



Article original

Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 M par l'acide hexa méthylène diamine tétra méthyle phosphonique

Corrosion inhibition study of iron in sulphuric acid 1M by hexa methylene diamine tetra methyl-phosphonic acid

**Iaamari My Rachid^{1*}, BENZAKOUR Jaouad¹, Berrekhis Fatima²,
DERJA Ahmed¹, VILLEMIN Didier³.**

1 Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Environnement, Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, BP 2390, Marrakech, Maroc

2 Laboratoire de Chimie Physique, Ecole Normale Supérieure, BP 2400, Marrakech, Maroc.

3 École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen UMR 6507 CNRS,
Bd Maréchal Juin 14050 Caen Cedex, France

RESUME

L'effet inhibiteur de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP) sur la corrosion du fer en milieu H_2SO_4 1M a été étudié à l'aide des méthodes électrochimiques et gravimétriques. Les courbes de polarisation indiquent que le composé est un inhibiteur mixte, réduisant à la fois les courants de corrosion cathodique et anodique. L'adsorption de HMDTMP à la surface du fer suit l'isotherme du modèle de Langmuir, et la valeur obtenue de l'énergie libre de Gibbs confirme la nature chimique de l'adsorption. Les mesures d'impédance électrochimiques montrent que la variation des paramètres d'impédance (R_t et C_{dl}) avec la concentration de HMDTMP est indicative. L'adsorption de cette molécule conduit à la formation d'une couche protectrice sur la surface du fer.

Mots clés : Corrosion; fer; acide phosphonique; Inhibition; acide sulfurique ; adsorption.

ABSTRACT

The efficiency of hexa methylene diamine tetra methyl-phosphonic acid (HMDTMP), as corrosion inhibitor for iron in 1M H_2SO_4 , has been determined by gravimetric and electrochemical measurements. Polarization curves indicate that the compound is mixed inhibitor, affecting both cathodic and anodic corrosion currents. Adsorption of HMDTMP derivatives on iron surface is in agreement with the Langmuir adsorption isotherm model, and the calculated Gibbs free energy value confirms the chemical nature of the adsorption. EIS results show that the change in the impedance parameters (R_t and C_{dl}) with concentration of HMDTMP is indicative. The adsorption of this molecule leads to the formation of a protective layer on iron surface.

Keywords: Corrosion; iron; phosphonic acid; Inhibition; sulphuric acid; adsorption



INTRODUCTION

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés [1-4].

En général, l'adsorption est décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal et de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte [5-7]. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique met en jeu un i ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés. Comme il peut aussi se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres [8-12].

Un grand nombre de composés organiques a été étudiés comme inhibiteurs de corrosion du fer et ces alliages en milieux acides [13-15]. La plupart d'eux sont toxiques pour l'environnement. Cela conduit les chercheurs au développement d'inhibiteurs non toxiques, tels que les tryptamines [16-17], Cefazoline [18] et les Mebendazoles [19].

Les phosphonates, initialement utilisés dans le traitement des eaux, ont été ultérieurement révélés être de bon inhibiteurs de corrosion [20-24]. Leur impact sur l'environnement a été signalé comme négligeable aux concentrations utilisées pour l'inhibition de la corrosion [25-26]. L'utilisation des acides phosphoniques pour la protection du fer et ses alliages de la corrosion

dans différents milieux a fait l'objet de travaux rapportés par plusieurs chercheurs [27-33].

Le but de ce travail est l'étude, au moyen des mesures électrochimiques et gravimétriques, de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu H_2SO_4 1M par l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP).

PARTIE EXPERIMENTALE

La cellule électrochimique est un cylindre en verre Pyrex fermé par un couvercle comportant quatre passages dont trois pour adapter les électrodes.

L'électrode de travail est une Electrode à disque tournant (CTV 101, speed control) de fer Armco de surface 1 cm^2 . Avant chaque manipulation l'électrode de travail est polie avec du papier en carbone de silicium du grade 400 au grade 1200, puis nettoyée dans un bain ultra-son et lavée à l'eau distillée.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée. La contre électrode est une grille de platine de grande surface. L'électrolyte est une solution de H_2SO_4 1M en présence et en absence de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP). La structure moléculaire de ce composé organique est schématisée sur la Figure 1.

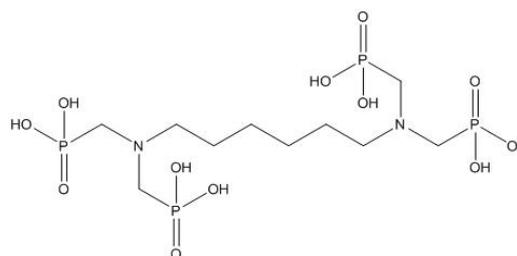


Figure 1 : structure moléculaire de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP)

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans une cellule à double paroi munie d'un thermomètre. Un thermostat à circulation d'eau permet de maintenir l'électrolyte à la température désirée. Le volume de l'électrolyte est de 100 ml. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de dimensions $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.05\text{ cm}$. Après un temps d'immersion (24 h), les échantillons ont été retirés, rincés à l'eau distillée,



lavés avec de l'acétone, séchés et pesés. Les mesures électrochimiques ont été réalisées l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type Voltalab, PGZ100, Radiometer Analytical, piloté par ordinateur.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte en masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en oeuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les échantillons sont immergés dans H₂SO₄ 1M, sans et avec addition de HMDTMP à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 25°C. La valeur est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$IE\% = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100$$

où W_0 et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion du fer après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (W) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ($IE\%$) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de HMDTMP.

Tableau 1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion du fer en milieu H₂SO₄ sans et avec addition de HMDTMP à 25°C.

C_{inh} (mol.dm ⁻³)	W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE (%)
blanc	0.58	-
10 ⁻⁴	0.23	60.3
5×10 ⁻⁴	0.10	82.7
10 ⁻³	0.07	87.9
5×10 ⁻³	0.02	96.5

L'analyse des résultats du tableau 1 nous montre

clairement que l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique possède d'excellente propriété inhibitrice de la corrosion du fer en milieu H₂SO₄ 1M. Nous remarquons, que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration de l'inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 96.5%.

2. Courbes de polarisation

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte en masse, 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 à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de HMDTMP, à différentes concentrations, en milieu H₂SO₄ 1M à 25°C sont représentées sur la figure 2.

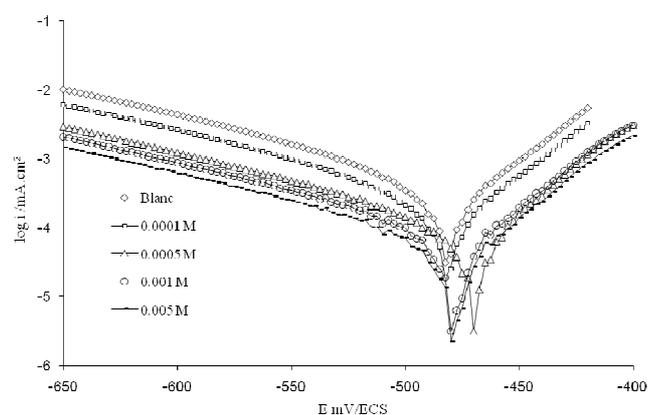


Figure 2. Courbes de polarisation du fer dans H₂SO₄ 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de HMDTMP à 25°C. Vitesse de balayage = 1mV/s.



Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} , du potentiel de corrosion E_{corr} , des pentes de Tafel cathodique b_c et anodique b_a et de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) pour différentes concentrations de HMDTMP sont reportés dans le tableau 2. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$IE\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0}$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion du fer déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Les courbes de polarisation cathodiques en présence et en absence de l'inhibiteur se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface du fer se fait selon un mécanisme d'activation pure. Ce résultat montre que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'ajout de HMDTMP testé [34].

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que l'addition de cet inhibiteur entraîne une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques sans modifier la valeur du potentiel de corrosion. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur utilisé. A la lumière des résultats présentés dans le tableau 2, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de HMDTMP et atteint une valeur maximale de 95.3 % pour une concentration de 5×10^{-3} M.

Tableau 2. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion du fer dans H_2SO_4 1 M sans et avec addition de HMDTMP à $25^\circ C$.

C_{inh} (mol/l)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	b_a (mV.dec ⁻¹)	b_c (mV.dec ⁻¹)	EI%
Blanc	-480	542	41,4	-131	-
10^{-4}	-481	220	40,5	-108	59.4
5×10^{-4}	-474	94,5	38,7	-113	82.5
10^{-3}	-480	82,3	40,4	-112	84.8
5×10^{-3}	-480	25,3	36,1	-112	95.3

D'autre part, nous remarquons que les résultats ayant trait aux mesures gravimétriques et ceux relatifs aux mesures électrochimiques sont en bon accord.

3. Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de HMDTMP, obtenues à partir de l'étude gravimétrique ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur. Le taux de recouvrement (θ) de la surface par les molécules de l'inhibiteur, peut être déterminé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{w_0 - w_{inh}}{w_0}$$

où w_0 et w_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Selon l'isotherme de *Langmuir*, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

avec K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration

de l'inhibiteur C_{inh} est linéaire (figure 3),

indiquant que l'adsorption du produit se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir. La valeur de la constante d'équilibre (K_{ads}) a été calculée. K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -2.303RT \log(55.5K_{ads})$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ($mol\ l^{-1}$) [25]. Les valeurs de K_{ads} et l'énergie libre ΔG_{ads}° , calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont respectivement égales à $1,11 \times 10^4\ L\ mol^{-1}$ et $-33.02\ kJ/mole$. La valeur négative de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la



couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 kJ mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [38-42]. La valeur de ΔG_{ads}° calculée montre que l'adsorption de HMDTMP est chimique.

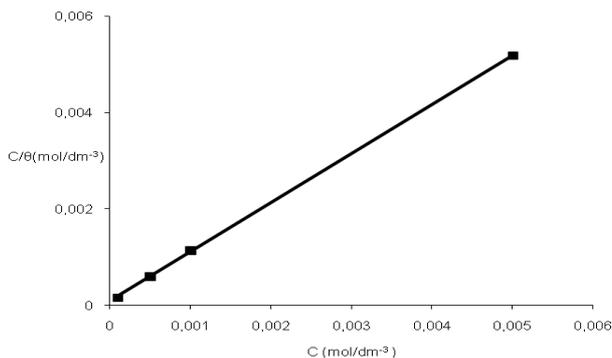


Figure 3. Isotherme d'adsorption de Langmuir du fer dans H_2SO_4 1M en présence de HMDTMP à 25°C .

4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [35].

Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence 100 KHz-50 mHz, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV. Les diagrammes de Nyquist sont réalisés en milieu H_2SO_4 1M aéré à 25°C en présence et en absence d'inhibiteur après une immersion pendant une heure en circuit ouvert.

Les diagrammes de Nyquist du fer immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP) sont présentés sur la figure 4.

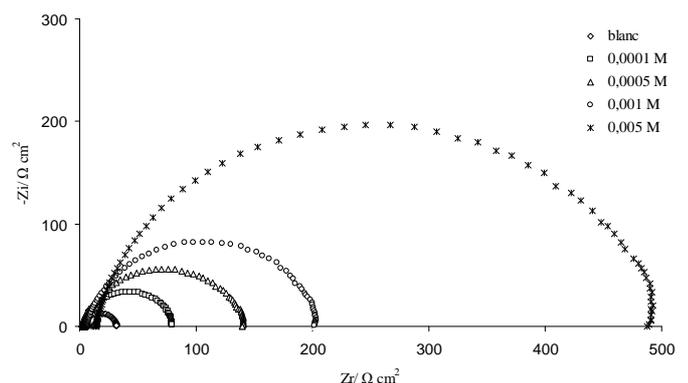


Figure 4. Diagrammes de Nyquist du fer dans H_2SO_4 1M sans et en présence de différentes concentrations de HMDTMP

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [36-37], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [38-41].



Le Circuit électrique équivalent (CCE) employé pour ce système est présenté sur la figure 5. Les paramètres électrochimiques obtenus après simulation sont représentés dans le tableau 3. L'efficacité inhibitrice de corrosion du fer est calculée à partir de R_t selon la relation:

$$IE\% = \frac{R_{inh} - R_t}{R_{inh}} \times 100$$

où R_t et R_{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge du fer dans H_2SO_4 1M sans et avec addition de l'inhibiteur.



Figure 5. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

R_s : résistance de l'électrolyte, R_t : résistance de la double couche, C_{dl} : capacité de la double couche.

Tableau 3. Paramètres impédancemétriques et efficacité inhibitrice de la corrosion du fer dans H_2SO_4 1 M à différentes concentrations de HMDTMP.

C_{inh} (mol/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	EI %
Blanc	2,45	48,91	29,1	-
10^{-4}	3,64	32,89	76,4	61.9
5×10^{-4}	3,75	28,73	138,4	78.9
10^{-3}	6,47	20,24	196,5	85.2
5×10^{-3}	13,6	8,31	480.6	93.9

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes:

- Les valeurs de R_t augmentent considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité du film formé diminue pour atteindre une valeur de $8.3 \mu F.cm^{-2}$. Ce résultat montre ainsi l'effet inhibiteur important de HMDTMP. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité présentée dans le modèle d'Helmholtz par [42] :

$$C_f = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e}$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur semble diminuer la surface des sites actifs présents à la surface du métal. Cette diminution peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal et par suite l'accroissement de la résistance de transfert R_t ce qui donne une efficacité inhibitrice maximale de 93.9 % à 5×10^{-3} mol/L.

- Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation et l'étude gravimétrique.



5. CONCLUSION

Nous avons examiné dans ce travail, l'inhibition de la corrosion du fer en milieu H_2SO_4 1M par l'acide hexaméthylène diamine tétra méthylène phosphonique (HMDTMP). Nous pouvons conclure que :

- l'étude gravimétrique montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 96 %.

- Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que l'addition de cet inhibiteur entraîne une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques, toutefois sans déplacer le potentiel de corrosion. Ce résultat met en évidence le caractère mixte de l'inhibiteur utilisé.

- L'inhibiteur agit par adsorption sur la surface métallique, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. La valeur de ΔG_{ads}° calculée, indique que ce composé est chimisorbé sur la surface métallique.

REFERENCES

- [1] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Influence of 1-methyl 2-mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5M H_2SO_4 , Y. Harek, *Anti-Corros. Method Mater.* 52 (2005) 280-285.
- [2] A.S. Fouda, A.A. Al-Sarawy, E.E. El-Katori, Pyrazolone derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in hydrochloric acid solution, *Desalination*, 201 (2006) 1-13.
- [3] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 578 (2002) 79-88.
- [4] Sk.A. Ali, M.T. Saeed, S.U. Rahman, The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 45 (2003) 253-266.
- [5] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gomez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2894-2909.
- [6] S. Trasatti, Structure of the metal/electrolyte solution interface: new data for theory, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1659-1667.
- [7] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33-58.
- [8] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 44 (2002) 573-588.
- [9] S. Tamil Selvi, V. Raman, N. Rajendran, Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1175-1182.
- [10] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4190-4197.
- [11] E.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors Part II: Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibitions of Steel in Acidic Medium by Some Triazole, Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3957-3964.
- [12] J. Vosta, J. Eliasek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, *Corros. Sci.* 11 (1971) 223-229.
- [13] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 44 (2002) 573-588.
- [14] M.A. Quraishi, I. Ahamad, A.K. Singh, S.K. Shukla, B. Lal, V. Singh, N-(Piperidinomethyl)-3-[(pyridylidene)amino]isatin: A new and effective acid corrosion inhibitor for mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 1035-1039.
- [15] S.K. Shukla, A.K. Singh, I. Ahamad, M.A. Quraishi, Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Lett.* 63 (2009) 819-822.
- [16] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corros. Sci.* 46 (2004) 387-403.
- [17] P. Lowmunkhong, D. Ungthararak, P. Sutthivaiyakit, Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 30-36.
- [18] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152-160.
- [19] I. Ahamad, M.A. Quraishi, Mebendazole: New and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Corros. Sci.* 52 (2010) 651-656.



- [20] H.S. Awad, Turgoose, Influence of hardness salts on the effectiveness of zinc-1 hydroxyethylidene 1,1 diphosphonic acid (HEDP) mixtures in inhibiting the corrosion of mild steel in neutral oxygen-containing solutions, *Corrosion*, 60 (2004) 1168-1179.
- [21] X. H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1925-1934
- [22] M. Benabdellah, M. Rhomari, A. Raada, A. Dafali, O. Senhaji, B. Hammouti, A. Aouniti, J.J. Robin, The role of phosphonates derivatives on the corrosion inhibition of steel in HCl media, *Chem. Eng. Comm.* 194, (2007) 1328-1341
- [23] B. Mosayebi, M. Kazemeini, A. Badakhshan, A. Safekordi, Effect of phosphonate based corrosion inhibitors in a cooling water system, *J. British Corrosion*, 37 (2002) 217-224.
- [24] T. DU, J. Chen, D. CAO, N. N-dipropoxy methyl amine trimethyl phosphonate as corrosion inhibitor for iron in sulfuric acid, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3903-3907.
- [25] H.S. Awad, The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 52 (2005) 22-28.
- [26] Jaworska, J., Genderen-Takken, H. V., Hanstveit, A., Plassche, E. and Feijtel, Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, *Chemosphere*, 47 (2002) 655-665.
- [27] J.L. Frang, Multiple Complex Electroplating, Defence Industry Press, Beijing, China, (1983) 273
- [28] D.J. Choi, S. J. You, J. G. Kim, Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open circulating cooling systems, *Mater. Sci. Eng. A*, 335 (2002) 228-235.
- [29] Y. Gonzalez, M.C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1259-1265.
- [30] J.L. Fang, Y. Li, X.R. Ye, Z.W. Wang, Q. Liu, Passive Films and Corrosion Protection Due to Phosphonic Acid Inhibitors, *Corrosion* 49 (1993) 266-271.
- [31] J. Telegdi, M. M. Shaglouf, A. Shaban, F. H. Karman, I. Betroti, M. Mohai, E. Kalman, Influence of cations on the corrosion inhibition efficiency of aminophosphonic acid, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3791-3799.
- [32] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, A corrosion inhibition study of iron by phosphonic acids in sodium chloride solution *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 131-139.
- [33] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, A. Tounsi, Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid-Zn²⁺ system, *Corros. Sci.* 50 (2008) 124-130.
- [34] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, The determination of corrosion rates by electrochemical d.c. and a.c. methods-II. Systems with discontinuous steady state polarization behavior, *Corros. Sci.*, 22 (1982) 611-619.
- [35] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 553.
- [36] S. Martinez, M. Mansfeld-Hukovic, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1137-1142.
- [37] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470-2479.
- [38] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 605-615.
- [39] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, Frequency Dispersion of the Interfacial Impedance at Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives, *Langmuir*, 12 (1996) 2083-2089.
- [40] Z. Stoynov, Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1493-1499.
- [41] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 919-925.
- [42] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 8th Edition, Mc Graw-Hill, New York, (1973)