une augmentation progressive du nombre de bactéries pour les trois synergies.

Mais pour les synergies des chlorures avec les inhibiteurs organiques :

0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP et 0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel, après un temps de contact ($t=30s$) nous constatons la même diminution du nombre de bactérie (7%), tandis qu'à 60s, nous avons une augmentation de 16% pour la première synergie et 28% pour la deuxième synergie, à des temps de contact supérieurs à 60s, nous avons une diminution du nombre de *E.Coli K12*, avec les deux synergies.

En comparant l'effet des chlorures seuls avec la référence (bactéries seules), nous observons des fluctuations négligeables pour les différents temps de contact étudiés, avec un maximum de 10% au temps de contact de 60s.

D'après la [figure V.9](#) , représentant le nombre moyen de bactérie *E.Coli K12* /ml en fonction des temps de contact courts (<300 s) d'après le [tableau V.5](#), nous observons pour la synergie (0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)), une augmentation de 2% du nombre de bactéries après 30s de temps de contact , tandis qu'aux temps de contact de 60s, 90s et 300s , nous obtenons les diminutions respectives de 5%, 11% et 12% , ce qui permet de conclure que l'yttrium a un effet biocide .

Pour la synergie 0,5 M NaCl + 100 ppm Ce(III), nous constatons presque la même augmentation (12%) aux différents temps de contact étudiés, permettant de déduire un effet biocide du cérium sur la bactérie *E.Coli K12*.

Pour la synergie (0,5 M NaCl + 500 ppm La(III)), nous remarquons des augmentations de 6%, 3% et 1% respectivement pour les temps de contact de 30, 60 et 90s, tandis qu'à 300s, nous avons une diminution de 5%, IL est à souligner que l'effet biocide du lanthane nécessite des temps de contact très longs (> 300s).

L'étude de l'effet biocide des synergies des terres rares avec les chlorures révèle ce qui suit :

-La pénétration de la molécule des terres rares étudiés, à travers la membrane cytoplasmique dépend de leurs masses atomiques qui sont de 88,90 ; 138,90 et 140,12 respectivement pour Y(III) ; La(III) et Ce (III).

-Des temps de contact courts ne permettent pas à la molécule des terres rares de diffuser à travers la membrane cytoplasmique et d'atteindre le noyau de la bactérie afin de l'inhiber.

Pour les synergies des chlorures avec les inhibiteurs organiques nous remarquons ce qui suit :

- Une diminution du nombre de bactéries de 2% ,4% et 11% respectivement pour les temps de contact de 60,90 et 300s, tandis qu'à 30s, il n'y a aucun changement et cela pour la synergie (0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP). Ce qui nous permet de conclure que le HEDP a un effet biocide.

- Une diminution du nombre de bactéries de 7%,17%,28% et 28% respectivement pour les temps de contact 30s, 60s, 90s, et 300s est obtenue par la synergie (0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel).Ce qui nous permet de conclure que le miel a un effet biocide.

En étudiant l'effet biocide des chlorures seuls en fonction du temps de contact, nous remarquons une diminution de 10% et 17% respectivement au temps de contact de 90s et 300s, tandis que pour les temps de contact inférieurs à 90s, nous avons des fluctuations négligeables du nombre de bactéries. Ce qui nous permet de conclure que des temps de contact courts (< 300s) ne permettent pas aux chlorures d'atteindre le noyau de la bactérie et de l'inactiver complètement.

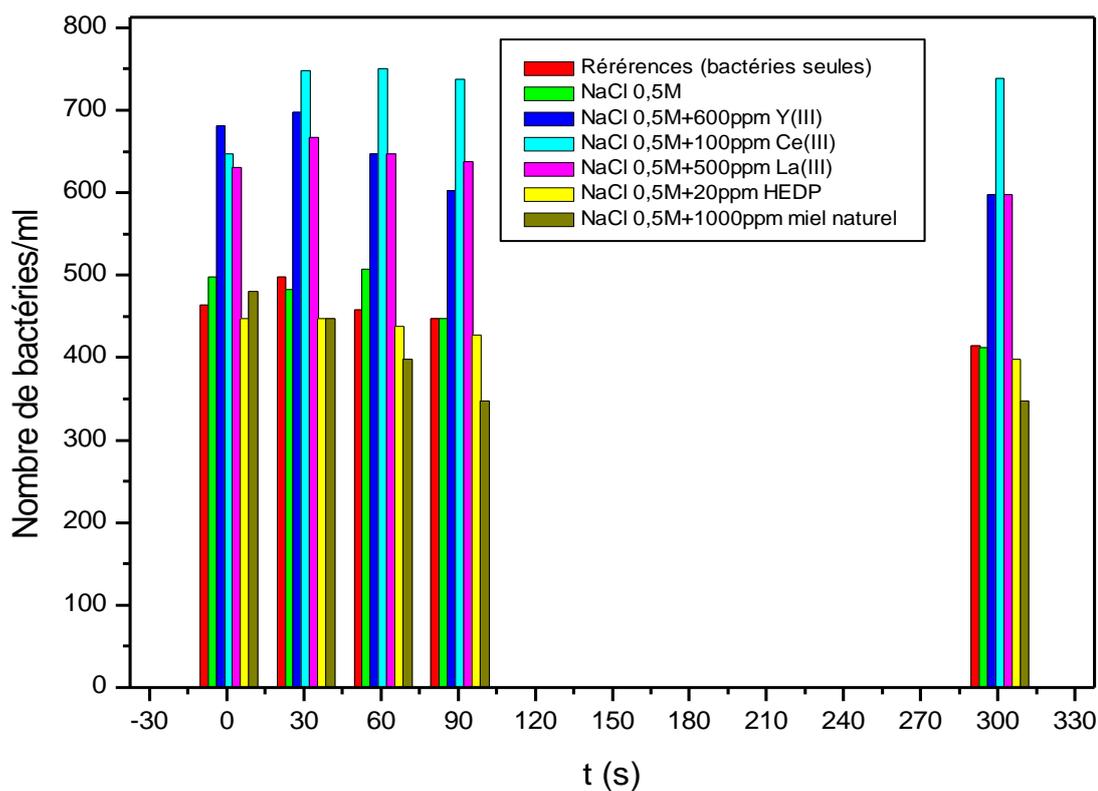


Figure V.9. Nombre moyen des *E. Coli K12* à des temps de contact courts ($t < 300$ s)

V. 3. 3. Dénombrement des *E. Coli K12* après des temps de contact longs

Tableau V.6. Dénombrement des *E. Coli K12* aux temps de contact longs (Premier essai)

Solutions	Nombre de bactéries/ml			
	0mn	30 mn	60 mn	120 mn
La référence (bactéries seules)	450	500	550	450
0,5 M NaCl	500	450	350	350
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	700	450	350	300
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	650	450	450	300
0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	650	450	350	250
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	400	350	300
0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel	500	350	300	250

Tableau V.7. Dénombrement des *E. Coli K12* aux temps de contact longs (deuxième essai)

<i>Solutions</i>	<i>Nombre de bactéries/ml</i>			
	<i>0mn</i>	<i>30 mn</i>	<i>60 mn</i>	<i>120 mn</i>
La référence (bactéries seules)	450	450	550	450
0,5 M NaCl	500	400	350	350
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	700	350	300	300
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	650	350	400	300
0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	650	350	300	250
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	400	350	250
0,5 M NaCl + 1000 ppm Miel Naturel	500	350	300	250

Tableau V.8. Nombre moyen de *E.Coli K12* après des temps de contact longs

<i>Solutions</i>	<i>Nombre moyen de bactéries /ml</i>			
	<i>0mn</i>	<i>30 mn</i>	<i>60 mn</i>	<i>120 mn</i>
La référence (bactéries seules)	450	475	550	450
0,5 M NaCl	500	425	350	350
0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)	700	400	325	300
0,5 M NaCl + 100 ppm Ce (III)	650	400	475	300
0,5 M NaCl + 500 ppm La (III)	650	400	325	250
0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP	450	400	350	350
0,5 M NaCl + 1000 ppm Miel Naturel	500	350	300	250

Pour des temps de contact longs (>30 mn) et en comparant les résultats obtenus (tableau V.6; V.7 et V.8) par les différentes synergies entre les chlorures et les inhibiteurs à base de terres rares avec ceux des chlorures seuls, nous observons que le nombre de bactéries diminue de 6 % après 30 mn pour toutes les synergies. À 60 mn, nous remarquons une diminution de 7 % pour les deux combinaisons : NaCl 0,5 M + 600 ppm Y(III) et NaCl 0,5 M + 500 ppm La(III), tandis que pour la combinaison NaCl 0,5 M + 100 ppm Ce(III), nous constatons une augmentation de nombre de bactéries de 26 %, cela est peut être dû à la masse moléculaire du nitrate de cérium qui est assez importante, de ce fait ça empêche sa pénétration à travers la membrane cytoplasmique. Après un temps de contact de 120 mn, nous remarquons une diminution de 14 % pour les deux synergies NaCl 0,5 M + 600 ppm Y(III) et NaCl 0,5 M + 500 ppm La(III), mais la diminution est plus prononcée 28 % pour la synergie NaCl 0,5 M + 100 ppm Ce(III), cela est peut être dû à l'effet d'ion commun (Cl⁻).

Pour les synergies des chlorures avec les différents inhibiteurs organiques (HEDP et miel naturel), nous observons une diminution de 6 % après 30 mn, au-delà de ce temps nous n'avons aucune variation, donc le HEDP n'a aucun effet sur les bactéries *E. coli K12*, tandis que pour la synergie NaCl 0,5 M + 1000 ppm miel naturel, nous observons une diminution progressive en fonction du temps, donc le miel a un effet biocide sur la *E. coli K12*.

Tous les résultats obtenus pour les différentes synergies sont calculés par rapport à ceux obtenus sous l'effet des chlorures seuls (NaCl à 0,5M).

L'étude de l'effet biocide des chlorures seuls à comparer avec la référence (bactéries seules), montre que les chlorures ont un effet biocide de 11%, 36% et 22 % respectivement au temps de contact 30 mn, 60 mn et 120 mn .

La [figure V. 10](#), tracé d'après le [tableau V.8](#), montre le nombre moyen de bactérie *E.Coli K12* /ml en fonction des temps de contact longs (>300 s). Nous notons que la synergie (0,5 M NaCl + 600 ppm Y(III)) diminue le nombre de bactéries de 43,54 et 57% respectivement pour des temps de contact de 30mn, 60mn et 120 mn. Ce qui permet de conclure que l'yttrium a un effet biocide.

Pour la synergie 0,5 M NaCl + 100 ppm Ce(III), nous constatons des diminutions du nombre de bactéries de 39% ,27% et 54% respectivement pour des temps de contact de 30mn;60mn et 120 mn, permettant de déduire un effet biocide du cérium sur la bactérie *E.Coli K12*.

Pour la synergie (0,5 M NaCl + 500 ppm La(III)), des diminutions de 39%,50% et 62% sont observées respectivement pour les temps de contact de 30mn, 60mn et 120mn. IL est à souligner que le lanthane a aussi un effet biocide.

Pour les synergies des chlorures avec les inhibiteurs organiques nous remarquons ce qui suit :

- Une diminution du nombre de bactéries de 11% ,22% et 22% respectivement pour les temps de contact de 30, 60 et 120 mn, est constatée pour la synergie (0,5 M NaCl + 20 ppm HEDP). Ce qui permet de conclure que le HEDP a un effet biocide mais nécessite des temps de contact supérieurs à 120mn pour atteindre l'inactivation totale de la bactérie *E.Coli K12*.
- Une diminution du nombre de bactéries de 30%,40%, et 50% respectivement pour les temps de contact 30,60 et 120mn est obtenue par la synergie (0,5 M NaCl + 1000 ppm miel naturel), permettant de déduire un effet biocide du miel sur la bactérie *E.Coli K12*.

En étudiant l'effet biocide des chlorures seuls en fonction du temps de contact, nous remarquons une diminution de 15% ; 30% et 30% respectivement au temps de contact de

30mn;60mn et 120mn.IL est à souligner que les chlorures seuls ont aussi un effet biocide et que des temps de contact plus longs (> 120mn) sont nécessaires afin d'inactiver complètement la bactérie *E.Coli K12*.

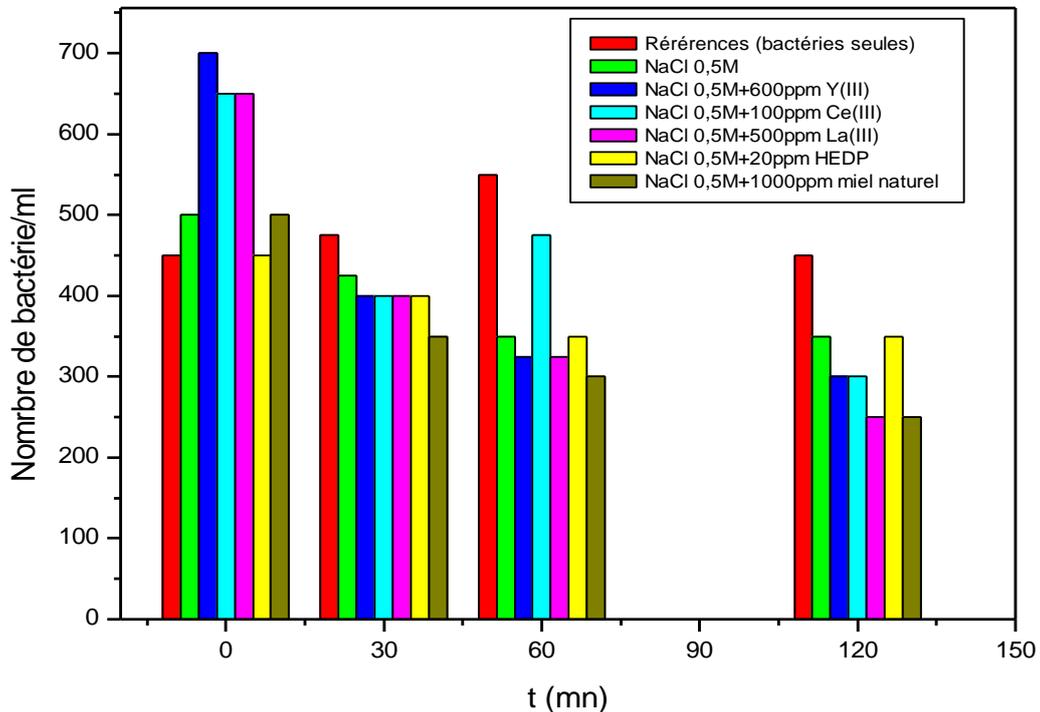


Figure V.10. Nombre moyen de *E.Coli K12* en fonction des temps de contact longs

Références bibliographiques

- [1] Biocontamination des surfaces. C.R.E.M.A appel à projets (2003).
- [2] **G.A.O'Toole, H.B. Kaplan, R.Kolter.** Biofilm formation as microbial development. *Annual Review of Microbiology*, 2000, vol.54, pp. 49-79.
- [3] **I.B. Beech, J. Sunner.** *Curr.Opin.Biotechnol*, 2004, vol. 15, p. 181.
- [4] **P.W. Baker, K. Ito, K. Watanabe.** *Environ. Microbiol.*, 2003, vol. 5, p. 925.
- [5] **T. Zhang, H.H.P. Fang, B.C.B. Ko.** *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2003, vol. 63, p. 101.
- [6] **E. Efremenko, R. Azizov, T. Makhlis, V. Abbasov, S. Varfolomeev.** *Method Appl. Biochem.Microbiol.*, 2005, vol. 41, p. 377.
- [7] **N. Labjar, M.Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama.** *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 119, pp. 330-336.

- [8] **D. Choi, S. You, J. Kim.** *Materials Science and Engineering*, 2002, vol. 335, pp. 228-236.
- [9] **M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, C. Jama, J. Hornez, M. Lagrenée.** *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2914-2918.
- [10] **L. Le Minor, M.Y. Popoff, J. Bockemuhl.** Supplement 1989 to the Kauffmann-White scheme. *Research in Microbiology*, 1990, vol.141, pp. 1173-1177.
- [11] **P. Grimont.** Taxonomie des *Escherichia*. *Méd Mal Infect*, 1987, (Numéro spécial), pp. 6-10.
- [12] **J.S. Greatorex, G.M. Thorne.** Humoral immune responses to Shiga-like toxins and *Escherichia coli* O157 lipopolysaccharide in hemolytic-uremic syndrome patients and healthy subjects. *Journal of Clinical Microbiology*, 1994, vol. 32, pp. 1172-1178.
- [13] **H. Ghebru.** Contribution à l'étude du pouvoir pathogène des *Escherichia coli*. Mémoire de maîtrise et Sciences Vétérinaires en Microbiologie Immunologie, Nantes, 1988.
- [14] **J.P. Larpent, M. Larpent-Gourgaud.** *Mémento technique de microbiologie.*, Paris, 1997, pp. 109-173.
- [15] **L. Prescott, J.P. Harley, D. Klein.** *Microbiologie.* DeBoeck Université (ed.), Bruxelles, 1995, pp. 40-69
- [16] **H. Leclerc.** *Microbiologie générale - La bactérie et le monde bactérien.* Doin (ed.), Paris, 1995, pp. 47-116.
- [17] **R.E. Buchanan.** Life phases in a bacterial culture. *Journal of Infectious Diseases*, 1918, vol.23, pp. 109-125.
- [18] **S. Abderrahmane, A. Himour, L. Ponsonnet,** *Mater. Sci. Eng. C28*, 901, 2008.

ANNEXE 1

Composition du P. C. A.

Constituants	Concentration (g/l)
Digestion pancréatique de caséine	5,0
Gélose	2,5
Dextrose	1,0

Extrait de levure	15,0
pH = 7.0 ± 0.2	

ANNEXE 2

Composition du M. H. B.

Constituants	Concentration (g/l)
poudre de bœuf	2,0
L'amidon soluble	1,5
Acide de la caséine	17,5

Conclusion et perspectives d'étude

Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés de plusieurs types d'inhibiteurs en vue de protéger l'acier au carbone A37, utilisé dans les circuits de refroidissement, vis-à-vis de la corrosion dans 0,5 M NaCl et 1M H₂SO₄. Les inhibiteurs utilisés sont non-toxiques et ajoutés à différentes concentrations :

- Dans 0,5M NaCl : HEDP, nitrate d'yttrium Y(NO₃)₃.6H₂O, nitrate de cérium Ce(NO₃)₃.6H₂O, chlorure de lanthane LaCl₃ et le miel naturel.

- Dans 1M H₂SO₄: le nitrate d'yttrium, l'iodure de potassium, la cystéine et la L-méthionine.

Sans inhibiteurs dans la solution, L'influence des ions chlorures sur la corrosion de l'acier A37 a été caractérisée par les méthodes électrochimiques. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration des ions Cl⁻ dans la solution provoque une corrosion uniforme et par piqûres.

L'addition de chaque inhibiteur a été suivi par des mesures potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique et la résistance de polarisation, pour définir son mode d'action et optimiser sa concentration dans le milieu.

Dans 0,5M NaCl, le maximum d'efficacité 99,65 % a été obtenu en présence du nitrate d'yttrium à 600 ppm, d'après le calcul des efficacités inhibitrices, nous pouvons classer les inhibiteurs comme suit :



Alors que dans H₂SO₄, la L-méthionine à 10⁻²M est le meilleur inhibiteur avec une efficacité de 83,43 %; les inhibiteurs peuvent se classer selon leurs efficacités comme suit:



Dans 0,5 M NaCl, nous avons constaté que les composés à base de terres rares agissent comme des inhibiteurs cathodiques : réduction de l'eau et de l'oxygène avec la formation des hydroxydes entre les ions OH⁻ et les cations des terres rares. Par contre, les composés organiques agissent comme inhibiteurs anodiques (HEDP) et mixtes (Miel): - L'HEDP forme un complexe (HEDP-Fe⁺²) par combinaison des molécules HEDP et les ions ferreux, produits par la réaction anodique de dissolution de l'acier. Ce composé adhère sur la surface métallique et protège l'acier contre la corrosion;

- L'action du miel naturel est faite par la formation d'une barrière entre ses molécules et la surface métallique du milieu corrosif.

Dans 1M H₂SO₄, nous avons observé que le nitrate d'yttrium n'a aucun effet sur la corrosion de l'acier, contrairement à ce qu'il a été obtenu dans le milieu chloruré; par contre, KI s'avère un bon inhibiteur de corrosion et joue le rôle d'un inhibiteur mixte, sa meilleure efficacité inhibitrice est 79,96 % pour une concentration de 10⁻¹ M. Les composés organiques agissent comme inhibiteurs mixtes (cystéine) et cathodiques (L-méthionine). La cystéine influe sur les deux réactions cathodique et anodique, cependant la L-méthionine joue le rôle d'inhibiteur cathodique.

Pour obtenir par effets synergiques une meilleure protection de l'acier A37 contre la corrosion, différentes mixtures d'inhibiteurs ont été étudiées. Pour cela, des mesures électrochimiques stationnaires et non stationnaires ont été utilisées.

Dans le milieu NaCl, Les combinaisons expérimentées sont : l'HEDP - Nitrate d'yttrium, Nitrate de cérium- Nitrate d'yttrium et Nitrate d'yttrium - Chlorure de lanthane.

Pour le premier cas, une meilleure efficacité inhibitrice de 75,11% , a été obtenue pour le mélange 10 ppm HEDP + 200 ppm Y(III). L'effet synergique montre que le mécanisme d'adsorption est compétitif.

Pour le deuxième cas, plusieurs rapport du mélange entre les deux inhibiteurs ont été étudiés, la meilleure efficacité inhibitrice 84,2%, a été assurée par 600 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III). Le calcul des paramètres de synergie des mixtures 600 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III) + 100 ppm Ce(III) donne des valeurs supérieures à 1, caractérisant une adsorption coopérative. Celui de 600 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III) et 300 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III) est $s < 1$, donc une adsorption compétitive.

Ensuite, nous avons évalué les efficacités inhibitrices en fonction du temps d'immersion dans les différentes combinaisons. Après 2 heures et 24 heures, la meilleure combinaison est 600 ppm Y(III) + 50 ppm Ce(III) avec des efficacités respectives de 84,2% et 93,1%.

Ce résultat est corroboré par la la taille des boucles capacitives qui augmente en fonction du temps. Après 24 heures, l'apparition de trois boucles capacitives confirme la formation d'un film tridimensionnel à la surface du matériau.

Pour le troisième cas, nous avons observé que le mélange des deux inhibiteurs a un caractère anodique. La meilleure efficacité est 85,15% pour 600 ppm Y (III) + 500 ppm La (III) avec un paramètre de synergie $s < 1$, ce qui montre une adsorption compétitive.

Dans le milieu H₂SO₄, nous avons utilisé la combinaison : Nitrate d'yttrium - Iodure de potassium. Nous avons constaté que la présence du KI avec l'yttrium favorise son effet inhibiteur et augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à 71,71% pour 400 ppm Y(III) + 10⁻¹

¹M KI. Les différents paramètres de synergie, calculés pour les différentes associations (KI et l'yttrium), sont tous supérieurs à l'unité, ce qui suggère une adsorption coopérative.

Enfin, l'effet biocide des inhibiteurs de corrosion, utilisés dans le milieu NaCl, a été expérimenté sur la bactérie Escherichia Coli K12 en fonction du temps de contact. Les résultats ont montré que, excepté HEDP, les inhibiteurs possèdent un effet biocide pour des temps de contact ($t \geq 5\text{mn}$). Par contre, l'inactivation totale nécessite des temps longs, ($t > 120\text{mn}$); à $t = 120\text{mn}$ la synergie 0,5 M NaCl + 500 ppm LaCl₃ est plus importante avec une efficacité d'inactivation de 62% ,représentant le double par rapport à celle obtenue par la solution 0,5 M NaCl seule.

Perspectives d'étude

Afin de mieux comprendre le mécanisme des inhibiteurs, des analyses de surface (MEB, XPS, ...) peuvent être réalisées pour chaque cas. En plus, d'autres cas de synergie entre les autres inhibiteurs dans les deux milieux pourraient être effectués.

Concernant le traitement biocide des inhibiteurs de corrosion, d'autres types de bactéries peuvent être testés en jouant sur les différents paramètres (temps de contact, concentration d'inhibiteur, ...etc.).