

Université Saâd Dahlab de Blida I
Faculté de Technologie
Département de Chimie Industrielle



Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master
En Chimie Industrielle
Spécialité : Technologie des Matériaux

Par

CHABNI Sarah

Etude de l'effet éco-inhibiteur de la sérine (acide aminé) sur la corrosion acide de l'acier ordinaire

Réalisé sous la direction de :

M. Touafri L. MAA. U. Khemis Méliana

M. Khelifa A. Professeur. USD Blida

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Génie Chimique de l'université de Blida (équipe procédés électrochimiques) sous la direction du Professeur Khelifa A. (chef d'équipe) et la collaboration de Mr. Touafri L. maître assistant à l'université de Khemis Méliana .

Je tiens à remercier Mr. Khelifa A. Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida et directeur de mon mémoire de m'avoir confié ce travail, de l'aide précieuse qu'il n'a jamais cessé de m'apporter tout au long de ce travail.

Je remercie également, Mr. Touafri L maître assistant à l'université de Khemis Méliana de m'avoir permis de réaliser les expériences, grâce aux produits fournis.

Je remercie les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. Je suis très sensible à leur présence et à l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe de recherche qui m'a accompagné durant cette étude

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel du département de chimie industrielle.

Pour tous les gens qui m'ont aidé.

Enfin, je ne saurais que trop remercier ma famille, toujours à mes côtés.

الملخص

إضافتها بتركيز ضعيف يمكن لهذه

العضوية

الأخيرة

عملها يعتمد

الهيدروكلوريك هذه

التأثير وفعالية هذه

72

فاعليتها

عملية

طريقة

عليها

ميني

فعالية هذه

الكهروكيميائية.

تترايد زيادة

بتركيز 350 /

أميني .

-

-

-

-

الكلمات المفتاحية

Résumé

Certains composés organiques sont considérés comme des inhibiteurs efficaces pour lutter contre la corrosion des aciers dans le milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. Leur principe de fonctionnement se base sur la protection du métal de son environnement.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet inhibiteur de la sérine sur la corrosion de l'acier ordinaire dans une solution molaire d'acide chlorhydrique à 25°C. L'efficacité inhibitrice et le mode d'action ont été évalués par les deux méthodes gravimétrique et électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité dépasse les 72% pour une concentration optimale de 350 mg/L, et augmente avec la durée d'immersion à température ambiante.

Mots clés : Corrosion Acide, Acier, Inhibition, acides aminés, sérine.

Abstract

Some organic compounds are regarded as effective inhibitors to fight against the corrosion of steels in the acid medium, when they are added in weak concentrations; they can reduce or stop the corrosion of exposed metal. Their principle of operation is based on the protection of the metal of its environment .In this work, we were interested in the study of the effect of serine on inhibition from corrosion from steel in the hydrochloric acid solution 1M.This work was devoted to the study of the inhibiting effectiveness by the methods gravimetric and electrochemical.

The results showed that efficiency exceeds 72% for a maximum concentration of 350 mg/L and increases with duration of immersion at room temperature.

Keywords: Acid Corrosion, Steel, Inhibition, Amino acids, serine.

Sommaire

Remerciements

Résumés

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction 1

Partie théorique : Aspect bibliographique.

Chapitre1 Corrosion et Inhibition 3

1.1. La corrosion des métaux et alliages..... 3

1.1.1. Types de la corrosion..... 3

1.1.1.1. Corrosion chimique..... 3

1.1.1.2. Corrosion biochimique..... 4

1.1.1.3. Corrosion électrochimique..... 4

1.1.2. Différentes formes de la corrosion..... 4

1.1.2.1. La corrosion uniforme..... 4

1.1.2.2. La corrosion galvanique..... 4

1.1.2.3. La corrosion caverne..... 4

1.1.2.4. La corrosion sélective..... 4

1.1.2.5. La corrosion- érosion..... 5

1.1.2.6. La corrosion par piqûres..... 5

1.1.2.7. La corrosion intergranulaire..... 5

1.1.2.8. Corrosion sous contrainte..... 5

1.1.3. Les facteurs de la corrosion..... 5

1.1.3.1. Effet de la température..... 6

1.1.3.2. Effet de l'acidité..... 6

1.1.3.3. Régime hydrodynamique 6

1.1.3.4. La salinité..... 6

1.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion..... 6

1.2.1. Utilisation d'inhibiteurs.....	7
1.2.1.1. Conditions et domaines d'utilisation.....	7
1.2.2. Différentes classes d'inhibiteurs	8
1.2.2.1. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	8
1.2.2.2. Classement selon le mécanisme d'action.....	9
1.2.2.3. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	11
1.2.3. Comportement des inhibiteurs en milieu acide.....	11
1.2.3.1. Adsorption des inhibiteurs organiques.....	11
1.2.3.2. Mécanismes de protection de la surface métallique.....	13
1.3. Inhibiteurs à base d'acides aminés.....	14
1.3.1. Propriétés des acides aminés.....	14
1.3.1.1. Propriétés physiques.....	14
1.3.1.2. Propriétés chimiques.....	17
1.3.2. Comportement des acides aminés.....	17
1.3.2.1. La forme Zwitterionique.....	18
1.3.2.2. La forme acide.....	18
1.3.2.3. La forme basique.....	18
1.3.3. Critère de choix des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion...	19
1.3.4. Classification des acides aminés.....	19
1.3.4.1 Classification selon la Polarité de la chaîne latérale.....	19
1.3.4.2. Classification selon la nature de la chaîne latérale.....	20
1.3.5. Les acides aminés comme des inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux...	21
1.3.6. Synthèse bibliographique sur les acides aminés.....	21
Chapitre 2 Méthodes d'étude de la corrosion et de l'inhibition	24
2.1. Méthodes directes.....	24
2.1.1. La gravimétrie.....	24
2.1.2. La gazométrie	25
2.2. Méthode indirectes (Méthodes électrochimiques).....	26
2.2.1. Mesure du potentiel de corrosion	26
2.2.2. Méthode des droites de Tafel.....	26
2.2.3. Mesure de la résistance de polarisation.....	28
2.2.4. Spectrométrie d'impédance électrochimique.....	29
2.2.4.1. Diagrammes d'impédance.....	31

2.3. Analyse de surface.....	33
2.3.1. Microscopie optique (MO).....	33
2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
2.3.3. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	33
Partie Expérimentale	
Chapitre 3. Dispositif expérimental.....	35
3.1. Milieu électrolytique.....	35
3.2. Inhibiteur.....	35
3.3. Matériau d'électrode de travail.....	35
3.4. Préparation de la surface de l'électrode de travail.....	36
3.5. Cellule électrochimique.....	36
3.6. Chaîne de mesure électrochimique.....	37
3.6.1. Acquisition et traitement des données.....	38
3.6.2. Paramètres électrochimiques.....	38
3.7. Etude gravimétrique.....	39
Chapitre 4. Résultats et discussion.....	41
4.1. Etude gravimétrique.....	41
4.2. Etude électrochimique.....	44
4.2.1. Courbes de polarisation (méthode de Tafel)	44
4.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	46
4.3. Comparaison des résultats d'efficacité obtenus par les trois méthodes.....	47
Conclusion générale.....	50
Référence.....	51

Liste des figures

Figure 1.1 : formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Figure 1.2 : modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique.

Figure 2.1 : détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Figure 2.2: courbe de polarisation linéaire.

Figure 2.3 : circuit électrique équivalent à une interface électrochimique.

Figure 2.4 : diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.

Figure 2.5 : diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.

Figure 3.1 : Les électrodes utilisées dans les études électrochimiques.

Figure 3.2 : photo du cellule électrochimique (à droite) et du bain thermostatée(à gauche).

Figure 3.3:schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique.

Figure 3.4 : photo du potentiostat/gavanostat EG&G (PAR 273A), en dessous, et de l'analyseur de fréquence EG&G (type 5210), en dessus.

Figure 3.5 : schéma du coupon utilisé.

Figure 3.6 : montage utilisé pour les essais de mesure gravimétrique.

Figure 4.1 : variation de la vitesse de corrosion de l'acier, dans HCl 1M, en fonction de la durée d'immersion pour différentes concentration à 25°C.

Figure 4.2 : variation de L'efficacité inhibitrice, dans HCl 1M, en fonction de la durée d'immersion pour différentes concentration à 25°C.

Figure 4.3 : courbe de la polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différent concentrations de la serine.

Figure 4.4 :diagramme de Nyquist de l'acier, dans HCl 1M, pour différentes concentration à 25°C, après 1hd'immersion.

Figure 4.5 : variation de l'efficacité inhibitrice de la serine déterminée par les trois méthodes de mesure en fonction de sa concentration.

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Tableau 1.2 : Constantes caractéristiques des différents acides aminés.

Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier ordinaire utilisé.

Tableau 4.1 : Vitesse de corrosion de l'acier en ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{j}$) dans HCl 1M sans et avec addition de la sérine à 25°C.

Tableau 4.2 : L'efficacité inhibitrice en (%) de la sérine dans HCl 1M à 25°C.

Tableau 4.3: Résultats obtenus par la méthode de Tafel dans du HCl (1M).

Tableau 4.4: Résultats obtenus par la méthode d'impédance dans du HCl (1M).

Introduction

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. La corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vies humaines. Elle entraîne parfois des problèmes de santé dus à l'induction de pollution et contamination. Elle affecte souvent les appareils et les structures en service en provoquant des altérations des pièces constitutives telles que la diminution d'épaisseur, la génération de piqures, mais aussi des fissures. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifeste et croissant de lutter contre ce fléau.

Aujourd'hui la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection par revêtements, peintures, protection cathodique ou anodique ou encore par l'emploi d'inhibiteurs de corrosion, etc. Ces derniers constituent un moyen original et commode pour lutter contre la corrosion. Ajoutés en faible quantité, les inhibiteurs peuvent réduire significativement la vitesse de corrosion. Les performances recherchées d'un inhibiteur s'évaluent en termes d'efficacité protectrice et d'innocuité environnementale en particulier. En effet, les nouvelles directives européennes étant de plus en plus sévères en terme de normes environnementales, la mise au point d'inhibiteurs éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également à cause de la grande variété des systèmes matériau–environnement agressif que le développement de nouveaux inhibiteurs amis de l'environnement a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie.

Le présent travail s'inscrit en effet dans le cadre général des études expérimentales menées au sein de notre laboratoire, sur l'inhibition de la corrosion des aciers par des substances naturelles. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone largement utilisé dans l'industrie, dans une solution molaire d'acide chlorhydrique, par un acide aminé, composé organique naturel écologique, « ami de l'environnement », il s'agit de la *sérine*. Pour y parvenir, nous avons utilisé des techniques gravimétrique et électrochimiques telles que : la méthode de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur et son mode d'action ainsi que l'étude de l'effet de certains paramètres propres à la corrosion (concentration et temps d'immersion, etc.)

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres, et se termine par une conclusion générale.

- le premier est consacré à une synthèse bibliographique traçant l'état de l'art en la matière.
- le deuxième chapitre traite des méthodes d'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion.
- le troisième chapitre de la partie expérimentale expose les méthodes mises en œuvre, gravimétrique et électrochimiques, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail.
- Le quatrième chapitre expose les principaux résultats expérimentaux auxquels nous avons abouti et leur discussion par rapport à l'actualité scientifique et technique.
- Enfin une conclusion générale, qui résume l'ensemble de l'apport scientifique de ce travail et donne brièvement ses perspectives futures.

Chapitre 1

Corrosion et Inhibition

1.1. La corrosion des métaux et alliages

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou détériore ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

La corrosion métallique est le phénomène selon lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents chimiques, en solution ou atmosphériques, à retourner à leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre composé plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc., peut se développer selon différents processus où chacun caractérise un type de corrosion. Dès lors, on peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique ou bactérienne.

Dans la plupart des cas, ce phénomène est nuisible et coûte cher ; au niveau mondial, par exemple, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, ce qui représente 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [3]. De plus, les pertes indirectes causées par la corrosion sont souvent supérieures aux pertes directes. En effet, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner consécutif à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations. Ces considérations justifient l'intérêt manifeste pour la lutte anticorrosion, dans tous les secteurs, et aussi celui porté par de nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

1.1.1. Types de la corrosion [4]

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus où chacun caractérise un type de corrosion :

1.1.1.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit la corrosion sèche.

Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même.

1.1.1.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux, en particulier dans les canalisations enterrées. Elle est due essentiellement aux sécrétions des microorganismes présents dans le milieu, en contact avec le métal.

1.1.1.3. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le milieu environnant. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant électrique circule alors entre anode et cathode et les zones qui constituent les anodes sont le centre attaquées. Elle se manifeste surtout lorsqu'on en présence de deux couples rédox, l'un donneur l'autre accepteur, justifiant l'apparition d'une réaction d'oxydation du métal.

1.1.2. Différentes formes de la corrosion

La corrosion dépend d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects [5] :

1.1.2.1. La corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

1.1.2.2. La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

1.1.2.3. La corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique dite de concentration.

1.1.2.4. La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant d'alliage (tel que bronze : Cu+Sn, laiton :Cu+Zn, etc), conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

1.1.2.5. La corrosion- érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent eu lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [5].

1.1.2.6. La corrosion par piqûres

Elles se localisent en certains points de la surface métallique. Ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur. Elle est invisible et peut conduire à la perforation rapide de tôles épaisses [4].

1.1.2.7. La corrosion intergranulaire

Les métaux à l'état solide sont constitués par des « grains » et possèdent une structure granulaire ou cristalline. Des attaques localisées aux limites des grains (aux joints de grains), avec une corrosion du grain relativement faible. Quand la corrosion se développe les grains se détachent et le métal ou l'alliage se désagrège [6].

1.1.2.8. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [5].

1.1.3. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs pouvant être classés en quatre groupes principaux (tableau 1.1)

Tableau 1.1. Les principaux facteurs de corrosion.

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant Les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs définissant Les conditions d'emploi</i>
<ul style="list-style-type: none">- Concentration du réactif- Teneur en oxygène- pH du milieu- Température- Pression	<ul style="list-style-type: none">- Composition de l'alliage- Procédés d'élaboration- Impuretés- Traitement thermique- Traitement mécanique	<ul style="list-style-type: none">- Etat de surface- Forme des pièces- Emploi d'inhibiteur- Procédés d'assemblage	<ul style="list-style-type: none">- Vieillessement- Tensions mécaniques- Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend en particulier des deux paramètres, température et pH, qui ont une influence directe sur le déroulement du phénomène.

1.1.3.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [7].

1.1.3.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [8].

1.1.3.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [9].

1.1.3.4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [7].

1.2. Protection par les inhibiteurs de corrosion

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'ajoutent d'autres avantages tels que la protection de l'environnement. Toute

solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec le quel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés, de chauffage ou de refroidissement. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de coût de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

1.2.1. Utilisation d'inhibiteurs

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accidents peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen particulièrement efficace de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité de cette méthode provient 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 internationale ISO 8044 [10] et la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [11], un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

1.2.1.1. Conditions et domaines d'utilisation

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ; être efficace à faible concentration ; peu

onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité. Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels) ;
- l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) ;
- l'industrie des peintures sur métaux ;
- la protection temporaire des métaux durant une période où la pièce où l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

1.2.2. Différentes classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [3,12,13] : la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ; le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application.

1.2.2.1. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule [14-15]. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivants (nitrites et oxo-anions de type MeO_4^{x-}). Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Inhibiteurs organiques

Leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. L'action inhibitrice de composés de nature organiques est liée à la formation par adsorption d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. Ces composés doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Cela explique en partie l'utilisation de molécules aromatiques et de macromolécules à chaînes linéaires ou branchées qui possèdent une partie non polaire (hydrophobe) relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire (hydrophile) constituée d'au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène ou le soufre.

1.2.2.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution). Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans des conditions données, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Il peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention dans la structure interfaciale).

Mécanisme électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (figure 1.1) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux [16].

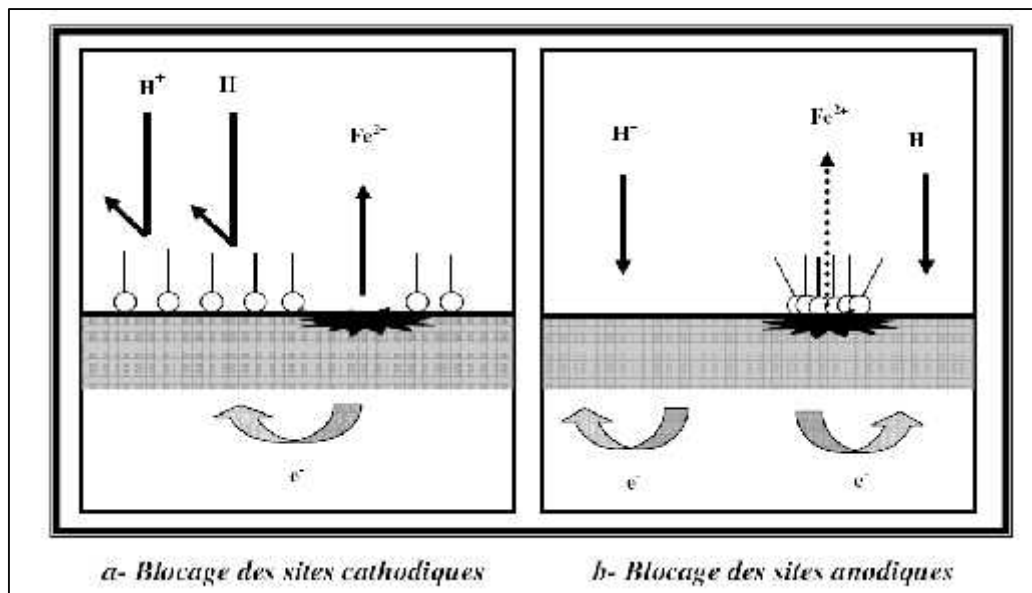


Figure 1.1. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques agissent par formation d'une couche passive et doivent être utilisés avec précaution car ils peuvent rendre perforante une corrosion au départ généralisée [17]. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode par piqûration. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est quant à lui basé la plupart du temps, sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde [17]. De ce fait, ces inhibiteurs sont plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser de corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

Mécanisme interfacial

Ce troisième mode de classement des inhibiteurs les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique [13] : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels

qui intégrant les produits de dissolution du substrat [18-19]. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (cas des amines filmantes pour la protection de l'acier en milieu aqueux de pH neutre [20]).

1.2.2.3. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application [3]. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

1.2.3. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

1.2.3.1. Adsorption des inhibiteurs organiques

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

Pour l'adsorption physique ou physisorption trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals)
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine ;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques).

Les caractéristiques de la liaison électrostatique dépendent de la charge de la surface (qui est directement liée au potentiel de charge nulle du métal E_{zc}) et de celle de l'inhibiteur. Ce dernier peut en effet exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule ou de sa protonation. L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption d'ions (en général des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. En effet, les espèces adsorbées physiquement, se condensent rapidement sur le métal mais sont facilement enlevées de la surface (désorption), par exemple par élévation de la température ou par lavage énergétique de la surface.

La chimisorption est spécifique pour certains métaux et n'est pas tout à fait réversible. Ce type d'adsorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants du centre actif de la molécule inhibitrice (hétéroatomes O, N, S, P). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, donc à renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons δ^-) ou négativement (cation).

Les complexes de surface se forment eux à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage sur la figure 1. 2) [21, 22].

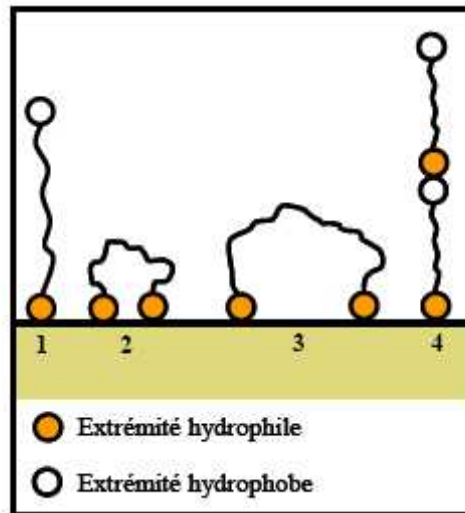


Figure 1.2. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique :
 (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;
 (4) Adsorption en multicouche.

1.2.3.2. Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion. Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

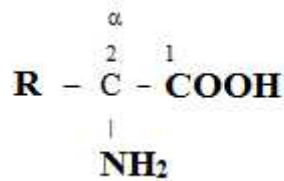
un effet de blocage non réactif de la surface, c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes : Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence de l'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

Effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique) ; l'adsorbat réactif

peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

1.2. Inhibiteurs à base d'acides aminés

Les acides aminés sont des molécules biologiques qui possèdent deux fonctions, l'une acide (-COOH) et l'autre amine (-NH₂).



Comme nous pouvons le constater, la fonction amine est liée au carbone n°2 ou le carbone α . Le carbone n°1 est celui qui porte la fonction acide. Un acide aminé contient aussi un radical R

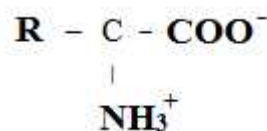
1.3.1. Propriétés des acides aminés

1.3.1.1. Propriétés physiques

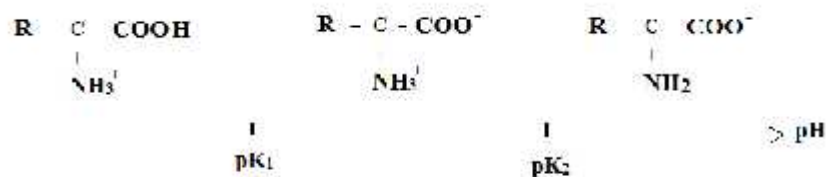
Les acides aminés se présentent sous forme de solides blancs, cristallisés, solubles dans l'eau où ils donnent des solutions incolores. Les moins solubles sont la cystine, la tyrosine, la leucine.

➤ Ionisation

Les acides aminés possèdent au moins deux groupes ionisables : la fonction carboxylique et la fonction amine. Lorsque ces groupes fonctionnels sont simultanément dissociés, les acides aminés sont sous la forme d'ions mixtes (zwitterions).



À bas pH, L'acide aminé est considéré comme un diacide qui perd un premier proton, en se transformant en ion mixte si le pH s'élève. Un deuxième proton est ensuite libéré quand l'ion mixte se transforme en anion. Selon la convention de Brønsted, les équilibres d'ionisation sont donnés par les équilibres :



Il leur correspond des constantes de dissociation K_1 et K_2 . Le pH auquel la molécule possède une charge nette nulle est désigné par le terme de « pH isoélectrique » ; sa valeur est donnée par la formule :

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

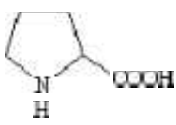
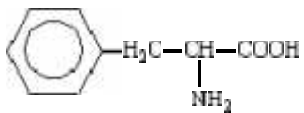
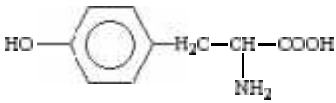
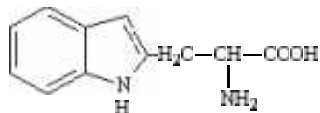
Où $\text{pK}_1 = -\log K_1$

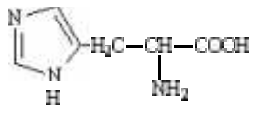
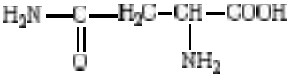
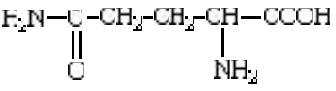
Et $\text{pK}_2 = -\log K_2$

À ce « point isoélectrique », l'acide aminé ne migre pas en électrophorèse et sa solubilité est minimale.

Tableau 1.2. Constantes caractéristiques des différents acides aminés.

Nom	Formule	Symbole	pKa -COOH	pKa -NH ₃ ⁺	pt iso elect
glycine ou glycocolle	$ \begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Gly	2,4	9,8	6,06
Alanine	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	Ala	2,4	9,9	6,1
Valine	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} $	Val	2,3	9,7	6,0
Leucine	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	Leu	2,3	9,7	6,03
Isoleucine	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} $	Ile	2,3	9,7	6,04

Sérine	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ser	2,2	9,4	5,7
Thréonine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thr	2,1	9,1	5,6
Méthionine	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Met	2,2	9,3	5,7
Cystéine	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	CySH	1,9	10,3	5,1
Proline		Pro	2	10,6	6,3
Phénylalanine		Phe	2,6	9,2	5,9
Tyrosine		Tyr	2,2	9,1	5,6
Tryptophane		Try	2,4	9,4	5,9
acide Aspartique	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asp	2,0	10	2,8
acide Glutamique	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Glu	2,1	10	3,2
Lysine	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{H}_2\text{C})_4-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Lys	2,2	9,2	9,6
Arginine	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{HN}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Arg	1,8	9,0	11,2

Histidine		His	1,8	9,2	7,6
Asparagine		Asn	2,0	8,8	
Glutamine		Gln	2,2	9,1	

1.3.1.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques sont dues à l'existence d'un groupe carboxyle, d'un groupe amine, à la coexistence de ces deux groupes et à la structure du radical R.

➤ Réactions du groupe carboxyle

Deux réactions sont particulièrement importantes : l'estérification et la décarboxylation. L'estérification des acides aminés permet leur transformation en dérivés volatils au cours de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Les esters n-butyliques sont les plus utilisés. Cependant, l'insolubilité de certains acides aminés (cystine, lysine, histidine) dans l'alcool n-butylique conduit à réaliser l'estérification avec du méthanol absolu saturé par de l'acide chlorhydrique anhydre, dans lequel tous les acides aminés sont solubles. Ensuite, on convertit quantitativement les dérivés obtenus en esters n-butyliques par inter-estérification. Les esters des acides aminés sont réduits en amino-alcools par l'hydrure double de lithium et de bore ; cette réaction a été utilisée pour la détermination des résidus C-terminaux des peptides et des protéines.

La décarboxylation des acides aminés est aisément obtenue par chauffage dans un solvant inerte ; elle conduit à la formation d'amines, dont certaines jouent un rôle biologique essentiel (histamine, tyramine).

1.3.2. Comportement des acides aminés

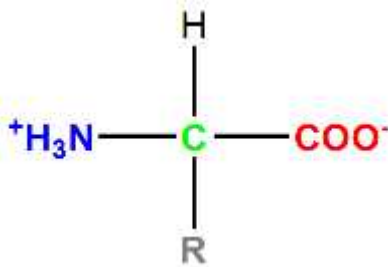
Les acides aminés sont des ions ou bien des molécules chargées. Les acides aminés ne sont jamais sous forme NH_2/COOH , mais sous 3 types de formes :

- La forme acide ;
- La forme basique ;
- La forme iso-électrique, ou Zwitterion.

Les acides aminés ne sont pas des molécules qui sont isolées dans leur bulle protectrice. Ce sont des molécules qui interagissent avec leur milieu, en fonction de son pH. C'est le pH du milieu des acides aminés qui va déterminer sa forme ionique. Chaque acide aminé a un pHi (pH iso-électrique) propre à lui. Le pHi, c'est le pH auquel l'acide aminé ne migre pas quand on le place dans un champ électrique. Pour les acides aminés, ce pH est égal au pH isoionique, qui est le pH auquel une molécule est neutre électriquement parlant.

1.3.2.1. La forme Zwitterionique

Celle-ci est atteinte quand le pH du milieu qui entoure l'acide aminé est égal au pHi de l'acide aminé.



La fonction amine est protonnée, la fonction acide carboxylique est chargée négativement, l'acide aminé est globalement neutre : c'est la forme Zwitterion .

1.3.2.2. La forme acide

Il arrive que le milieu soit très riche en protons (ions H^+) : le pH du milieu est inférieur au pHi de l'acide aminé, et les protons peuvent attaquer la fonction acide carboxylique de l'acide aminé en la protonant.

Il y a tellement de protons dans le milieu qu'il y en a un qui attaque la fonction acide carboxylique et s'y greffe, l'acide aminé à une charge globale positive : c'est la forme acide.

1.3.2.3. La forme basique

Il arrive que le milieu sans lequel est l'acide aminé soit très pauvre en protons, ou riche en bases : le pH de ce milieu devient alors supérieur au pHi de l'acide aminé, et la fonction amine protonnée (NH_3^+) perd un proton pour compenser.

Le NH_3^+ perd un proton sous l'influence des bases, et une base le capte pour aboutir à son acide conjugué, l'acide aminé est chargé globalement négativement : c'est la forme basique.

1.3.3. Critère de choix des acides aminés comme des inhibiteurs de corrosion

Le choix d'un acide aminé doit répondre à un certain nombre de critères tels que :

- Baisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Être stable aux températures d'utilisation;
- Être efficace à faible concentration;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité;
- Être peu onéreux.

1.3.4. Classification des acides aminés

Ils existent plusieurs façons de classer les acides aminés :

1.3.4.1 Classification selon la Polarité de la chaîne latérale

Grand sujet de discussion entre scientifiques, plusieurs outils chimiques et théories existent pour déterminer la polarité ou apolarité des acides aminés. Cependant, plusieurs points sont à retenir :

- Les acides aminés possédant une chaîne très polaire car ionisables (les acides et basiques) sont les plus hydrophiles.
- Les acides aminés possédant une chaîne apolaire sont fortement hydrophobes.
Plus l'acide aminé est ramifié, plus il est polaire.

Acides aminés apolaires

Valine (Val), Isoleucine (Ile), Leucine (Leu), Méthionine (Met), Proline (Pro), Phénylalanine (Phe), Tryptophane (Trp), Alanine (Ala), Glycine (Gly) :

La glycine a la chaîne latérale la plus petite possible (un hydrogène).

L'alanine, valine, leucine et isoleucine ont des chaînes latérales hydrocarbonées aliphatiques.

La méthionine a une chaîne latérale thio-éther.

La proline est un acide aminé cyclique à fonction amine secondaire et présente des contraintes conformationnelles.

La phénylalanine et le tryptophane ont des chaînes latérales aromatiques qui se caractérisent par un encombrement stérique.

Acides aminés polaires non ionisables

Cystéine (Cys), Tyrosine (Tyr), Sérine (Ser), Thréonine (Thr), Asparagine (Asn), Glutamine (Gln) :

La sérine et la thréonine portent des groupes hydroxyle.

L'asparagine et la glutamine ont des chaînes latérales portant un groupe amide.

La tyrosine, avec son groupe phényle hydroxylé, avec les autres acides aminés aromatiques (Phe, Trp), est responsable de l'absorption en UV et de la fluorescence de protéines.

La cystéine a un groupe thiol libre, ce qui permet souvent de former un pont disulfure avec un autre résidu cystéine après oxydation de leurs groupes thiols.

Acides aminés polaires ionisables

Acide Aspartique (Asp), Acide Glutamique (Glu), Histidine (His), Lysine (Lys), Arginine (Arg) :

Les acides aminés basiques sont chargés positivement à pH physiologique : ce sont la lysine, arginine et l'histidine. Sur les 20 acides aminés, seule l'histidine, dont

le $pK_R = 6$, s'ionise dans une zone de pH physiologique. À pH 6, la chaîne latérale n'est que 50 % chargée et l'histidine est neutre pour les pH physiologiques plus élevés.

L'acide aspartique et l'acide glutamique sont chargés négativement pour des pH >3.

L'asparagine et la glutamine sont respectivement les amides de l'aspartate et du glutamate.

1.3.4.2. Classification selon la nature de la chaîne latérale

Les acides aminés peuvent être regroupés en fonction de la nature de leurs chaînes latérales :

- **Aliphatiques** : Glycine, Alanine, Valine, Leucine, Isoleucine.
- **Hydroxylés/soufrés** : Sérine, Cystéine, Thréonine, Méthionine.
- **Cycliques** : Proline.
- **Aromatiques** : Phénylalanine, Tyrosine, Tryptophane.
- **Basiques** : Histidine, Lysine, Arginine.
- **Acides** : Acide aspartique et acide glutamique.

1.3.5. Les acides aminés comme des inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Pour les métaux ferreux, les composés utilisés permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition en milieu acide, qu'ils soient utilisés indépendamment les uns des autres ou de manière synergique. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les acides aminés, qui se trouvent également être présents dans la formulation inhibitrice étudiée dans ce travail.

Le rôle de groupe amine

Les amines sont très souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu acide. Toutefois, il faut distinguer deux rôles distincts de protection effectués par les amines : une action filmante et une action neutralisante

Le rôle de groupe acide carboxylique :

Un effet complexant Les travaux de Suzuki [23] ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique constituant l'inhibiteur. L'acide carboxylique réagit avec les ions fer III pour former une couche précipitante fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique. Le groupement carboxylique intervient sur le processus anodique, bloquant quasiment la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier. Alexander *et al.* [24] ont également focalisé leur étude sur le rôle de l'acide carboxylique et de ses dérivés dans l'inhibiteur. Ils ont observé une concentration plus importante de l'acide aux endroits les moins recouverts par le film inhibiteur sur la surface métallique; l'acide se placerait préférentiellement dans les défauts du film.

1.3.6. Synthèse bibliographique sur les acides aminés

Nombreux sont les travaux dédiés à l'étude de l'effet inhibiteur des acides aminés, toutefois il reste un nombre encore élevé de molécules non testés jusqu'à nos jours. La sérine en fait partie car les recherches effectuées ont montrées l'absence de travaux sur la sérine en qualité d'inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique.

Dans ce paragraphe nous allons résumer les résultats obtenus par certains chercheurs qui ont examiné le pouvoir et le mode d'action de quelques acides aminés.

Özcan [25] a traité l'influence d'ajout de cystine (Cys-Cys) à différentes concentrations à un milieu acide sulfurique (0.5 M) vis à vis de la corrosion d'un acier doux. Les résultats de la

spectroscopie d'impédance électrochimique à courant alternatif, la mesure de résistance de polarisation et les courbes de polarisation de Tafel ont indiqué que la cystine (Cys-Cys) est un excellent inhibiteur de corrosion, le taux d'inhibition peut atteindre 86% à une concentration de 5 mM.

Helal et al [26] ont examiné l'inhibition de corrosion d'un alliage Mg-Al-Zn dans une solution neutre de chlorures libres, par une série d'acides aminés classés selon leur structure : acides aminés aliphatiques: (glycine, alanine, thréonine, valine et leucine) ; acides aminés aromatiques: (phényl alanine et tyrosine) ; acides aminés acides: acide glutamique ; acides aminés soufrés : cystéine. Les techniques de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont révélé que l'efficacité d'inhibition dépend de la structure chimique de l'acide aminé et de sa concentration. La présence du cycle aromatique et des hétéroatomes tels que le soufre dans la structure d'acide aminé cause une augmentation significative de l'efficacité d'inhibition. Phényl alanine a montré une efficacité remarquablement élevée 93% à une concentration de 2 mol /cm³.

Badawy et al [27] ont élaboré l'inhibition de corrosion de l'alliage de Cu-Ni dans une solution aqueuse neutre contenant les chlorures, en utilisant des acides aminés tels que : Glycine, Alanine, Leucine, Lysine, Histidine, acide glutamique et Cystéine en tant qu'inhibiteurs verts. Le taux de corrosion a été calculé dans l'absence et la présence de l'inhibiteur de corrosion en utilisant des techniques de polarisation et d'impédance. Les résultats expérimentaux ont prouvé qu'un acide aminé simple comme la glycine peut être employé en tant qu'inhibiteur efficace de corrosion, une efficacité d'inhibition environ de 85% pourrait être atteinte aux concentrations très basses de l'acide aminé (0,1 mM). Pour le cas de l'alliage contenant une faible teneur en Ni (Cu -5Ni), 2.0mM de cystéine montre une efficacité remarquable (96%).

Ghareba, Omanovic [28] ont décrit l'effet inhibiteur de l'acide 12-aminododecanoïque (AA) sur la corrosion d'un acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.5 M) à différents pH (de 0.5 à 3.5), températures et temps d'immersion, et aussi dans des milieux corrosifs différents. Les mesures gravimétriques, les courbes de polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont révélé une excellente inhibition de (AA) de l'ordre de 98%, les résultats ont confirmé que (AA) maintient son efficacité élevée jusqu'à 323 K, ce qui indique que la monocouche adsorbée de (AA) est chimiquement stable dans le domaine de température étudié et ne désorbe pas de la surface de l'acier.

En conclusion de ce chapitre, 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 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, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, 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.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude. En particulier, pour la protection des alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement envisagés. Les acides aminés notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement, leur disponibilité, et leur biodégradabilité sont des composés prometteurs. C'est pourquoi les travaux rapportés dans ce mémoire portent sur l'étude de l'efficacité d'un acide aminé (la sérine) comportant simultanément les deux groupements fonctionnels

Chapitre 2

Méthodes d'étude de la corrosion et de l'inhibition

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

- Sur une surface métallique propre.
- Sur une surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes: [29,30 ,31].

2.1. Méthodes directes

Deux techniques principales sont mises en œuvre :

- La gravimétrie (mesure de la perte de masse de l'échantillon).
- La gazométrie (mesure du volume du gaz (dihydrogène) dégagé durant un essai de corrosion (acide) en immersion.

2.1.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids P subie par un échantillon de surface S pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence d'un inhibiteur. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante [32] :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad (2.1)$$

V peut être exprimée en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

P : la perte de masse en mg

S : la surface de l'échantillon en contact avec la solution en cm^2

t : la durée de l'immersion en heure

L'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur est donnée par la relation suivante

$$(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (2.2)$$

Où W et W_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

2.1.2. La gazométrie

Dans le cas où la corrosion s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène par exemple, on peut déterminer l'efficacité de l'inhibiteur en comparant le volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps en absence et en présence d'inhibiteur. Cette méthode donne de bons résultats. Il faut toutefois garder présent à l'esprit que les protons qui se dégagent au moment de l'attaque peuvent diffuser à l'intérieur du métal, si bien que le volume de gaz mesuré est inférieur au volume effectivement dégagé. C'est le cas en particulier de l'attaque acide de fer. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V = \frac{\Delta V_{H_2} \times M}{V_{mol} \times \rho \times \Delta t} \quad (2.3)$$

$\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}$: Le volume d'hydrogène dégagé par unité de temps

V_{mol} : volume molaire (22.4 L/mol dans les conditions normales de température et de pression).

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

ρ : masse volumique du métal.

L'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur dans ce cas est donnée par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \quad (2.4)$$

Où V et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'acier respectivement sans et avec inhibiteur.

2.2. Méthode indirectes (Méthodes électrochimiques)

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, et sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer:

2.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte, potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion. Il correspond à la différence de potentiel entre la solution et le métal. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution.

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit une indication sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire. L'allure des courbes enregistrées permet d'identifier certains phénomènes ayant lieu à la surface de l'électrode.

2.2.2. Méthode des droites de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe [$\text{Log } i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{corr}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{corr}$ (domaine cathodique).

➤ Pour la branche anodique ($E \gg E_{corr}$):

$$i_a = i_{corr} e^{\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a}} \quad (2.5)$$

$$E - E_{\text{corr}} = a + b \log (i) \quad (2.6)$$

$$\eta_a = a + b \log (i_a) \quad (2.7)$$

Où

η_a : polarisation anodique ($E - E_{\text{corr}}$)

a : l'ordonnée à l'origine.

➤ Pour la branche cathodique ($E \lll E_{\text{corr}}$):

$$i_c = -i_{\text{corr}} \cdot e^{-\frac{2.3(E - E_{\text{corr}})}{b_c}} \quad (2.8)$$

$$E - E_{\text{corr}} = a' + b' \log (i_c) \quad (2.9)$$

$$\eta_c = a' + b' \log (i_c) \quad (2.10)$$

η_c : polarisation cathodique ($E - E_{\text{corr}}$)

a' : l'ordonnée à l'origine.

Les équations (2.7) et (2.10) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\log (i) = f(E)$] doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel » (Figure 2.1).

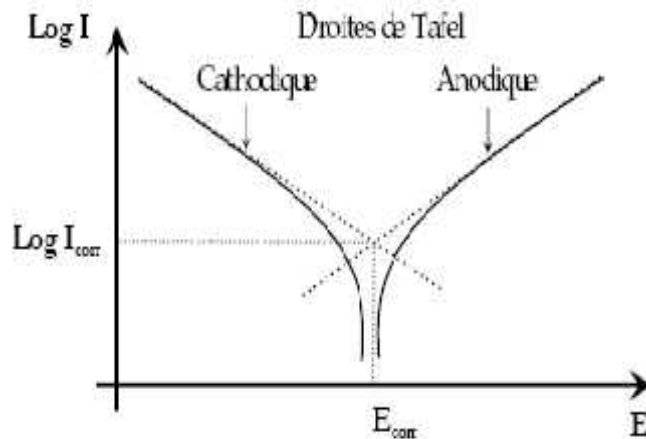


Figure 2.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de

Tafel [33].

2.2.3. Mesure de la résistance de polarisation

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal dans la région où cette courbe est linéaire (voir la Figure 2.2). Si les mesures sont faites au voisinage du potentiel de corrosion la résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.11)$$

β_a et β_c étant les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement.

La pente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ de la portion linéaire de la courbe de polarisation au voisinage de E_{corr} , peut être déterminée expérimentalement. Elle a la dimension d'une résistance, d'où le nom donné à la méthode. Plus la valeur de $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ est élevé et plus la valeur de I_{corr} est faible.

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. Ce qui évite toute modification de l'état de surface au cours de la détermination de la résistance de polarisation, en réduisant ainsi les phénomènes de transport et en négligeant les chutes ohmiques.

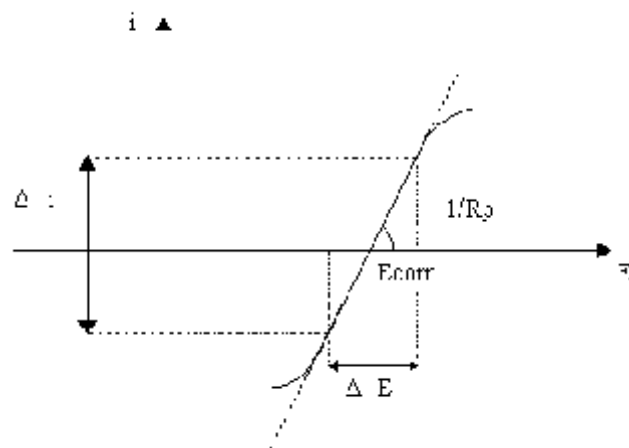


Figure 2. 2. Courbe de polarisation linéaire [34].

2.2.4. Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps sans perturbation importante.

La spectrométrie d'impédance électrochimique consiste à mesurer l'impédance, qui repose sur l'application d'une excitation électrique alternative, de faible amplitude de 5 à 10 mV, sur une large gamme de fréquences, à un point de la courbe de polarisation stationnaire.

Les fréquences balayées le long des mesures d'impédance vont généralement de quelques millihertz (mHz) à une centaine de Kilohertz (KHz). A basses fréquences, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface. Seuls les processus rapides sont visibles à hautes fréquences, et au fur et à mesure que celles ci diminuent, la contribution des étapes, de plus en plus lentes, apparaîtra.

L'impédance Z est définie, selon la loi d'ohm, par le rapport entre le courant et la tension :

$$Z = E / I \quad (2.12)$$

Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de potentiel en fonction de la fréquence, induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle par rapport à ce potentiel, selon les équations suivantes :

$$E = E^0 \sin(\omega t) \quad (2.13)$$

$$I = I^0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.14)$$

Où :

E^0 : Amplitude maximale du signal.

I^0 : Amplitude maximale du signal résultant

ω : Pulsation (rad /seconde).

φ : Angle de déphasage entre la tension et le courant

t : Temps (seconde).

L'analyse vectorielle fournit une bonne méthode de description de l'onde en termes d'amplitude et donc l'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire.

Une interface électrochimique est assimilée, au regard de son comportement, à un circuit électrique équivalent comprenant une impédance caractérisée exclusivement par un effet capacitif et un effet résistif (figure 2.3). Ce circuit équivalent doit refléter effectivement, par ses

composantes et son comportement, la réponse de l'interface électrochimique, à une excitation électrique identique.

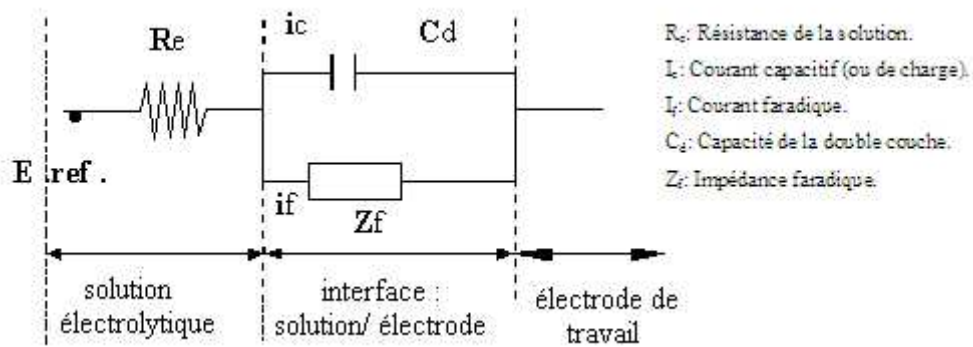


Figure 2.3. Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique [35]

- Le condensateur C_d , traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique, de part et d'autre de l'interface électrode/solution.
- L'impédance faradique, Z_f , traduit la contribution électrochimique du système (transfert de charge, transport de matière ou adsorption–désorption) dans la réponse électrique observée.

En négligeant l'effet de l'état de surface, l'impédance faradique (Z_f) a pour expression théorique :

$$1/Z_f = \partial I / \partial E + \sum (\partial I / \partial i_i) \cdot (\Delta i_i / \Delta E) + \sum (\partial I / \partial c_j) \cdot (\Delta c_j / \Delta E) \quad (2.15)$$

Où :

E : potentiel électrochimique.

I : le courant total traversant l'interface, fonction des constantes de vitesse K_i

i_i : la fraction de surface occupée par l'espèce i .

c_j : la concentration de l'espèce j .

Le premier terme de l'expression théorique correspond à la réaction interfaciale (transfert de charge), le second terme à l'adsorption tandis que le troisième terme est relatif au transport de matière.

On se limite ici à présenter le cas d'un système électrochimique simple régi par le processus d'activation, donc l'impédance faradique est remplacée par une résistance de transfert R_t . Les valeurs des composants de ce circuit (R_e , C_d , R_t), peuvent être déterminées à partir des diagrammes de Nyquist ou de Bode.

2.2.4.1. Diagrammes d'impédance

Il existe deux types de diagrammes:

Diagramme de Nyquist

C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \theta$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \theta$ et cela pour différentes fréquences.

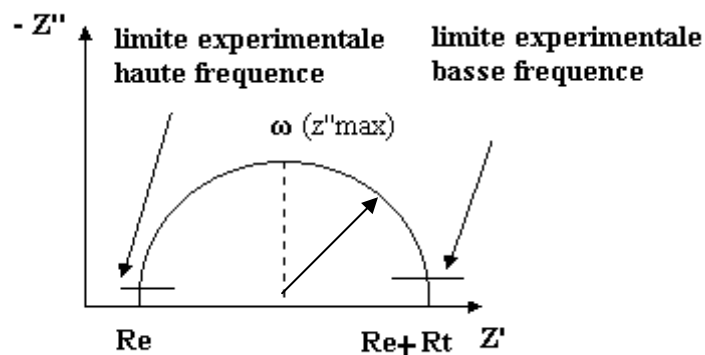


Figure 2.4. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation. [35]

La figure 2.4 indique un demi-cercle qui coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspond à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$. La fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire permet d'atteindre C_d en appliquant la relation :

$$(z_{max}) = 1/C_d \cdot R_t \quad (2.16)$$

Cette même fréquence donne aussi la valeur de R_t Par la relation :

$$R_t = 2 Z_{max} \cdot \text{tag} \quad (2.17)$$

La résistance de transfert de charge R_t , est identique à la résistance de polarisation R_p . Le diamètre du demi-cercle donne la résistance de polarisation. A partir de l'équation de Stern-Geary on obtient au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion.

Diagramme de Bode

En abscisses est porté le logarithme décimal de la pulsation et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part, la figure 2.5 obtenue permet d'atteindre R_e et $(R_e + R_t)$ et par extrapolation de sa partie linéaire médiane $1/C_d$. L'autre courbe $\varphi = f(\log \omega)$ présente un maximum qui permet le calcul de C_d .

Cette représentation donne les mêmes renseignements que la représentation de Nyquist mais offre l'avantage de raccourcir la durée des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences.

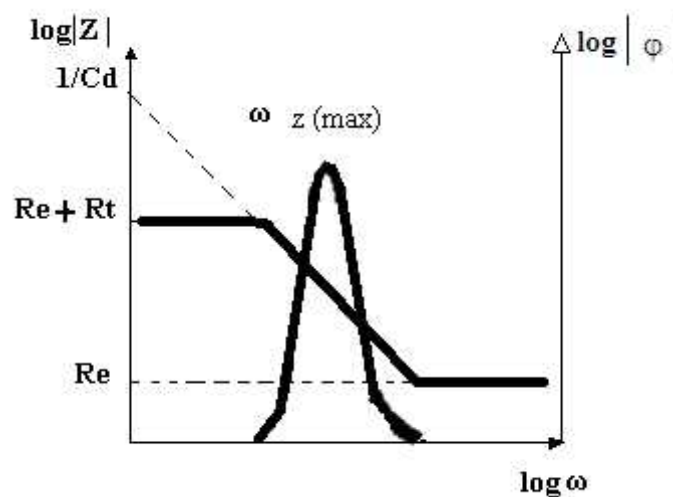


Figure 2.5. Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation. [35]

Expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons permettant d'exprimer l'efficacité d'une formulation inhibitrice. Connaissant la densité de courant de corrosion (i), la résistance de polarisation (R_p) ou la résistance de transfert (R_t), la formule (2.18) donne l'expression générale de l'efficacité d'un inhibiteur.

$$E (\%) = [1 - X/X_0] \cdot 100 \quad (2.18)$$

Où :

- Si l'on utilise la méthode de Tafel.

X et X_0 représentent respectivement la densité de courant de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur.

➤ Si l'on utilise la méthode de l'EIS.

X et X_0 représentent respectivement la résistance de transfert en absence et en présence de l'inhibiteur.

➤ Pour la méthode de R_p .

X et X_0 représentent respectivement la résistance de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur.

2.3. Analyse de surface

2.3.1. Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.

2.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing et analyse chimique.

2.3.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est une technique d'analyse de surface également connu sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide ; le tube à rayon X est équipé d'un Monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'échelle des abscisses est convertie en énergie de liaison

(équation 2.19). Elle est calculée par un simple bilan d'énergie en supposant que l'énergie de liaison de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique. L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique [36, 37,38].

$$h = EL + EC + \phi_A \quad (2.19)$$

Dans cette expression, h est l'énergie du rayonnement incident, EC , l'énergie cinétique des électrons émis, EL l'énergie de liaison des électrons et ϕ_A le travail de sortie du spectromètre. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'étudier des films qui ont une épaisseur comprise entre 10 Å et 100 Å [36]. Tous les éléments de la classification périodique peuvent être détectés avec une erreur de 1% à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium [36]. Les atomes lourds sont détectés avec une meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes qui renseigne sur les atomes légers (C, N, O) avec une bonne précision. Ceci est d'ailleurs une des raisons pour laquelle cette technique est très utile pour l'étude des couches formées en présence d'inhibiteurs organiques. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de faire des décapages progressifs de la surface afin de connaître la distribution des éléments à travers la couche [37].

Chapitre 3.

Dispositif expérimental.

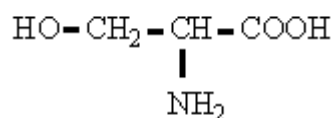
Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et gravimétriques, utilisées dans ce mémoire. Une description du matériau d'électrode, de l'électrolyte, et des montages réalisés, est également donnée.

3.1. Milieu électrolytique

L'électrolyte corrosif est une solution molaire acide préparée par dilution avec de l'eau distillée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%), de densité 1.19.

3.2. Inhibiteur

L'inhibiteur dont on a examiné l'efficacité au cours de cette étude est un acide aminé, il s'agit de la sérine, dont la formule chimique, caractérisée surtout par deux fonctions, acide carboxylique et amine, est la suivante :



3.3. Matériau d'électrode de travail

Le matériau d'électrode testé dans cette étude est un acier ordinaire au carbone, dont la composition est la suivante :

Tableau 3.1. Composition chimique de l'acier ordinaire utilisé.

Elément	C	Si	Mn	Cu	S	P	Al	Cr	Mo	Ni	V
% massique	0,13	0,32	0,64	0,15	0,012	0,01	0,038	0,081	0,011	0,083	0,01

Au centre de la pièce métallique de l'acier au carbone, sous forme de disque, un fil conducteur est soudé. L'ensemble est enrobé par une résine thermodurcissable qui permet de délimiter la section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. La section de l'acier exposée à la solution corrosive à une aire de 1cm².

3.4. Préparation de la surface de l'électrode de travail

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 de l'électrode qu' est réalisé à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (280, 400, 600 et 1200 mesh). Après le polissage, l'électrode subit un dégraissage avec l'éthanol, suivi d'un rinçage à l'eau distillée. L'échantillon est alors fixé sur le couvercle de la cellule puis immergé rapidement dans l'électrolyte.

3.5. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, en verre pyrex, à double paroi de contenance de 350mL. La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (Figure3.5).

- La contre-électrode est une grille en platine de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ placée vis-à-vis de l'électrode de travail.
- Une électrode de référence est une électrode de référence au calomel saturé (ECS), dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.
- L'électrode de travail est un disque en acier au carbone de 1 cm^2 de section.

Ces trois électrodes sont plongées dans l'électrolyte avec un positionnement relatif constant d'une expérience à l'autre. La cellule électrochimique à double paroi est reliée au bain thermostaté par une circulation d'eau afin de contrôler la température de la solution.

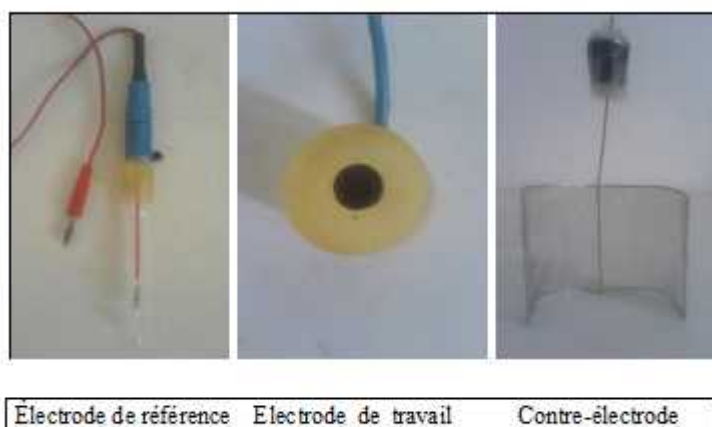


Figure 3.1. Les électrodes utilisées dans les études électrochimiques.



Fig 3.2. Photo du cellule électrochimique (à droite) et du bain thermostatée(à gauche)

3.6. Chaîne de mesure électrochimique

La chaîne de mesure utilisée pour l'ensemble des techniques (résistance de polarisation R_p , droites de Tafel et impédance électrochimique) est schématisée par la figure 3.7. Elle comprend :

- Un potentiostat/Galvanostat EG&G (PAR 273A) muni d'une carte d'interface.
- Un analyseur de fréquence EG&G (type 5210).
- Un micro-ordinateur.
- Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes.

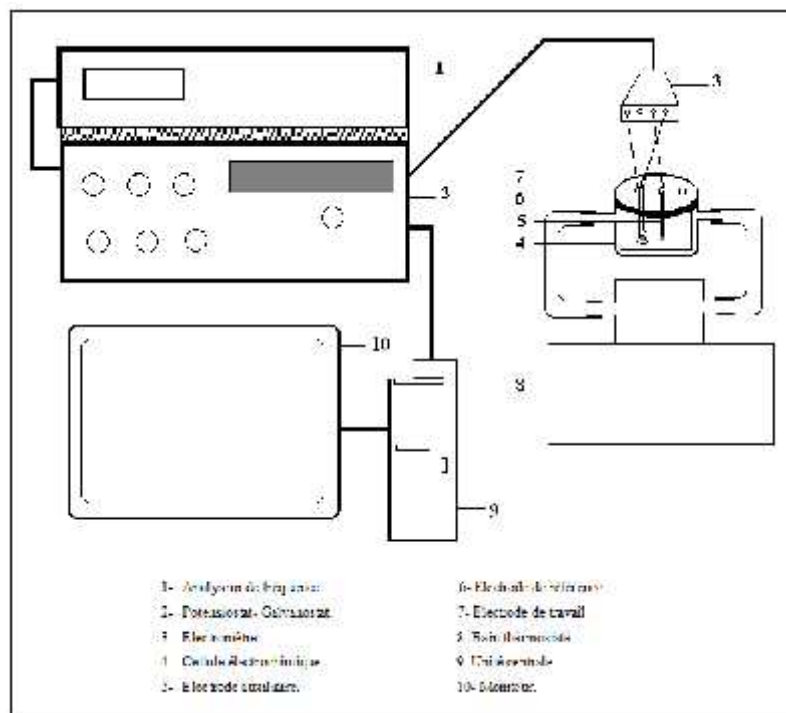


Figure 3.3 .Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique. [34]



Fig 3.4. Photo du potentiostat/gavanostat EG&G (PAR 273A), en dessous, et de l'analyseur de fréquence EG&G (type 5210), en dessus.

3.6.1. Acquisition et traitement des données

Deux types de logiciels pilotent la chaîne de mesure à travers deux cartes d'interface:

- Le logiciel de corrosion SOFT CORRIII : Ce logiciel permet entre autres d'effectuer des mesures par la technique de la résistance de polarisation linéaire et celle des droites de Tafel.
- Le logiciel POWER SUITE : Ce logiciel permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS).

3.6.2. Paramètres électrochimiques

Au cours des essais électrochimiques, à une température de 25°C, on utilise en outre, des paramètres fixes.

- Pour la mesure du potentiel libre, le temps de stabilisation du potentiel libre de l'acier est de 1 heure.
- Pour la technique de Tafel, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. Le balayage de potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique de -250 mV jusqu'à 250 mV par rapport au potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage égale à 0.5 mVs⁻¹.

- Pour la spectroscopie d'impédance électrochimique, les spectres sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdales ($E = E_0 + e^{i\omega t}$) de 5 mV d'amplitude crête à crête autour du potentiel libre, les balayages en fréquence sont effectués dans la gamme 100 kHz et 10 mHz.

3.7. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode ne nécessite pas un appareillage important. Son principe consiste à mesurer la masse ainsi que les dimensions du substrat métallique avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Les coupons sont du parallélépipède schématisé sur la Figure 3.5.



Figure 3.5. Schéma du coupon utilisé

Les essais sont réalisés dans des béchers de 40 mL, dans chacun on introduit une pince en plastique pour fixer le coupon de telle façon que le maximum de la surface de coupon soit en contact avec la solution.

Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de la sérine. L'efficacité inhibitrice est déterminée après une durée fixe d'immersion, à une température de travail donnée. La Figure 3.6 représente le dispositif utilisé pour nos essais.

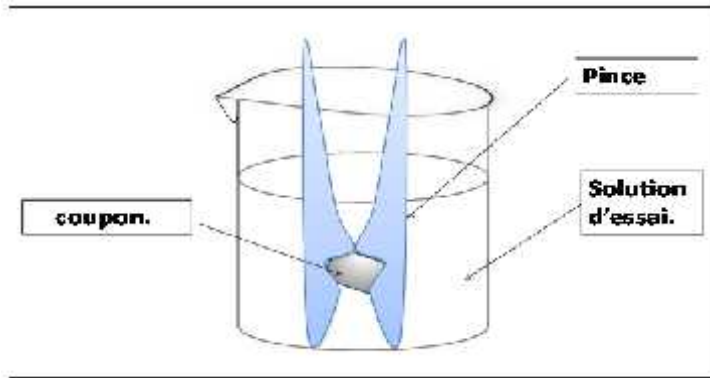


Figure 3.6. Montage utilisé pour les essais de mesure gravimétrique.

Chapitre 4.

Résultats et discussion.

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus dont l'objectif est de mettre au point un inhibiteur de corrosion répondant aux exigences actuelles du marché de la protection de l'acier contre la corrosion acide ; il s'agit de tester la sérine, acide aminé naturel, comme substance inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Dans notre travail nous avons utilisé deux techniques : La perte de poids et les méthodes électrochimiques (méthode de Tafel, impédance électrochimique). L'utilisation de ces différentes techniques et la confrontation de leurs résultats permet dans un premier temps de valider nos résultats expérimentaux. Dans un deuxième temps la lecture et l'analyse de ces résultats permettent de comprendre le mécanisme et définir les limites d'action de ce produit naturel.

La première technique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence de l'inhibiteur, notamment la concentration et le temps.

La méthode électrochimique est utilisée pour déterminer le type et le mode d'action de cet inhibiteur (inhibiteur anodique, cathodique ou mixte).

4.1. Etude gravimétrique

Une fois nos échantillon trempés dans la solution corrosive (HCl 1M), à 25°C, sans ou avec différentes concentrations en inhibiteur, nous avons suivi, par pesée, l'évolution de la perte de poids en fonction du temps. Après chaque 24 h, l'échantillon est retiré, rincé, séché et ensuite pesé. L'efficacité inhibitrice est déterminée en fonction de la durée d'immersion et de concentration en inhibiteur.

Les tableaux 4.1 et 4.2 donnent les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice (EI%) déterminées par gravimétrie en fonction du temps d'immersion, pour différentes concentrations de la sérine en milieu chlorhydrique 1 molaire.

Tableau 4.1. Vitesse de corrosion de l'acier en ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{j}$) dans HCl 1M sans et avec addition de la sérine à 25°C .

t(jours) C (mg/L)	1	2	3	4	5	6
A blanc	3.11	2.96	2.84	2.72	2.69	2.65
100	2.77	2.55	2.34	2.23	1.99	1.53
250	2.31	2.03	1.94	1.78	1.62	1.47
300	2.10	1.97	1.68	1.58	1.37	1.04
350	1.91	1.79	1.63	1.46	1.31	0.74
400	1.97	1.83	1.65	1.52	1.35	0.83

Tableau 4.2. L'efficacité inhibitrice en (%) de la sérine dans HCl 1M à 25°C .

t (jours) C (mg/L)	1	2	3	4	5	6
100	10.93	13.85	17.60	18.01	26.02	42.26
250	25.72	31.41	31.69	34.55	39.77	44.52
300	32.47	33.44	40.84	41.91	49.07	60.75
350	38.58	39.52	42.60	46.32	51.30	72.07
400	36.65	38.17	41.90	44.11	49.81	68.67

A partir des résultats obtenus dans les tableaux 4.1 et 4.2 nous pouvons faire les remarques suivantes :

Nous remarquons qu'en absence de la sérine la vitesse de corrosion est très importante de l'ordre de $3 \text{ mg}/\text{cm}^2.\text{j}$. Cette vitesse semble diminuer légèrement avec le temps du fait de l'apparition de produits de corrosion à la surface de l'échantillon.

En présence de l'inhibiteur, la vitesse de corrosion diminue progressivement à la fois avec la concentration et avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution est due vraisemblablement à l'adsorption à la surface des molécules de l'inhibiteur et la formation spontanée d'une couche protectrice du métal en diminuant sa dissolution [39]. La figure 4.2 montrant l'évolution de l'efficacité en fonction du temps met en évidence le renforcement de

cette couche avec la durée d'immersion en passant de 38% à près que 72% pour une concentration de 350 mg/L pendant 6 jours.

Par ailleurs, la vitesse de corrosion diminue ainsi donc l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de **72.07 %**. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal [40]. L'adsorption de la sérine sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux [41].

La variation de l'efficacité inhibitrice de la sérine en fonction du temps d'immersion et La vitesse de Corrosion en fonction du temps d'immersion sont illustrées par les Figures 4.1 et 4.2.

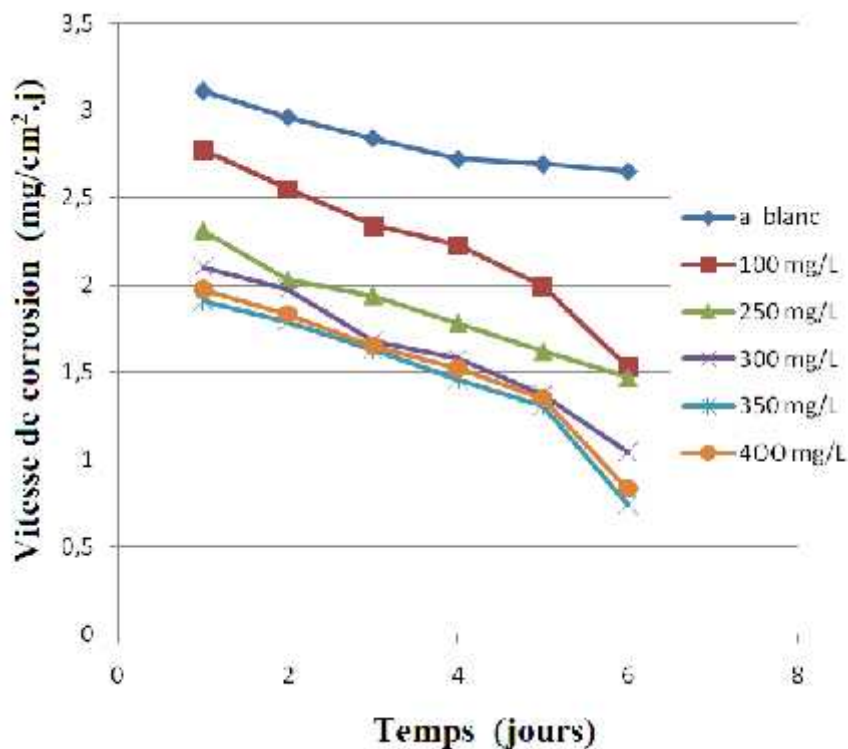


Fig. 4.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier, dans HCl 1M, en fonction de la durée d'immersion pour différentes concentration à 25°C.

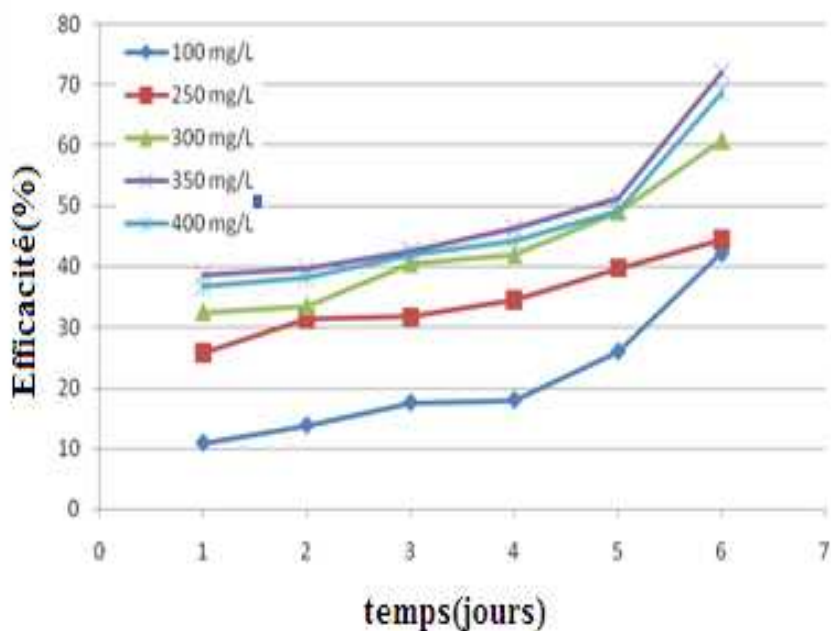


Fig. 4.2. Variation de L'efficacité inhibitrice, dans HCl 1M, en fonction de la durée d'immersion pour différentes concentration à 25°C.

4 .2. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges,...).

4.2.1. Courbes de polarisation (méthode de Tafel)

La stabilisation du potentiel libre de l'acier est atteinte après une attente de 30 minutes; les mesures peuvent alors être effectuées.

La Figure 4.3 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier, en milieu HCl 1M à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau 4.3.

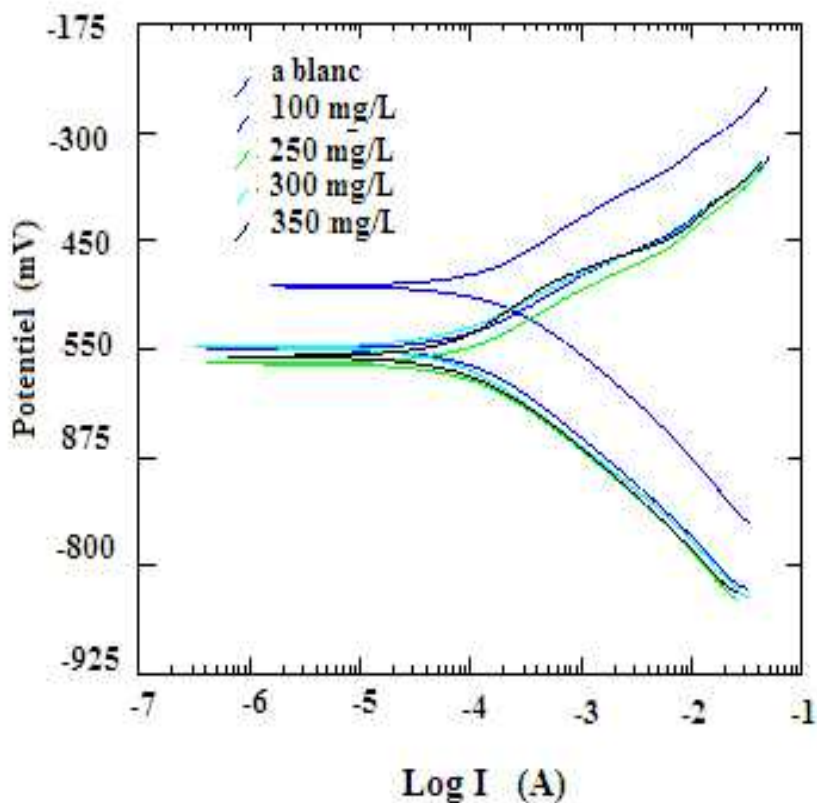


Figure 4.3. Courbe de la polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de la sérine.

Tableau 4.3. Résultats obtenus par la méthode de Tafel dans du HCl (1M)

Concentration de la sérine (mg/L)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$b_a \cdot 10^3$ (mV/dec)	$b_c \cdot 10^3$ (mV/dec)	EI(%)
0	-526	170	97	111	/
100	-550	101	79	107	40.58
250	-592	100.2	81	103	41
300	-590	69.79	71	102	58
350	-582	64.46	77	99	62
400	-582	70.75	75	104	58

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

L'action de l'inhibiteur se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺.

L'ajout de l'inhibiteur fait varier légèrement les valeurs de la pente cathodique bc. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur.

Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, confirmant ainsi le caractère mixte de l'inhibiteur avec toutefois une légère tendance anodique.

4.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes, appelés diagramme de Nyquist.

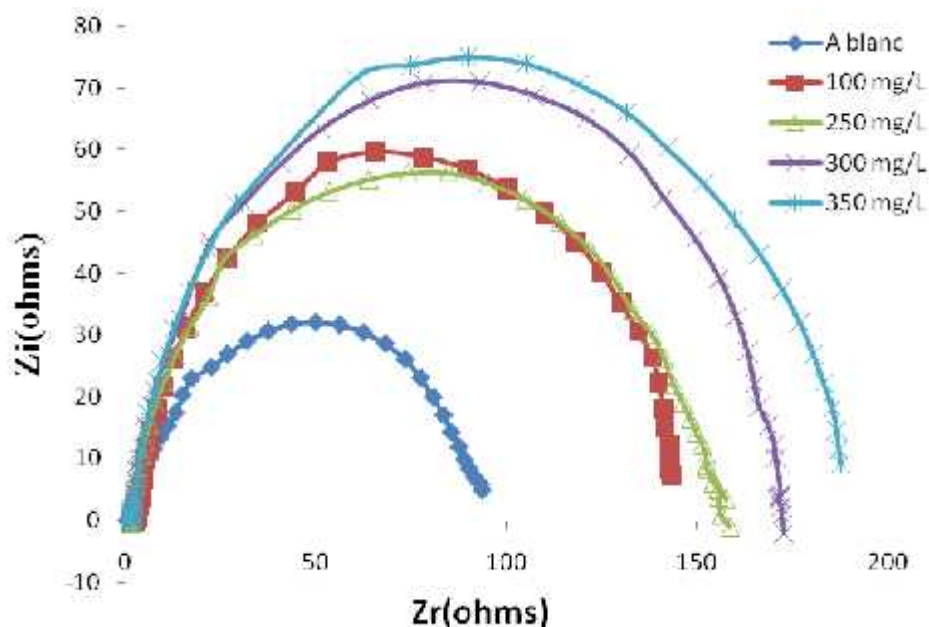


Fig.4.4. Diagramme de Nyquist de l'acier, dans HCl 1M, pour différentes concentration à 25°C, après 1h d'immersion.

Tableau 4.4. Résultats obtenus par la méthode d'impédance dans du HCl (1M).

Concentration de la sérine (mg/L)	R_t ($h \cdot cm^2$)	Cd ($\mu F/cm^2$)	Efficacité (%)
0	100.5	1440	/
100	145.7	309.5	31
250	159.4	383.9	36.95
300	171.8	361.1	41.5
350	190	306.1	47
400	183	413	45

Les résultats obtenus par la méthode d'impédance sont regroupés dans le tableau 4.4 après examen de ces résultats, on peut conclure que:

Les valeurs de la résistance de transfert (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de la sérine. L'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur, calculé à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges (R_t) et atteint une valeur de **47%**. L'addition de la sérine conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance, ceci est dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption des molécules de notre produit sur le substrat métallique. On a une diminution de la capacité de double couche causée par le remplacement des molécules d'eau et d'anions ayant une grande constante diélectrique par des molécules de l'inhibiteur ayant une constante diélectrique moindre, ce phénomène a pu être constaté dans plusieurs travaux. [42], [34]

4.3. Comparaison des résultats d'efficacité obtenus par les trois méthodes

La variation de l'efficacité inhibitrice de la sérine déterminée par les trois méthodes ; à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et de l'impédance en fonction de la concentration de la sérine en milieu HCl 1M est illustrée par la Figure 4.5.

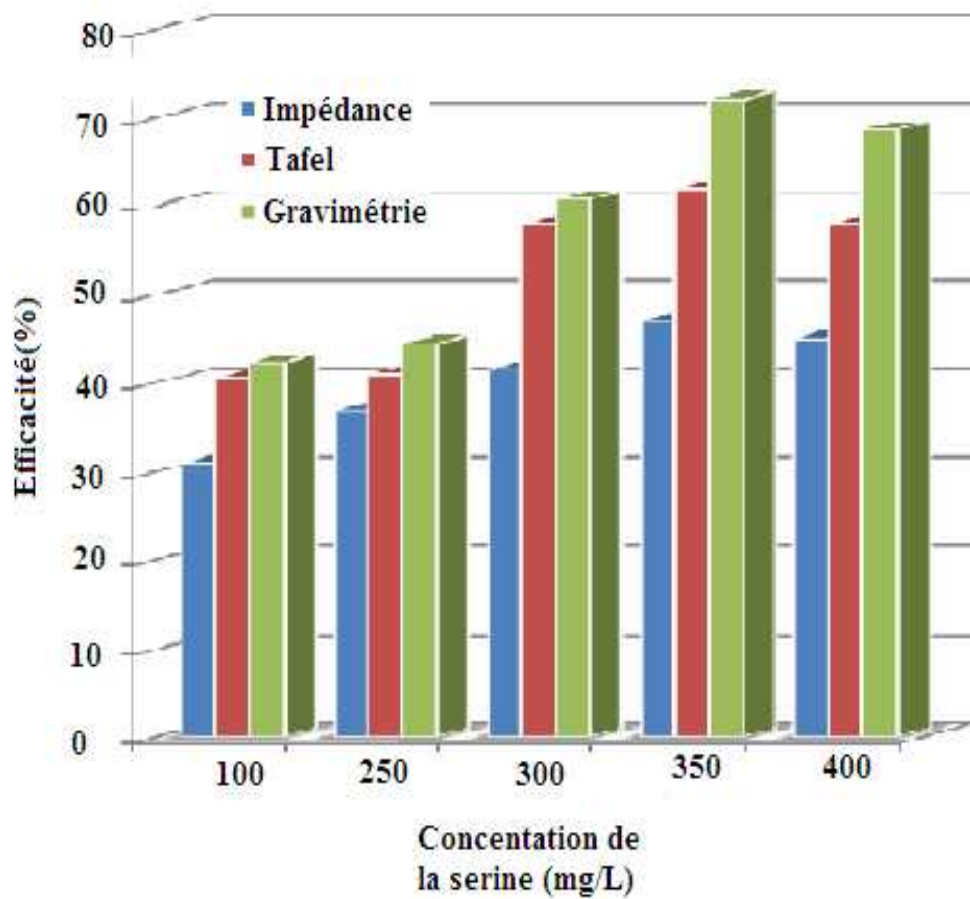


Figure 4.5. Variation de l'efficacité inhibitrice de la serine déterminée par les trois méthodes de mesure en fonction de sa concentration.

Nous constatons qu'il y a un accord raisonnable entre les valeurs de EI(%) déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques. Cependant, les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminée, par l'impédance sont plus faibles que celles déterminées par les deux autres méthodes.

Cette différence est due tout simplement à la courte durée d'immersion dans le cas de l'étude électrochimique transitoire (1 h) et dans le cas de l'étude électrochimique stationnaire (1h30min). En effet, il y a formation d'un film protecteur plus important dans le cas de la gravimétrie dont le temps d'immersion est de 6 jours, ce qui explique l'écart entre les valeurs obtenues.

Finalement le produit testé (sérine) s'avère très intéressant dans la mesure où il permet une protection suffisante de plus de 72% et qui progresse avec le temps de séjour pour atteindre des valeurs encore plus importantes à des concentrations de l'ordre de 350 mg/L. Son mode d'action se traduit par une adsorption spontanée et une adhésion progressive des molécules de l'inhibiteur sur

la surface. Selon les résultats obtenus cette action se traduit par un blocage géométrique des sites actifs sans modifications des mécanismes des réactions de corrosion (oxydation du métal et réduction de l'hydrogène).

Conclusion

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur d'un inhibiteur organique appartenant à la famille des acides aminés qui est la sérine vis-à-vis de la corrosion d'un acier ordinaire largement utilisé dans les structures industrielles dans un milieu très corrosif, il s'agit d'une solution aqueuse molaire d'acide chlorhydrique à 25°C.

Le choix de cette substance est dicté par d'une part son inoffensivité envers l'environnement, sa biodégradabilité, sa non toxicité vis-à-vis des êtres vivants et sa grande disponibilité et d'autre part du fait de l'existence en sa structure chimique de groupements fonctionnels tels que amine et carboxyle à priori favorables à une action inhibitrice efficace.

Nous avons évalué la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la sérine par différentes techniques disponibles au niveau de notre laboratoire. La technique de gravimétrie a permis d'accéder à l'efficacité par la détermination de la perte de poids en fonction de la durée d'immersion et de la concentration en sérine. La méthode de Tafel, grâce au montage de polarisation électrochimique à trois électrodes, nous a conduit non seulement à évalué l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction des différents paramètres étudiés mais également, par l'analyse de nos courbes, nous avons pu déterminer la nature du mécanisme d'adsorption mis en jeu et le mode d'action exercé par l'inhibiteur. Finalement la technique d'impédance a permis de valider les résultats préalablement obtenus.

Les résultats obtenus, montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; une concentration optimale efficace a pu être déterminée. Elle est de l'ordre de 350 mg/L à une température de 25°C. L'efficacité atteinte est de l'ordre de 72% après 6j d'immersion. Nous avons constaté une augmentation constante de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation du temps d'immersion pendant les tests de gravimétrie et vérifié par les tests de polarisation ce qui traduit une évolution positive du comportement de notre film formé à la surface, constitué de molécule adsorbées de sérine. L'analyse approfondie des courbes de polarisation, montre que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte avec toutefois une légère tendance anodique. Il agit par blocage géométrique des sites de corrosion sans modification des cinétiques des réactions élémentaires mises en jeu.

Par conséquent, nous pouvons conclure au terme de cette modeste contribution que la sérine peut donner satisfaction par ses propriétés intéressantes à être utilisé en qualité d'inhibiteur en milieu acide. Naturellement une étude approfondie est nécessaire pour travailler

dans des conditions réelles en examinant plus de paramètres tels que la température, la concentration, la nature du milieu corrosif et la nature du matériau, etc.

[1] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, Corrosion 2004, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).

[2] S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, British corrosion journal, Vol.32, Issus 4, p269 (1997).

[3] D. LANDOLT, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[4] J. BERNARD, A .MECHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, (1969). Métallurgie général, masson et CIE, Edition, Paris.

[5] D. LANDOLT, (1997), Corrosion et chimique de surface des matériaux, Edition Presse polytechniques et universitaire Romandes.

[6] JOSEPH, F.BOSICH, Prévention de la corrosion, Edition, 1972, Paris.

[7] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, 207 th Meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).

[8] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, CLI International, INC, HOUSTON, TX, /InterCorr/96 (1996)

[9] C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).

[10] H.E. WALDRIP, Corrosion, 4, 12 (1948) 611.

[11] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms.

[12] W .LOYD. JONES, Consultants International, Tulsa, Oklahoma (1988).

[13] W.J. LORENZ, F. MANSFELD , Procedures of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, (1985) 23.

[14] I.L. ROZENFELD, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, New York (1981).

[15] G.H. NANCOLLAS, Corrosion, 39, 3 (1983) 77.

- [16] E. SCHASCHL, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.
- [17] F. Moran, Techniques de l'ingénieur, COR1000.
- [18] P. LORBEER, W.J. LORENZ, Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.
- [19] F.H. KARMAN, E. KALMAN, I. CSERNY ET AL, Electrochim Acta, 43 (1998) 69.
- [20] N. TSUJI, K. NOZAWA, Corros. Sci., 42 (2000) 1523.
- [21] N. HACKERMAN, E.M. MCCAFFERTY, Procedures of the 5th International congress on metal corrosion, Tokyo (1972) 542.
- [22] C. FIAUD, S. BENSARSA, ET AL, Brit. Corr. J., 22 (1987) 109.
- [23] T. SUZUKI, H. NISHIHARA, K. ARAMAK I. Corrosion Science, 1996, vol. 38, pp. 1223-1234.
- [24] M.R. ALEXANDER, G. BEAMSON, C.J. BLOMFIELD . Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001, vol. 121, pp. 19-32.
- [25] M. ÖZCAN, J Solid State Electrochem (2008) 12:1653–1661
- [26] N.H. HELAL, W.A. BADAWEY , Electrochimica Acta 56 (2011) 6581– 6587
- [27] A. BADAWEY, M. ISMAIL, M. FATHI , Electrochimica Acta 51 (2006) 4182–4189
- [28] S. GHAREBA, S. OMANOVIC, electrochimica acta 56 (2011) 3890–3898
- [29] C. FIAUD, Techniques-ingénieur, CORR 660 (2006).
- [30] M.R. GREGG, , Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion, Paper n° 04422 (2004).
- [31] S. PAPA VINASAM, Journal of science and engineering, corrosion, Vol 62, n°1, Nace International, Houston, TX, January (2006).

- [32] F. BENTISS, " hétérocycles pentaatomique : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes ", thèse de doctorat, université des sciences et technologies, Lille, (2006).
- [33] M. LEBRINI, " synthèse et étude physicochimique de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", thèse de doctorat, université des sciences et technologies, Lille, (2005).
- [34] H.HAMITOUCHE- Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines- USD de Blida-mémoire de magister(2005).
- [35]C.GABRIELLI -technique de l'ingénieur-traité analyse et caractérisation-PE2210.
- [36] A. CORNET, J. P. DEVILLE, Physique et Ingénierie de Surface, EDP Sciences, 1998.
- [37] D. DAVID, R. CAPLAIN, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Société française de métallurgie (1988).
- [38] J. M. LAYET, Microcaractérisation de solides, CNRS (1989).
- [39]S. MURALIDHARAN, K.L.N. PHANI, S. PITCHUMANI, S. RAVICHANDRAN, S. IYER VENKATAKRISHNA, J. ELECTROCHEM. , Soc, 142, 1478 (1995).
- [40] R. S. CHAUDHARY, S. SHARMA, INDIAN J. CHEM. Technol. 6, 202 (1999).
- [41] M. ABDALLAH, Corros. Sci. 44, 717 (2002).
- [42] H. MIRGHASEM , F .L STIJN , M. MERTENS, AND R. ARSHADI, -corrosion science –V.45-(2003).