

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université du 20 Août 1955 - Skikda

Faculté des : Sciences

Département : Chimie

Réf : D012120012D



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

كلية : العلوم

قسم : الكيمياء

المرجع :

Thèse présentée en vue de l'obtention Du diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : **Chimie**

Option : **Electrochimie-Corrosion**

Intitulée

**Inhibition de l'acier inoxydable 304L par
l'acétanilide et ses dérivés en milieu aqueux**

Présentée par : **Larit El Faiza**

Soutenue publiquement le 29/09/2020

Devant le jury composé de :

Président	Chettah Abdelhak	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Rapporteur	Akkari Hocine	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Examineurs	Ferkhi Mosbah	Professeur	Université Med Seddik Ben Yahia Jijel
	Benghanem Fatiha	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif1
	Maouche Naima	Professeur	Université Ferhat Abbas - Sétif1
	Belhocine Youghourta	M.C.A	Université 20 août 1955-Skikda

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أَعُوذُ بِاللَّهِ مِنَ الشَّيْطَانِ الرَّجِيمِ

قال تعالى

«لَقَدْ أَرْسَلْنَا رُسُلَنَا بِالْبَيِّنَاتِ وَأَنْزَلْنَا مَعَهُمُ الْكِتَابَ وَالْمِيزَانَ لِيَقُومَ النَّاسُ
بِالْقِسْطِ وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعُ لِلنَّاسِ وَلِيَعْلَمَ اللَّهُ مَن يَنْصُرُهُ
وَرُسُلَهُ بِالْغَيْبِ إِنَّ اللَّهَ قَوِيٌّ عَزِيزٌ» (25)

سورة الحديد

DEDICACES



Je dédie cette thèse

A mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, jusqu'au jour-là. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.

*A mon marée Zighed Nabil et à mes deux fils djoud
abdelwadoud et nibrass*

Tu es la seule personne qu'était toujours présente pour m'aider précieuse sur ce projet, ta compréhension, sans toi ce projet n'aurait jamais pu être mené jusqu'au bout, merci de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières lignes de cette thèse. Je prie dieu le tout puissant pour qu'il te donne bonheur et prospérité. A mes deux fils la lumière de ma vie, le plus beau don de dieu, avec vous je partage le plus sacré lien spirituel et affectif.

*A mes très chères sœurs : Wahiba, Nawel, Houria, Fatima et
Khadija.*

A mes très chers frères: Khaled, Dawed et Ayoub. et leurs enfants.

A toute ma famille et ma belle famille

Des remerciements spéciaux,

A tous mes amies et mes collègues.

Remerciements

Tous les thésards seront d'accord, cette partie est certainement la plus agréable à écrire. Il est satisfaisant de rédiger ces ultimes phrases dans un doux moment de relâchement intellectuel. Je tiens à m'excuser par avance auprès de toutes les personnes que j'aurais pu oublier de citer dans ces remerciements, et qu'elles reçoivent ici toute ma gratitude et ma sympathie.

Les travaux présentés dans ce thèse ont été réalisés au Laboratoire d'électrochimie-corrosion et traitement de surface (LECTS) au hall technologique et au laboratoire de Génie chimique et Environnement de Skikda (LGCEs), Faculté de Technologie, Université de 20 Aout 1955-Skikda, de l'Université de Skikda.

Je remercie spécialement le Monsieur Litim Mohamed ancien encadreur pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, mais aussi et surtout pour m'avoir fait confiance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Akkari Hocine, Professeur à l'université de 20 Aout 1955 Skikda, pour m'avoir toujours conseillée, et fais bénéficier de son savoir et de son expérience.

Je tiens à remercier cordialement Monsieur Chettah Abdelhak Professeur à l'université de 20 Aout 1955 Skikda d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aux membres de jury, Monsieur Ferkhi Mosbah, Professeur à l'Université de Med Seddik Ben Yahia Jijel, Madame Benghanem Fatiha, Professeur à l'Université de Ferhat Abbas - Sétif1, Madame Maouche Naima, maître de conférences à l'Université de Ferhat Abbas - Sétif1, Monsieur Belhocine Youghorta maître de conférences à l'Université de Skikda pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, je remercier aussi monsieur le Professeur Mohamed Salah Medjram le Directeur du

*laboratoire de Génie chimique et Environnement de Skikda (LGCEES),
Université de 20 Aout 1955- Skikda.*

*Je remercie également : Monsieur et Madam Djazi, Monsieur Belmokre
Kamel, Ayadi hacene, et Delimi Amel, Chebel Tahar, Gueddah Doria.
Merci infiniment à Amouchi Nesrine, doyenne de faculté de technologie à
l'Université de Skikda.*

*Je tiens à exprimer ma sincère et profonde gratitude à Allal Hamza et
Belhocine Youghorta, pour les discussions enrichissantes que nous avons
eues autour des calculs DFT.*

*J'exprime mes sincères et chaleureux remerciements à mes proches
collègues et chers amis, Kheref Sihem, Boukerma Karima, Bouasla Souad
Djilani Chahrazed, Lekhlifi Amira, Azaz Zina, Khanchol Nawel,
Benachour Naima.*

*Je remercie également Madame Ladaycia Sana et Mademoiselle Houssou
Sabrina, ingénieur et secrétaire au laboratoire de Génie chimique et
Environnement de Skikda (LGCEES), les ingénieurs des laboratoires de
chimie du Hall technologique et ceux du département de pétrochimie et
Génie des Procédés (Université de Skikda).*

*Diverses personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce
travail de thèse. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.*

*Enfinement le premier et le dernier remerciement
s'adresse à ALLAH Merci ALLAH le tout puissant
pour chaque caractère, pour chaque lettre existant dans
cette thèse et pour tout le temps consacré afin de
réaliser ce travail.*

الملخص

الفولاذ المقاوم للصدأ مقاوم للتآكل بفضل طبقة الحماية التي تتشكل على سطحها. يعد إستقرار هذه الطبقة أحد العوامل المهمة التي تضمن حمايتها من التآكل في الوسائط العدوانية ، ولكن اعتماداً على البيئة ، يمكن أن يتعرض الفولاذ المقاوم للصدأ للتدهور بسبب كسر أو عدم استقرار هذه الطبقة بواسطة المركبات الكيميائية (الأحماض القوية). الغرض من هذا العمل هو دراسة سلوك الفولاذ المقاوم للصدأ 304L في محلول حمض الهيدروكلوريك (1M) الذي يحتوي على تراكيز مختلفة من ثلاثة مركبات أسيتانيليد كمثبطات للتآكل ، وهي الأسيتانيليد (AC1)، أورتوميثيل أسيتانيليد (AC2) و نيتروأسيتانيليد (AC3). أجريت الدراسة بواسطة طريقة الجهد الديناميكي وطيف المعاوقة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج أن مركب AC3 هو أفضل مثبط وأن كفاءة التثبيط تتبع الترتيب: $AC1 < AC2 < AC3$. تزداد الفعالية المثبطة للمثبطات الثلاثة بزيادة التركيز. أشارت منحنيات استقطاب الجهد الديناميكي إلى أن المثبطات تعمل كمثبطات من النوع المختلط. امتزاز المثبطات على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ يتم وفق إيزوتارم إمتزاز لونغمير. إدمصاص جزيئات المثبطات على سطح المعدن يتم وفق إمتزاز فيزيائي. دراسة التفاعل الكيميائي عن طريق نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) تبين وجود علاقة بين الدراسة النظرية والعملية. جميع التقنيات المستخدمة في هذه الدراسة تظهر نفس الترتيب لفعالية تثبيط.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ المقاوم للصدأ 304L ، مشتقات الأسيتانيليد ، الوسائط الحمضية ، إستقطاب الجهد الديناميكي ، الممانعة الكهروكيميائية، نظرية الكثافة الوظيفية.

Résumé

Les aciers inoxydables résistent à la corrosion grâce à la couche passive qui se forme à leurs surfaces. La stabilité de ce couche est un des importants facteurs qui assurent leur protection contre la corrosion dans les milieux agressifs, mais selon l'environnement, l'acier inoxydable peut subir des dégradations par cause de rupture ou de l'instabilité du la couche formée par des composés chimiques (acides forts). Le but de ce travail est d'étudier le comportement de l'acier inoxydable 304L dans la solution d'acide chlorhydrique HCl 1M contenant différentes concentrations de trois composés d'acétanilide comme des inhibiteurs de corrosion, à savoir l'acétanilide (AC1), o-méthylacétanilide (AC2) et p-nitroacétanilide (AC3). L'étude a été réalisée par la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent que le composé AC3 est le meilleur inhibiteur et que le l'efficacité d'inhibition suit l'ordre: AC3>AC2>AC1. L'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la concentration. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont indiqués que les inhibiteurs agissaient comme des inhibiteurs de type mixte. L'adsorption d'inhibiteurs sur la surface en acier inoxydable obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et présente un mécanisme de physisorption. L'étude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) montre une corrélation entre l'étude théorique et pratique. Toutes les techniques utilisées dans cette étude montrent le même ordre d'efficacité d'inhibition.

Mots clés : Acier inoxydable 304L, Dérivés d'acétanilide, Milieux acides, Potentiodynamique polarisation, SIE, DFT.

Abstract

Stainless steels are resistant to corrosion thanks to the passive layer that forms on their surfaces. The stability of the passive layer is one of the important factors that ensure their protection against corrosion in aggressive media, but depending on the environment, stainless steel can suffer degradation due to breakage or instability of this layer by chemical compounds (strong acids). The purpose of this work is to study the behavior of 304L stainless steel in 1M hydrochloric acid HCl solution containing different concentrations of three acetanilide compounds as corrosion inhibitors, namely acetanilide (AC1), o-methylacetanilide (AC2) and p-nitroacetanilide (AC3). The study was carried out by the potentiodynamic method and the electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the AC3 compound is the best inhibitor and that the inhibition efficiency follows the order: AC3>AC2>AC1. The inhibitory efficacy of the three inhibitors increases with increasing concentration. Potentiodynamic polarization curves indicated that the inhibitors act as mixed type inhibitors. The adsorption of inhibitors on the stainless steel surface obeys the Langmuir adsorption isotherm and has a physisorption mechanism. The study of chemical reactivity by density functional theory (DFT) shows a correlation between theoretical and practical study. All the techniques used in this study show the same order of inhibition efficacy.

Key words: 304L stainless steel, Acetanilide derivatives, Acidic media, Potentiodynamic polarization, EIS, DFT.

Table des matières

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Introduction	05
I.2. Aciers inoxydables	05
I.2.1. Généralités	05
I.2.2. Propriétés	06
I.2.3. Classification des aciers inoxydables	06
I.2.3.1. Aciers ferritiques	06
I.2.3.2. Aciers inoxydables austénitiques	07
I.2.3.3. Aciers inoxydables martensitiques	07
I.2.3.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques	07
I.2.4. La passivité des aciers inoxydables	07
I.2.5. Comportement à la corrosion	08
I.3. Corrosion des métaux	08
I.3.1. Définition de la corrosion	08
I.3.2. L'origine de la corrosion	08
I.3.3. Type de corrosion	09
I.3.3.1. Corrosion chimique (sèche)	09
I.3.3.2. Corrosion biochimique	09
I.3.3.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation	10
I.3.3.4. Corrosion électrochimique	10
I.3.4. Interprétation électrochimique	10
I.3.5. Différentes formes de la corrosion	11
I.3.5.1. Corrosion généralisées (uniforme)	11
I.3.5.2. Corrosion localisée	12
I.3.5.2.1. Corrosion par piqûres	12
I.3.5.2.2. Corrosion galvanique	13
I.3.5.2.3. Corrosion sélective	13
I.3.5.2.4. Corrosion intergranulaire	14
I.3.5.2.5. Corrosion caverneuse	15
I.3.5.2.6. Corrosion sous contrainte	15
I.3.6. Les facteurs qui influencent la Corrosion	16
I.4. Protection et lutte contre la corrosion	16
I.4.1. Protection par les inhibiteurs	17
I.4.1.1. Historique	17
I.4.1.2. Définition et propriétés	17
I.4.1.3. Utilisation industrielles courantes	18
I.4.1.4. Classes des inhibiteurs de corrosion	18
I.4.1.4.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur	19
I.4.1.4.1.1. Inhibiteurs organiques	19
I.4.1.4.1.2. Inhibiteurs inorganiques	20
I.4.1.4.2. Classement selon le domaine d'application	20
I.4.1.4.3. Classement selon le mécanisme d'action	21

I.4.1.3.3.1. Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle)	22
I.4.1.3.3.2. Classification par mécanisme réactionnel	24
I.4.1.4. Isothermes d'adsorption	26
I.4.1.4.1. Isothermes de Langmuir	26
I.4.1.4.2. Isothermes de Temkin	28
I.4.1.4.3. Isothermes de Frumkin	28
I.4.1.4.4. Isothermes de Freundlich	28
I.4.1.4.5. Isothermes de Flory Huggins	28
I.5. Inhibiteurs de corrosion pour les aciers inoxydables dans différents milieux	29
I.6. Conclusion	34
Références bibliographiques	35

Chapitre II : Méthodes d'étude et Conditions expérimentales

II.1 Introduction	44
II.2. Matériau	44
II.3. Milieu corrosif	45
II.4. Inhibiteurs de corrosion	45
II.5. Dispositifs expérimentaux	45
II.6. Mesures électrochimiques	48
II.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion	48
II.7.1. Méthode stationnaire	49
II.7.1.1. Courbes de polarisation	49
II.7.1.1.1. Avantages et inconvénients	50
II.7.2. Méthode non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique	50
II.7.2.1. Principe	51
II.7.2.2. Représentation des données	53
II.7.2.3. Exploitation des résultats	54
II.7.2.3.1. Utilisation des schémas électriques équivalents	54
II.7.2.3.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	54
II.7.2.3.2.1. Réaction faradique (transfert de charges pur)	54
II.7.2.3.2.2. Hétérogénéités de surface	55
II.7.2.3.2.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie	56
II.7.2.3.2.4. Electrode poreuse	56
II.7.2.3.2.5. L'adsorption à l'électrode	57
II.7.2.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	58
II.7.2.5. Avantages et inconvénients	58
II.8. Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	59
II.9. Technique d'analyse de surface	59
II.9.1. Microscope optique	59
Référence bibliographique	60

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	63
III.2. Etude de l'inhibition de la corrosion du l'acier inoxydable 304 L en milieu acide par acétanilide et ses dérivées	63
III.2.1. Courbes de polarisation potentiodynamique	64

III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	68
III.2.3. Etude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques	74
III.2.4. Isotherme d'adsorption	76
III.3. Etude de la surface du métal par la microscopie optique	82
III.4. Conclusion	85
Références bibliographiques	85

Chapitre VI : Etude théorique par DFT

IV.1. Introduction	90
IV.2. La méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité)	91
IV.3. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice	91
IV.4. Détails de calcul	92
IV.4.1. Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT	93
IV.4.1.2. Énergie de gap (ΔE_{gap})	93
IV.4.1.1. Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO	93
IV.4.1.3. Potentiel d'ionisation (I) et Affinité électronique (A)	93
IV.4.1.4. La dureté et la mollesse	94
IV.4.1.5. Moment dipolaire (μ)	94
IV.4.1.6. Électronégativité (χ)	94
IV.4.1.7. Énergie totale (TE)	95
IV.4.1.8. Électrophilicité globale (ω)	95
IV.4.1.9. Polarisabilité $\langle \alpha \rangle$	95
IV.4.1.10. Fraction d'électrons transférés (ΔN)	95
IV.4.1.11. Pouvoir d'électro-donneur et d'électro-accepteur	96
IV.4.1.12. Volume (V_{vdw}) et Surface (SA) moléculaire de van der Waals	97
IV.5. Résultats et discussions	97
IV.5.1. Descripteurs globaux	98
IV.5.2. Descripteurs locaux	104
IV.6. Conclusion	111
Références	111
Conclusion générale	115

Liste des figures

N°	Nom des figures	Page
Chapitre I : Etude bibliographique		
Figure I.1	La nature des paramètres dues la corrosion	09
Figure I.2	Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution	11
Figure. I.3	Corrosion Généralisée	12
Figure I.4	Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable	12
Figure I.5	Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre	13
Figure I.6	Corrosion Galvanisée	13
Figure I.7	Corrosion et dissolution sélective	14
Figure I.8	Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable	14
Figure I.9	Une caverne de corrosion	15
Figure I.10	Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable	16
Figure I.11	Propriétés des inhibiteurs	18
Figure I.12	Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques	20
Figure I.13	Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	21
Figure I.14	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	23
Figure I.15	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	23
Figure I.16	Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	25
Figure I.17	Schéma descriptif de l'adsorption physique	25
Chapitre II : Méthodes d'étude et Conditions expérimentales		
Figure II.1	Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes	46
Figure II.2	Schéma du dispositif de mesures électrochimiques	48
Figure II.3	Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel (représentation de Tafel)	49
Figure II.4	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	51
Figure II.5	Schéma de principe de l'impédance électrochimique	52
Figure II.6	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist	53
Figure II.7	a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de	55

	charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant	
Figure II.8	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent	55
Figure II.9	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent	56
Figure II.10	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent	57
Figure II.11	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent	57
Figure II.12	Déphasage observé au niveau du repère du spectre (a) Cas idéal, (b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques	58
Figure II.13	Microscope optique	60
Chapitre III : Résultats et discussion		
Figure III.1	Figure III.1. Courbes de polarisation pour 304L dans HCl 1M en absence et en présence d'AC1(a), d'AC2 (b) et d'AC3 (c) à 25°C.	65
Figure III.2	Figure III.2. Diagrammes de Nyquist pour 304L dans une solution de HCl 1M en absence et en présence d'AC1, d'AC2 et d'AC3 à 25°C.	68
Figure III.3	Circuit équivalent à l'interface métal/solution	72
Figure III.4	Évolution de la résistance du transfert de charge et de la capacité de la double couche en fonction des concentrations de l'acétanilide et ses dérivées	73
Figure III.5	Comparaison des efficacités inhibitrices d'AC1, AC2 et d'AC3 en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenues par la méthode potentiodynamique et SIE	76
Figure III.6	Isotherme d'adsorption de Langmiur du 304 L en présence des inhibiteurs à 25°C	79
Figure III.7	Isotherme d'adsorption de Temkin du l'acier inoxydable 304L en présence des inhibiteurs à 25°C	80
Figure III.8	Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins du l'acier inoxydable 304L en présence des inhibiteurs à 25°C	80
Figure III.9	Isotherme d'adsorption de Freundlich du l'acier inoxydable 304L en présence des inhibiteurs à 25°C	81
Figure III.10	Micrographie de la surface de l'acier inoxydable304L après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C.	83

Figure III.11	Micrographie de la surface de l'acier inoxydable304L après 24 h d'immersion de 20ppm d'AC1 dans HCl 1M à 25°C.	83
Figure III.12	Micrographie de la surface de l'acier inoxydable304L après 24 h d'immersion de 20ppm d'AC2 dans HCl 1M à 25°C.	84
Figure III.13	Micrographie de la surface de l'acier inoxydable304L après 24 h d'immersion de 20ppm d'AC3 dans HCl 1M à 25°C.	84
Chapitre VI : Etude théorique par DFT		
Figure IV.1	Structures optimisées, HOMO et LUMO de dérivés d'acétanilide étudiés au niveau CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d, p)	99
Figure IV.2	Longueurs et angles de liaison sélectionnés des dérivés d'acétanilide étudiés au niveau CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d, p)	100

Liste des Tableaux

N°	Nom des Tableaux	Page
Chapitre I : Etude bibliographique		
Tableau I.1	Les principaux facteurs de corrosion	16
Chapitre II : Méthodes d'étude et Conditions expérimentales		
Tableau II.1	Composition chimique de l'acier inoxydable 304 L en % massique	44
Tableau II.2	Les principales propriétés physiques de l'acier inoxydable 304L	44
Tableau II.3	Caractéristiques mécaniques de l'acier inoxydable 304L	45
Chapitre III : Résultats et discussion		
Tableau III.1	Les dérivés d'acétanilide étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier inoxydable 304L dans la solution HCl 1M.	64
Tableau III.2	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'acétanilide et ses dérivées à 25°C.	66
Tableau III.3	Paramètres d'impédance pour l'acier inoxydable 304L dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence des composés d'acétanilide à différentes concentrations à 25 °C	70
Tableau III.4	Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption	78
Chapitre VI : Etude théorique par DFT		
Tableau IV.1	Abréviations moléculaires, noms, formules moléculaires, poids moléculaire, structures moléculaires et nombre d'atomes pour les dérivés d'acétanilide étudiés	98
Tableau VI.2	Longueur de liaison (Å), angles de liaison (°) et dièdres (°) pour les dérivés d'acétanilide optimisés	101
Tableau VI.3	Paramètres chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés d'acétanilide	102
Tableau VI.4	Charges atomiques calculées pour les dérivés des acétanilides étudiés	104
Tableau VI.5	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement	106
Tableau VI.6	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC1 (en utilisant l'analyse de population de Mulliken (MPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement	107

Tableau VI.7	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC1 (en utilisant l'analyse de population Hirshfeld (HPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.	107
Tableau VI.8	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC2 (en utilisant l'analyse de population de Mulliken (MPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.	108
Tableau VI.9	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC2 (en utilisant l'analyse de population Hirshfeld (HPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.	109
Tableau VI.10	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC3 (en utilisant l'analyse de population de Mulliken (MPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.	109
Tableau VI.11	Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC3 (en utilisant l'analyse de population Hirshfeld (HPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.	110

e^- : électron.

M : unité de mesure de concentration (mol/l).

i_{corr} : densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur (A/cm^2).

i_{corr}^0 : densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur (A/cm^2).

C_{inh} : concentration en inhibiteur (ppm).

A : unité de mesure du courant (Ampère).

V : unité de mesure du potentiel (Volt).

E_{corr} : le potentiel de corrosion (mV).

R_p : résistance de polarisation ($\Omega.cm^2$).

β_c : pente cathodique de la branche cathodique de Tafel ($mV.dec^{-1}$).

IE : efficacité inhibitrice (%).

θ : taux de recouvrement.

V_{ads} : vitesse d'adsorption.

V_{des} : vitesse de désorption.

K : constante d'adsorption.

R : constante des gaz parfaits.

T : température (K).

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance.

Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance.

Z : impédance complexe.

R_{tc} : résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur ($\Omega.cm^2$).

R_{tc}^0 : résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur ($\Omega.cm^2$).

R_s : résistance de la solution ($\Omega.cm^2$).

Y_0 : La constante de CPE ($\mu F.cm^{-2}$).

n : L'exposant de CPE.

j : Le nombre imaginaire.

ω : La pulsation angulaire (rad/s).

φ : le déphasage de l'intensité par rapport à la tension.

f : la fréquence angulaire (Hz).

d : L'épaisseur du dépôt.

S : Surface de l'électrode.

ϵ^0 : Permittivité du milieu.

ϵ : Constante diélectrique.

α : le coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$)

C_{dl} : capacité idéale de la double couche ($\mu F \cdot cm^{-2}$).

ΔG_{ads} : L'énergie libre d'adsorption standard (kJ/mol).

R^2 : Coefficient de corrélation.

E_{HOMO} : l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (eV).

E_{LUMO} : l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante (eV).

ΔE_{gap} : intervalle d'énergie ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) (eV).

μ : moment dipolaire (Debye).

E.T : l'énergie totale (u. a).

I : le potentiel d'ionisation.

A : l'affinité électronique.

χ : l'électronégativité.

π : le potentiel chimique.

η : La dureté globale.

σ : la mollesse chimique.

AC1 : *acétanilide.*

AC2 : *Ortho-méthyl acétanilide.*

AC3 : *Para-nitro acétanilide.*

ppm : *partie par million.*

mV : *millivolt.*

eV : *électron Volt.*

HCl : *acide chlorhydrique.*

IES : *Spectroscopie d'impédance électrochimique.*

Org_(sol) : *les molécules organiques dissoutes dans la solution aqueuse.*

Org_(ads) : *les molécules organiques adsorbées sur la surface métallique.*

H₂O_(ads) : *la molécule d'eau adsorbée sur le surface métallique.*

CPE : *élément de constante de phase.*

CEE : *circuit électrique équivalent.*

DFT : *Etude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité.*

HOMO : *la plus haute orbitale moléculaire occupée.*

LUMO : *la plus basse orbitale moléculaire vacante.*

Ox : *oxydant.*

Red : *réducteur.*

XPS : *la spectrométrie photoélectronique X*

MEB : *la microscopie électronique à balayage.*

Introduction générale

Le problème de la corrosion est répandu dans la plupart des industries et représente une part énorme des revenus consacrés à la maintenance en raison de dommages dus à la corrosion [1]. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [2]. Les aciers inoxydables sont souvent utilisés pour leurs propriétés de résistance à la corrosion. Malgré leur caractère d'inoxidabilité, ces alliages sont aussi susceptibles d'être victimes.

Les solutions d'acide chlorhydrique sont largement utilisées pour le nettoyage acide, le décapage acide de l'industrie, l'acidification des puits de pétrole et le détartrage acide [3-5]. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. En raison des propriétés agressives des solutions acides sur de nombreux métaux, les inhibiteurs sont couramment utilisés pour réduire leurs attaques corrosives [4]. Il y a beaucoup de manières d'empêcher ou de réduire la corrosion du métal telle que : la protection cathodique ou anodique, utilisation des inhibiteurs, revêtement, etc.

L'une des méthodes les plus pratiques de protection contre les dommages par corrosion est l'utilisation des inhibiteurs en milieu agressif [6]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH₂, S et OH) [7,8]. Les inhibiteurs de corrosion à contrôler la corrosion par différentes manières à cause de la formation de différents types de films, telles que l'adsorption par le biais de la formation de sédiments ou en formant une couche inactive sur la surface métallique. Il existe plusieurs inhibiteurs organiques qui limitent le processus de corrosion en formant une couche mince invisible à la surface du métal [9]. Cependant, la plupart des inhibiteurs organiques et inorganiques disponibles peuvent avoir des effets toxiques qui endommagent l'environnement et les ressources souterraines [10]. Leurs propriétés toxiques limitent leur champ d'application [11]. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S et les groupements fonctionnels tels que : -NH, -N = N-, -C = N-, -CHO, R-OH sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide [12,13]. Ainsi les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [14,15]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons « π » de la double liaison et les orbitales «d» du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire.

Ces dernières années, la mise au point de nouveaux inhibiteurs de corrosion, tels que les médicaments, semble être le candidat idéal pour remplacer les inhibiteurs de corrosion toxiques traditionnels. Les médicaments peuvent être utilisés avec succès comme inhibiteurs de corrosion pour les métaux dans divers milieux [16, 17,18]. L'acétanilide est un dérivé de l'aniline, l'un des hydrogènes de l'atome d'azote ayant été remplacé par un groupe acétyle. L'acétanilide a une grande variété d'utilisations et constitue un élément de construction utile dans la synthèse organique. Nous allons explorer l'acétanilide du point de vue de sa structure et de sa synthèse, de quelques applications importantes pour lesquelles il trouve une utilisation, et nous mentionnerons brièvement un problème de santé associé à son utilisation. Il est facile à synthétiser et largement disponible. Leur partie cyclique constitue une partie des structures chimiques des médicaments analgésiques et autres produits pharmaceutiques [19,20]. Parmi les nombreuses substances recommandées tour à tour pour lutter contre la fièvre (... ,acétanilide, ...) trois sont restés d'usage courant: Widal, Lemierre, Abramids [21]. Dans le présent travail, trois composés d'acétanilide, à savoir l'acétanilide (AC1), l'o-méthylacétanilide (AC2) et le p-nitroacétanilide (AC3) ont été utilisés pour étudier leur inhibition comportement pour l'acier inoxydable 304L dans une solution de HCl 1 M en utilisant les courbes de polarisation Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons structuré la thèse en quatre chapitres :

➤ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui comprend des généralités sur la corrosion des métaux et des notions généraux sur les aciers inoxydables et leur comportement vis-à-vis de la corrosion, ainsi que les notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion

➤ Le deuxième chapitre décrit les dispositifs et les conditions expérimentales de l'étude, ainsi que les différentes techniques électrochimiques adoptées pour réaliser ce travail.

➤ Le troisième chapitre étudie l'action inhibitrice des inhibiteurs testés sur l'acier inoxydable 304L en milieu agressif d'acide chlorhydrique. Cette étude comprend :

- ✓ L'influence de la concentration en inhibiteur sur le comportement à la corrosion du l'acier inoxydable 304 L dans l'acide chlorhydrique (1M) ;
- ✓ La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur ;
- ✓ L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par la microscopie optique.

➤ Le quatrième chapitre décrit Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice qui a été effectuée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) au niveau B3LYP.

Références bibliographiques

- [1] R. T. Loto and O. Olowoyo, « Corrosion inhibition properties of the combined admixture of essential oil extracts on mild steel in the presence of SO_4^{2-} anions », SAJCE **26** (2018), pp. 35-41.
- [2] R. Latanision, Mater. Perform, **26** (1987), p. 9.
- [3] L. F. Li, P. Caenen and J. P. Celis, « Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes », Corros. Sci, **50** (2008), pp. 804-810.
- [4] P. B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M. C. Ismail, S. Kakooei, and A. Abdul Rahim, « Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View », Chem. Eng. Commun. **203** (2016), pp.1145-1156.
- [5] M. Finšgar and J. Jackson, « Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review », Corros. Sci. **86** (2014), pp. 17-41.
- [6] A. S. Fouda, S. M. Rashwan, S. M. Shaban, H. E. Ibrahim and M.F. Elbhrawy, « Evaluation of a novel cationic surfactant based on 2-(2 (dimethylamino)ethoxy)ethanol as a corrosion inhibitor for carbon steel 1018 in 1.0 M HCl solution », Egyptian of petroleum. J. Chem. **27** (2018), pp. 295-306.
- [7] S. Granese, B. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, **3** (1987), p. 2733.
- [8] E. Machnikova, K. Whitmire, N. Hackerman, « Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives », Electrochim. Acta. **53** (2008), pp. 6024-6032.
- [9] S. B Al-Baghdad, F. G. Hashim, A. Q. Salam, T. K. Abed, T. S. Gaaz, A. A. Al-Amiery, A. Amir H. Kadhum, K. S. Reda and W. K. Ahmed, « Synthesis and corrosion inhibition application of NATN on mild steel surface in acidic media complemented with DFT studies », Results Phys. **8** (2018), pp. 1178-1184.
- [10] Z. Mohammadi and M. Rahsepar, « The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system », J. Alloy. Compd. **770** (2019), pp. 669-678.
- [11] A. S. Fouda, S. A. Abd El-Maksoud and H. M. S. Badawy, «Corrosion Protection of C-Steel in Hydrochloric Acid Solutions Using Some Pharmaceutical Compounds », J. Appli. Chem. **6** (2017), pp. 138-153.

- [12] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, « Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: Experimental and theoretical investigation », *Appl. Surf. Sci.* **316** (2014), pp. 582-589.
- [13] Q. Zhang, Y. Hua, « Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid », *Electrochim. Acta.*, **54** (2009), pp. 1881-1887.
- [14] I. El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M. Bouachrine, « Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2- phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline », *J. Mater. Envir. Sci.* **1** (2010), pp. 1-8.
- [15] I. Ahamad, R. Prasad, A. Quraishi, « Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study », *Corros. Sci.*, **52** (2010), pp. 3033-3041.
- [16] I. Rotaru, S. Varvara, L. Gaina and L. M. Muresan, « Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for bronze surfaces in acidic solutions », *Appl. Surf. Sci.* **321** (2014), pp. 188-196.
- [17] M. N. El-Haddad, « Inhibitive action and adsorption behavior of cefotaxime drug at copper/hydrochloric acid interface: electrochemical, surface and quantum chemical studies », *RSC Adv*, **6** (2016), pp. 57844-57853.
- [18] P. Geethamani and P. K. Kasthuri, « Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in acidic media by expired pharmaceutical drug », *Cogent Chem.* **1** (2015), pp. 1-11.
- [19] C. R. Moyes, R. Berger, S. D. Goble, B. Harper, D. M. Shen, L. Wang , A. Bansal, P. N. Brown, A. S. Chen, K. H. Dingley, J. Di Salvo , A. Fitzmaurice, L. N. Gichuru, A. L. Hurley, N. Jochowitz , R. R. Miller, S. Mistry, H. Nagabukuro , G. M. Salituro, A. Sanfiz, A. S. Stevenson, K. Villa, B. Zamlynyy, M. Struthers, A. E. Weber and S. D. Edmondson, « Design, synthesis, and evaluation of conformationally restricted acetanilides as potent and selective β_3 adrenergic receptor agonists for the treatment of overactive bladder. », *J. Med. Chem.* **57** (2014), pp. 1437-1453.
- [20] D. Lednicer and L. Mitscher, « The Organic Chemistry of Drug Synthesis », Wiley, New York **310** (1977), pp. 767-768.
- [21] F. Widal, P. J. Teissier and G. H. Roger, *Nouveau traité de médecine*, fasc.3 (1920- 1924) p. 226.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Introduction

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions, en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects plus variés.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc...) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [1].

I.2. Aciers inoxydables

1.2.1. Généralités

Il y a plus de 70 types standards d'acier inoxydable et beaucoup d'alliages spéciaux, ces aciers sont couramment désignés par leurs noms commerciaux ou selon le système américain AISI (American Iron and Steel Institute) ou encore selon la norme UNS (Unified Numbering System). Dans la normalisation des États-Unis que l'on rencontre souvent, les aciers inoxydables: – de type Fe-Cr sont désignés par un chiffre de la série 400 (exemple AISI 430), – de type Fe-Cr-Ni sont désignés par un chiffre de la série 300 (exemple AISI 304).

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice [2]. C'est grâce à l'ajout de chrome en quantités importantes, qui provoque à la surface du matériau la formation d'une couche d'oxydes protectrice, appelée couche passive, que l'alliage présente d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion, très intéressantes pour plusieurs applications. Le nickel est également présent en quantités non négligeables afin d'améliorer les propriétés mécaniques et en particulier la ductilité du matériau ainsi que sa résistance à la corrosion, aussi accrue grâce à l'ajout de molybdène [3]. Les aciers inoxydables subissent et résistent aux attaques des milieux agressifs en se

protégeant d'un film passif qui leur donne la qualité d'inoxydable. Ce sont généralement utilisés dans des environnements contenant du chlore.

Il existe de très nombreuses nuances d'aciers inoxydables et le choix pour une utilisation donnée est parfois difficile, car ils n'ont pas tous le même comportement dans un milieu donné.

1.2.2. Propriétés

Les propriétés de résistance de ces alliages ont été découvertes en **1913** lorsque l'on s'aperçut que des échantillons polis en vue d'examens de laboratoire ne subissaient pas d'oxydation. En fait, on peut dire que :

- Les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif, pourvu que ce dernier soit parfaitement sec [4] ;
- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée [5] ;
- L'action des solutions aqueuses est telle que la corrosion électrochimique prend le pas sur la corrosion chimique directe ; la bonne tenue du matériau dépend des potentiels électrochimiques en surface et de leur répartition [6] ;
- Comme l'aluminium, métal extrêmement oxydable qui se recouvre d'un oxyde protecteur, les aciers inoxydables se comportent de manière active lorsqu'ils viennent d'être usinés, décapés ou polis, et de manière passive lorsque les attaques extérieures ont permis de former la « peau » qui les protège [7].

1.2.3. Classification des aciers inoxydables

Il existe quatre classes d'aciers inoxydables (de structures cristallographiques différentes) :

- ↪ Les aciers ferritiques ;
- ↪ Les aciers austénitiques ;
- ↪ Les aciers martensitiques ;
- ↪ Les aciers austéno-ferritiques.

1.2.3.1. Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par une remontée de la température de transition α - δ du diagramme de phase, qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température de la gamme thermomécanique. Leur teneur en chrome

est de 12-20% pour les aciers inoxydables ferritiques et supérieure à 20% pour les aciers inoxydables super-ferritiques [8,9]. Pour garantir une structure ferritique aux hautes températures, on rajoute des éléments d'alliage dits « stabilisants » (Ti, Nb, Zr) qui ont la propriété de piéger le carbone et l'azote, éléments hautement austénitiques [10].

1.2.3.2. Aciers inoxydables austénitiques

Contiennent généralement entre 0,02% et 0,1% carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel et 2 à 5% molybdène [9-11]. Ils ont une structure cristalline quadratique. Ces aciers ont une structure cristalline cubique à face centrée.

Même si leur teneur en carbone est relativement faible, ces aciers sont très sensibles à la corrosion inter-granulaire due à la précipitation de carbures. Ils sont utilisés dans les domaines de l'agro-alimentaire, du nucléaire, du bâtiment, des transports, de l'industrie chimique, de l'électroménager, etc [12].

1.2.3.3. Aciers inoxydables martensitiques

Ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1% et ils peuvent contenir jusqu'à 7% de nickel, et jusqu'à 3% de molybdène. Ils sont choisis autant pour leurs propriétés mécaniques que pour leur résistance à la corrosion.

Ils sont utilisés comme matériaux de construction, outillage à main, coutellerie [12].

1.2.3.4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques

La composition de base comporte du carbone, du chrome et du nickel. Cette composition est équilibrée de manière à ce que pour des températures inférieures à **1000 - 1100°C**, les aciers ont des propriétés intermédiaires entre les deux précédentes catégories et parmi eux se trouvent des alliages particulièrement aptes à la soudure et d'autres, très résistants à la corrosion intergranulaire.

L'élévation de la teneur en chrome favorise la structure ferritique et l'abaissement de la teneur en nickel favorise la structure austénitique.

1.2.4. La passivité des aciers inoxydables

Deux définitions de la passivation sont reportées [13]

- a) Un métal est passif si quand on augmente son potentiel vers des valeurs plus positives, la vitesse de dissolution diminue.
- b) Un métal est passif s'il résiste à la corrosion dans un environnement où existe une grande tendance thermodynamique de réaction.

Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive. La passivité des aciers inoxydables est liée à la présence d'un film protecteur à l'interface entre l'alliage et le milieu. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de Chrome dans le métal. Ce film, assez peu stable, est très sensible localement à l'action de l'environnement, à la microstructure de l'acier et aux déformations plastiques. La couche passive d'un acier inoxydable ne peut seulement qu'entraver sa dissolution anodique. Elle ne peut s'opposer à la réduction cathodique d'un agent d'oxydation à la limite de phase acier électrolyte. Par conséquent la surface passivée d'un acier inoxydable peut assumer facilement la fonction de cathode dans un élément de corrosion par exemple lors d'une corrosion locale ou en cas de corrosion par contact [14].

I.2.5. Comportement à la corrosion

Le comportement à la corrosion des aciers inoxydables varie selon le milieu d'étude (acide ou basique) [15].

Différents travaux ont démontré l'influence du pH sur la composition chimique du film passif : en milieu acide, la couche externe est constituée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, alors qu'en milieu basique, elle est composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer car leur dissolution est moins importante dans ce cas [16]. La nature métallique de l'acier inoxydable, et plus particulièrement la composition de son film passif, participent de manière importante à l'adhésion des microorganismes. En effet, la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome au sein du film passif est à l'origine de la charge de surface de l'acier inoxydable, à un pH donné [17].

I.3. Corrosion des métaux

I.3.1. Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion est définie comme étant la dissolution anodique d'un matériau métallique (métal, alliage). Cette dissolution résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement, entraînant la modification des propriétés du matériau (mécaniques, électriques, esthétiques...). En présence d'eau et d'oxygène et pour des valeurs de pH inférieures à 10,5, le film passif devient instable et peut alors se dégrader avec le temps [18].

I.3.2. L'origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui due a la corrosion d'un matériau sont :

- ✓ Composition chimique et microstructure du métal,
- ✓ Composition chimique de l'environnement,
- ✓ Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- ✓ Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [19].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [20]. La figure suivante représente la nature des paramètres qui dues a la corrosion :

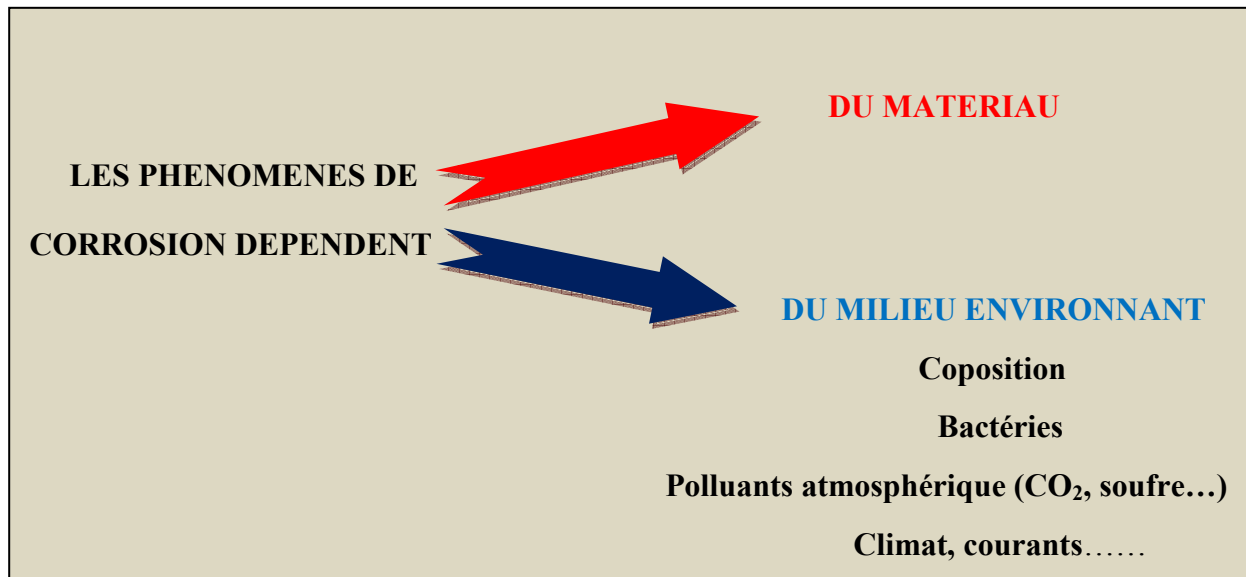


Figure I.1. La nature des paramètres qui dues a la corrosion.

I.3.3. Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu)

Généralement, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.3.3.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [21].

I.3.3.2. Corrosion biochimique

La corrosion microbienne se caractérise par une attaque localisée profonde et très rapide [22]. De nombreux termes sont employés pour décrire cette corrosion : biodétérioration des matériaux métalliques, biocorrosion, corrosion microbienne, corrosion bactérienne, corrosion biochimique, corrosion influencée ou induite par les micro-organismes mais seules corrosion microbienne et corrosion bactérienne sont définies et retenues dans la norme internationale ISO 8044 (1999).

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [23].

La corrosion microbienne n'est donc pas une nouvelle forme de corrosion, mais résulte de la conjonction défavorable de trois facteurs comme le rappelle Féron [24] :

- ☞ un milieu aqueux dont les principales propriétés sont connues,
- ☞ un matériau choisi comme étant compatible avec les conditions d'exposition,
- ☞ des micro-organismes dont la présence est le plus souvent inattendue.

I.3.3.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal, généralement il diminue la vitesse de la corrosion. Dans le cas de la corrosion par frottement lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

La corrosion par cavitation est due à la présence des bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau.

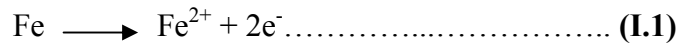
I.3.3.4. Corrosion électrochimique

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence d'une hétérogénéité détermine la formation d'une pile; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice.

I.3.4. Interprétation électrochimique

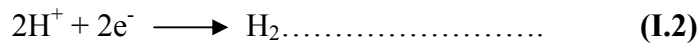
En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution [25,26].

- Dans le comportement anodique, se produit la réaction d'oxydation de fer selon la réaction suivante :

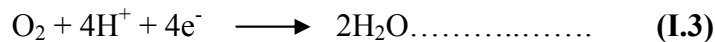


➤ Dans le comportement cathodique, se produite l'un des réactions selon la composition de la solution :

☞ Dans le milieu acide (pH < 5) et avunculaire de O₂, comme l'acide sulfurique, se produise la réaction suivante :



☞ Dans les milieux de nature acide faible et contenu de l'O₂, on aura la réaction suivant :



Mais dans les milieux alcalins ou neutres (6.5 < pH < 8.5) et contient l'O₂, on produit la réaction suivante :

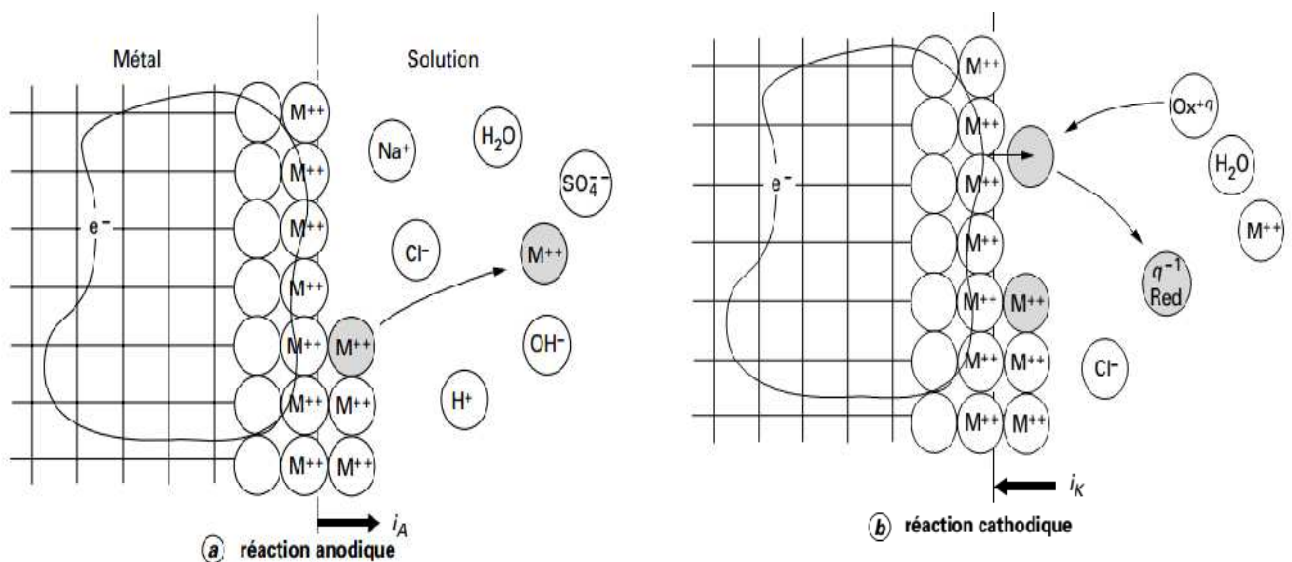


Figure I.2. Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution.

I.3.5. Différentes formes de la corrosion

La corrosion peut se produire soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée. De ce fait, on peut distinguer différentes formes de corrosion :

I.3.5.1. Corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Elle se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposé au

milieu [27,28]. Exemple : attaque des métaux par les acides. Elle peut-être uniforme ou pas figure. I.3.



Figure. I.3. Corrosion Généralisée.

I.3.5.2. Corrosion localisée

La corrosion est dit localisée lorsqu'elle se concentre «préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [29]. Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable. Elle englobe plusieurs classes :

I.3.5.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéités sur la surface métallique, par exemple: rupture locale du film passif [30]. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.) [31].



Figure I.4. Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [32]

On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [32,33].

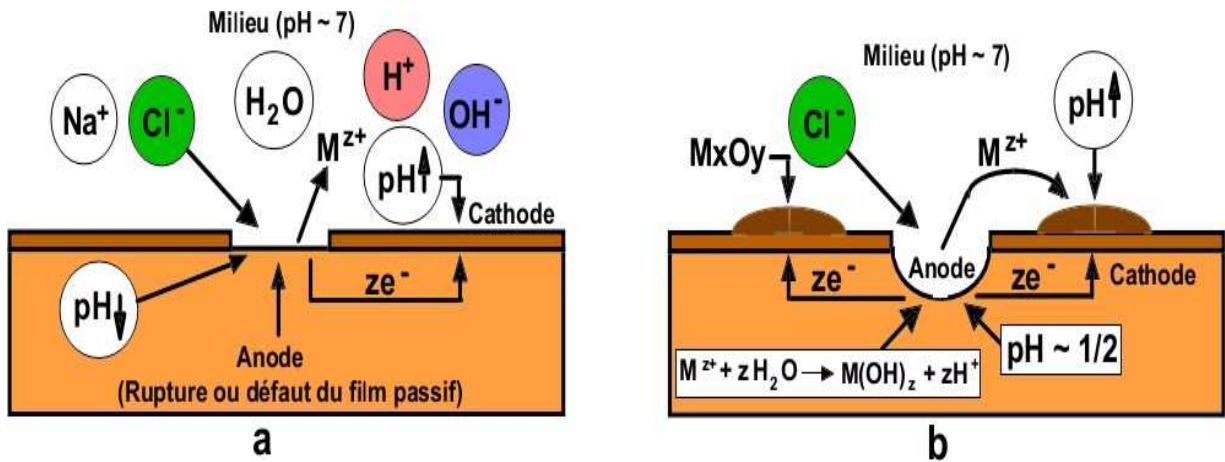


Figure I.5. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [32].

I.3.5.2.2. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique [33], elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. La différence de potentiel qui existe entre eux initié l'attaque sur le métal le moins noble [30-35]. L'attaque galvanique peut aussi se former à la surface d'un métal homogène si c'est le milieu aqueux lui-même qui présente des hétérogénéités, par exemple des hétérogénéités de composition ou des aérations différentielles [36].



Figure. I.6. Corrosion Galvanisée.

I.3.5.2.3. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Dans ce cas il peut apparaître une

différence de potentiel entre les différentes composantes, comme par exemple le laiton α et β . La phase avec le potentiel électrochimique le plus bas (laiton β) subit une attaque sélective.



Figure. I.7. Corrosion et dissolution sélective.

I.3.5.2.4. Corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile. Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Elle se rencontre dans les aciers inoxydables et est due généralement à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui appauvrissent en chrome les zones adjacentes et les rendent plus sensibles à la corrosion [37, 38].

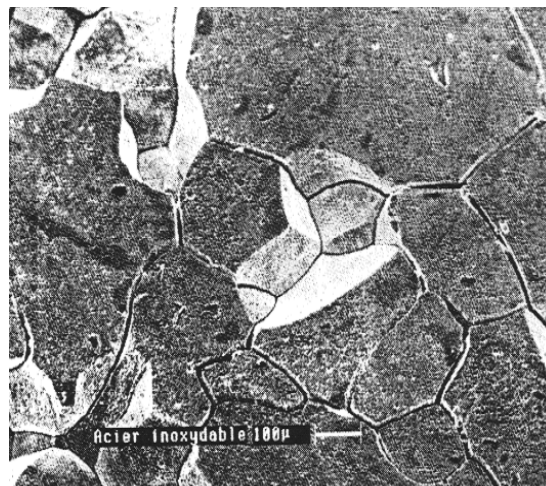


Figure I.8. Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable [37].

La précipitation du carbure de chrome est favorisée par un refroidissement lent entre 500 et 900°C au cours de la fabrication de la pièce. Ce phénomène se rencontre particulièrement dans les zones proches des soudures. Si le risque de corrosion existe, il est recommandé :

- d'employer des aciers inoxydables à faible teneur en carbone (**304L**, **316L**, ...)
- d'employer un métal d'apport très pauvre en carbone (< 0,03%) pour les soudures ;

- de procéder à un traitement thermique des zones affectées par les soudures pour dissoudre les carbures de chrome.

I.3.5.2.5. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. Tous les types d'aciers inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion caverneuse (Joints, replis,...) [39]. Cette forme d'attaque est liée à des phénomènes d'hydrolyse et, en conséquence, à une diminution locale du pH, les ions Cl^- jouant un rôle important [40]. Dans la figure I.9, on observe une caverne de corrosion formée sous calorifuge à la surface d'un acier inoxydable.

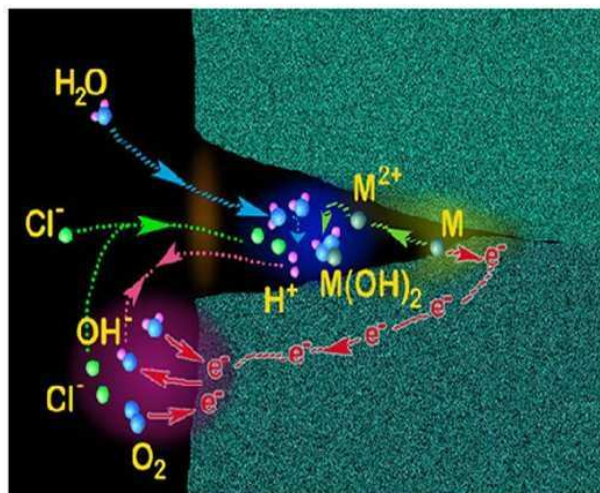


Figure I.9. Une caverne de corrosion [41].

I.3.5.2.6. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte correspond à l'attaque d'un milieu corrosif sur un matériau sous contraintes. Ce type de corrosion est causé par l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Dans ce cas, la corrosion est localisée et apparaît sous forme de fissures [42,43].

La figure I.10 représente la section d'une vis en acier inoxydable ayant subi la corrosion sous contrainte.

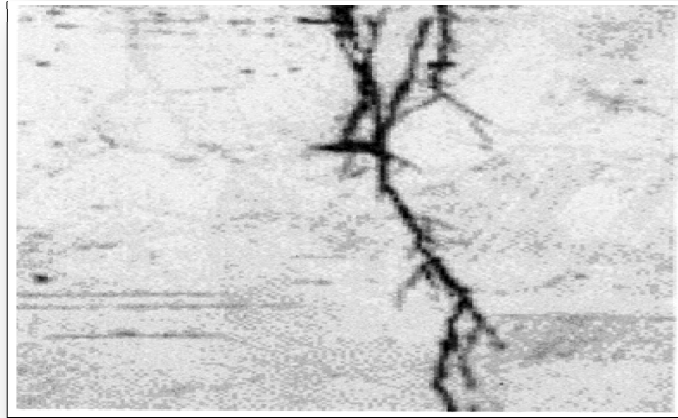


Figure I.10. Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [44].

I.3.6. Les facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en quatre groupes principaux : Tableau I.1.

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
*Concentration du réactif ; *Teneur en oxygène *pH du milieu *Température *Pression	*Composition de l'alliage *Procédés d'élaboration *Impuretés *Traitement thermique *Traitement mécanique	*Etat de surface *Forme des pièces *Emploi d'inhibiteur *Procédés d'assemblage	*Vieillessement *Tensions mécaniques *Modification des revêtements protecteurs

I.4. Protection et lutte contre la corrosion

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. Il existe plusieurs méthodes de protection dont la technique d'utilisation des inhibiteurs est la plus répandue.

I.4.1. Protection par les inhibiteurs

I.4.1.1. Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition considérée par ailleurs, comme une technologie à part. L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au moyen âge où les maitres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Le mot inhibition a été employé en chimie et en science de la corrosion depuis 1907 [45]. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contraire, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [46]. En 2012, près 17000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

I.4.1.1. Définition et propriétés

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [47].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [48].

Les effets recherchés d'un inhibiteur [49] sont présentées sur la figure I.11:

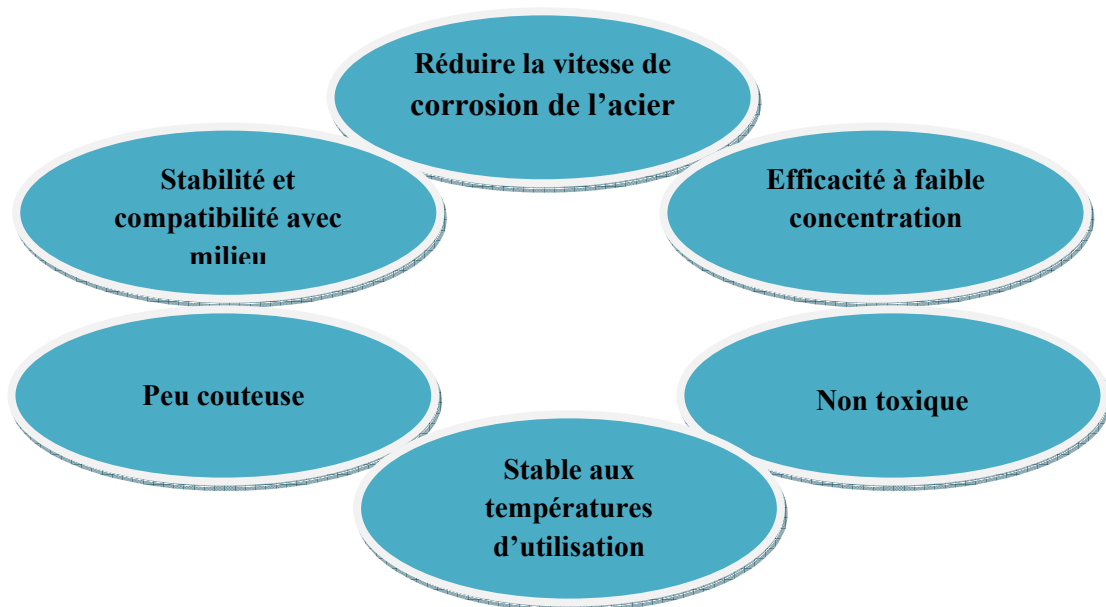


Figure II.11. Propriétés des inhibiteurs.

Le choix de l'inhibiteur est basé sur deux facteurs :

- ✓ Il peut être produit par synthèse en utilisant des matières premières moins chères ;
- ✓ Il peut contenir dans sa structure, des atomes électronégatifs comme l'azote et l'oxygène [50,51].

I. 4.1.2. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I. 4.1.3. Classes des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés:

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur);
- Soit à partir du domaine d'application.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

I.4.1.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur

I. 4.1.3.1.1. Inhibiteurs organiques

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P [52]. Ils sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [53]. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques [54]. Les composés organiques ayant des propriétés inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre, l'oxygène...

Les électrons libres de ces atomes contribuent au phénomène de chimisorption, par la mise en commun de paires d'électrons avec les atomes du substrat ; ces liaisons dépendent de [55]:

- ☞ La nature du métal ;
- ☞ La structure moléculaire de l'inhibiteur ;
- ☞ La nature chimique du groupe d'amorçage.

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. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal et seront substituées par les molécules organiques donc la molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active : Figure. I.12 [56]. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [57] ;
- L'influence exercée par le poids moléculaire [58] ;
- L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [59] ;
- L'influence de la nature de substituant [60].

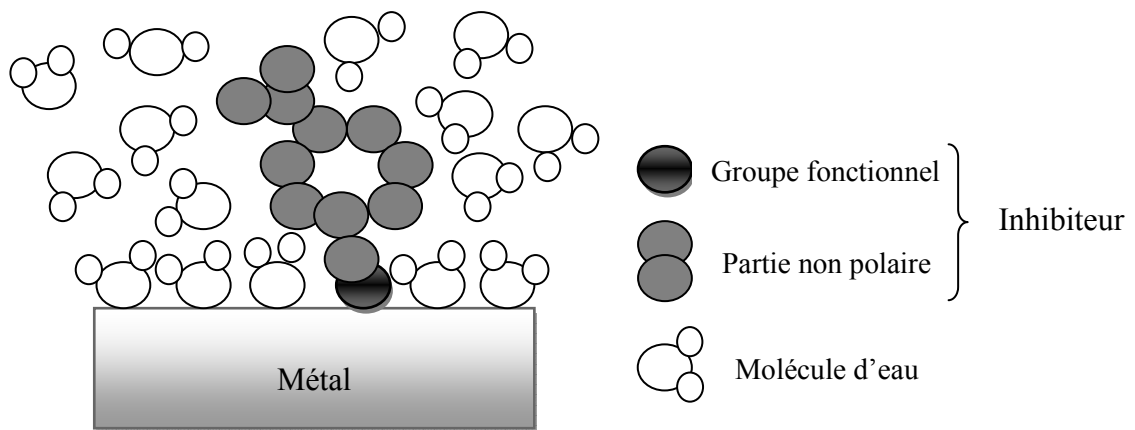


Figure. I. 12. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques.

I. 4.1.3.1.2. Inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux alcalins ou neutres, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [61,62]. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [63].

I. 4.1.3.2. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs sont classés selon leurs domaines d'application en [64,65]:

- ❖ **Inhibiteurs pour milieu acide** : ils sont employé pour éviter des attaques chimiques de l'acier lors du décapage, détartrage...
- ❖ **Inhibiteurs pour milieu neutre** : ils sont employé pour protéger des circuits d'eau de refroidissement et les peintures base aqueuse.
- ❖ **Inhibiteurs pour milieu organique** : ils sont utilisés en grandes quantités dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.
- ❖ **Inhibiteurs pour les phases gazeuses** : ils sont généralement employés pour une protection temporaire de 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 pour empêcher la corrosion.

I. 4.1.3.3. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Toutefois, quel que soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- ☞ La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique,
- ☞ l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) données dans la figure I.13.
- ☞ L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique [66].

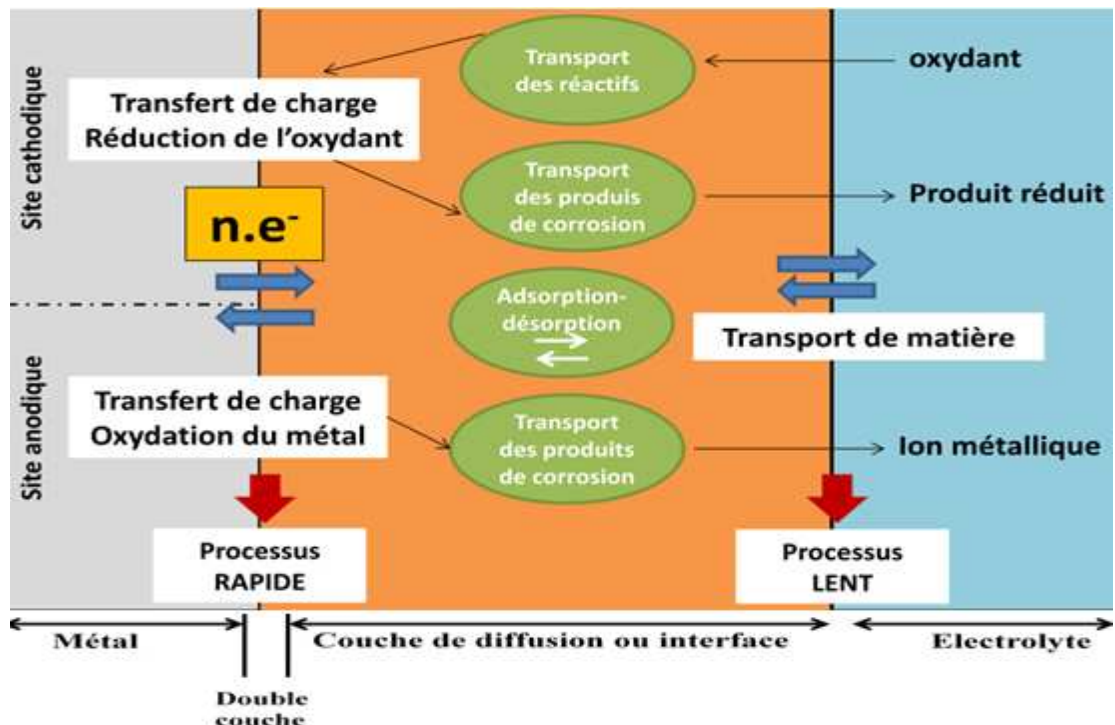


Figure I.13. Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [67].

Donc un inhibiteur peut agir comme :

- **Une barrière entre le métal et le milieu corrosif** et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface ;
- Le mode d'action peut aussi être **de nature cinétique**, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux ;
- L'inhibition résulter de **la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles** et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

I. 4.1.3.3.1. Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle)

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide.

***Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique en diminuant la densité du courant partiel et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

***Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [68]. Dans la figure I.14 nous représentons la formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques [69].

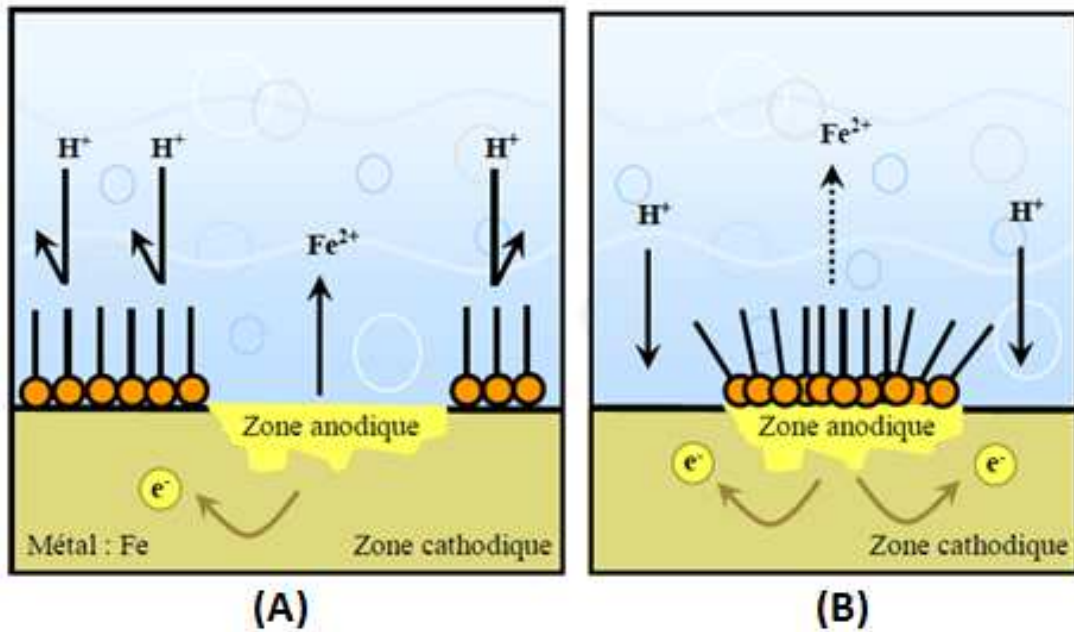


Figure I.14. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

*** Les inhibiteurs mixtes**

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [70].

La figure I.15; montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs selon le déplacement de potentiel :

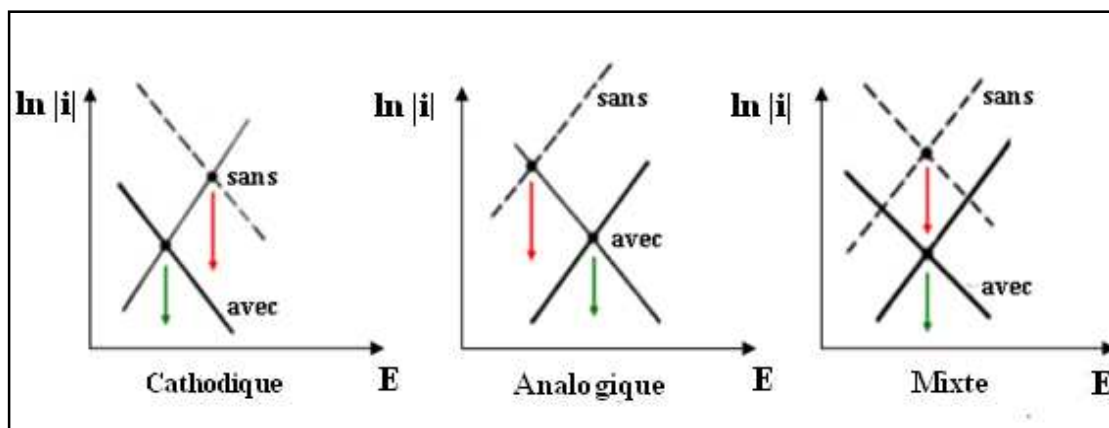


Figure I.15. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [71].

I. 4.1.3.3.2. Classification par mécanisme réactionnel

a- Inhibition par passivation

Les inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [67]. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- ✓ Les ions non oxydants comme (MoO_4^{2-} , WO_2^{4-} , PO_3^{7-} , $\text{B}_4\text{O}_2^{7-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [72].

b- Inhibition par formation de couches de précipitation

Parfois, l'inhibiteur forme des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Les complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles [73]. Ces couches réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [74].

c. Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [75].

d. Inhibition par adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [76].

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de **la physisorption** et **la chimisorption**. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type

d'électrolyte [77]. La vitesse de corrosion diminue suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.16.

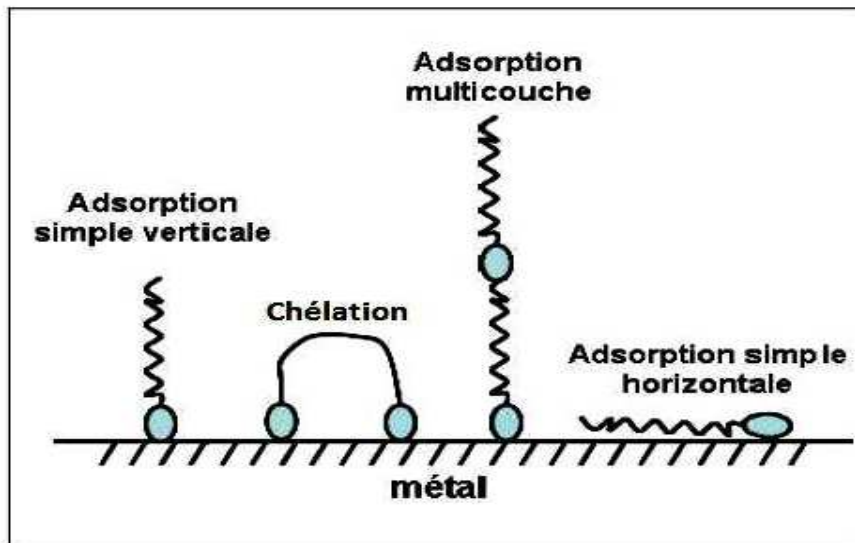


Figure. I. 16. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

❖ Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est due aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [78].

Il conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ∞ Les forces de dispersion (Vander Waals) : figure I.17 qui se caractérisent par des énergies de liaisons faibles, inférieures à -20 kJ.mol^{-1} [79,80] ;
- ∞ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique ;
- ∞ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

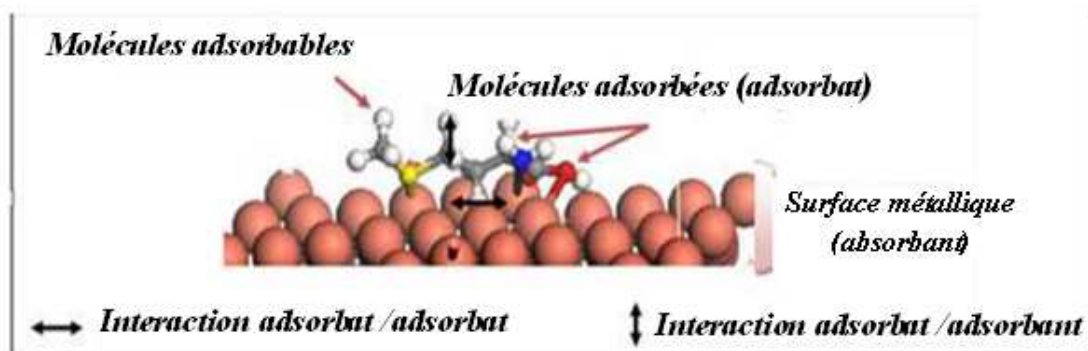


Figure I.17. Schéma descriptif de l'adsorption physique [81].

❖ Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption ou adsorption chimique entre l'inhibiteur et l'adsorbant consiste en la mise en commun de paires d'électrons formant des liaisons covalentes et /ou par des interactions électrostatiques dans les liaisons ioniques. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [82,83]. La chimisorption est généralement irréversible. Les molécules adsorbées peuvent être accumulées sur deux ou plusieurs couches. La chaleur d'adsorption associée à ce phénomène est supérieure à -40 kJ.mol^{-1} [84]. Il 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 doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [85,86].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{Se} < \text{P}$ [87].

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

I. 4.1.4. Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

I. 4.1.4.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus répandu fondé par Langmuir en 1916. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes: [88,89] :

- ↳ La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée ;
- ↳ Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes [90,91].

Dans le modèle de Langmuir tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement θ de la surface. Pour cela l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$ [92] :

Sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta) C_{inh} \quad (I.5)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (I.6)$$

À l'équilibre les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (I.7)$$

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (I.8)$$

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

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (I.9)$$

Où b désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$b = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (I.10)$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = b C_{inh} \quad (I.11)$$

$$\text{Où : } \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh} \quad (I.12)$$

I. 4.1.4.2. Isotherme de Temkin

Dans ce modèle, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface, l'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (\text{I.13})$$

Où : a : constante d'interaction entre particules adsorbées ; b : coefficient d'adsorption ; C_{inh} : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.4.1.4.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées [93,94]. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\theta(1 - \theta)^{-1} \exp(-a \theta) = K C_{\text{inh}} \quad (\text{I.14})$$

Où : K: constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ; C_{inh} : concentration de l'inhibiteur; a: paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

Les isothermes de Temkin et de Frumkin sont les isothermes les mieux adaptées pour décrire les interactions entre les espèces adsorbées sur la surface métallique [95].

I.4.1.4.4. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est établie pour un système non-idéal. Il est utilisé pour décrire l'adsorption multicouche avec interaction entre les molécules adsorbées [89,96]. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\theta = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}}^n \quad (\text{I.15})$$

Où n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$).

I.4.1.4.5. Isotherme de Flory-Huggins

Le modèle thermodynamique-cinétique de l'isotherme de Flory-Huggins est donné par la relation suivante :

$$\log \frac{\theta}{C_{\text{inh}}} \log y K_{\text{ads}} + y \log (1 - \theta) \quad (\text{I.16})$$

Où y représente le nombre des molécules d'eau adsorbée sur les sites actives de la surface métallique [97].

I.5. Inhibiteurs de corrosion pour les aciers inoxydables dans différents milieux

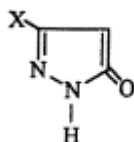
D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. **Reeta Agarwal et coll. [98]** ont étudiés l'effet inhibiteur des composés suivants : Thiourea, Allylthiourea et n-Phenylthiourea sur la corrosion de l'acier inoxydable 410 en milieu H_2SO_4 1N en utilisant la perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice des trois composés suit l'ordre suivant:

n-phenylthiourea > Allylthiourea > Thiourea, leur adsorption sur la surface de l'acier inoxydable 410 obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'inhibition de la corrosion du l'acier inoxydable 316L dans la solution 0.6 M NaCl + 0.1 M Na_2SO_4 a été étudiée par **Y.C. Lu et coll. [99]**. Les résultats obtenus montrent que : l'implantation de cérium inhibe efficacement la réduction cathodique, réduisant le courant cathodique de plus de deux ordres de grandeur. La réduction cathodique de l'oxygène et des protons sur l'acier inoxydable à implantation ionique est donc contrôlée principalement par transfert de charge à l'électrode.

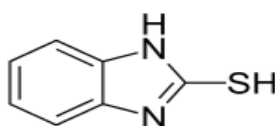
L'effet de l'inhibition des médicaments à base de rhodanineazosulpha sur le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable 304 dans une solution d'acide chlorhydrique à 1,0 M en utilisant la perte de poids et les courbes de polarisation a été étudiée par **M. Abdallah [100]**. Les résultats obtenus montrent que les inhibiteurs sont de type mixte et inhibent la corrosion par adsorption parallèle sur la surface de l'acier en raison de la présence de plus d'un centre actif dans la molécule d'inhibiteur. L'adsorption à la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Le même chercheur a étudié l'efficacité inhibitrice des dérivés de pyrazole-5-ones sur la corrosion de l'acier 304 en milieu acide H_2SO_4 0,5M par les méthodes électrochimiques [101]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 70.87 % a été obtenue et évolue selon l'ordre suivant : $OCH_3 > CH_2CH_3 > CH_3 > Cl$.



X= -Cl, -CH₃, -CH₂CH₃, -OCH₃.

S.A.M. Refaey et coll. [102] ont étudié l'influence du 2-mercaptobenzoxazole (MBO) sur l'acier inoxydable (304L et 316L) dans une solution de HCl et de H₂SO₄. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur de l'inhibiteur examiné à différentes températures (25, 40, 50 et 60°C) en utilisant la polarisation potentiodynamique, la méthode de polarisation cyclique et la spectroscopie d'impédance. La propriété inhibitrice de MBO peut être invoquée pour la formation d'une couche de bis-benzoxazolyl-disulfure (BBOD) très peu soluble et d'un film compact complexe Fe-MBO à la surface de l'électrode. Certains échantillons ont été examinés au microscope électronique à balayage. L'efficacité d'inhibition augmentaient avec l'augmentation de la concentration en MBO mais diminuaient avec l'augmentation de la température. Le mode d'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir.

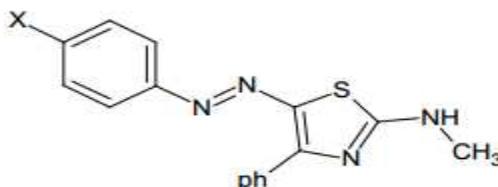


(MBO)

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans la solution de H₂SO₄ 0.5 M par 2-thiophène carboxylique hydrazide (TCH) a été réalisée par **A. Galal et coll. [103]**. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur de l'inhibiteur examiné dans l'intervalle de température compris entre 20 et 40°C en utilisant la réflectance de la spectroscopie de la surface IR, XPS et SEM. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la température avec une efficacité d'inhibition entre 89 et 99%. Ils ont montré que TCH est un excellent inhibiteur, la couche protectrice est confirmée par XPS et SEM.

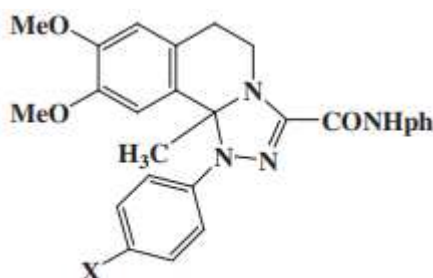
L'effet de la cystéine sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans 1M H₂SO₄ en utilisant la polarisation potentiodynamique, l'impédance électrochimique et SEM a été étudié par **A.B. Silva et coll. [104]**. Les résultats obtenus montrent que la cystéine est un meilleur inhibiteur.

Les dérivés de 4-phénylthiazole présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier inoxydable 304L en milieu chlorhydrique 3M à 20 °C [105]. L'efficacité d'inhibition de la corrosion des dérivés de 4-phénylthiazole diminue dans l'ordre suivant: $-OCH_3 > -CH_3 > -H > -Br > -NO_2$



X : $-OCH_3, -CH_3, -H, -Br, -O_2N$

Nada F. Atta et coll. [106] ont étudié l'effet des centres actifs d'adsorption à savoir : $-OCH_3, -CH_3, -Br, -Cl$ d'un nouveau composé organique dérivé de triazoloisoquinoline sur la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide sulfurique H_2SO_4 0.5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant: $-OCH_3 > -CH_3 > -Br > -Cl$ et que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes.

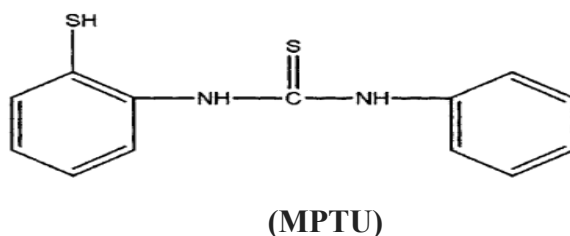


X = $-OCH_3, -CH_3, -Br, -Cl$

L'influence de l'extrait de feuilles de *Salvia officinalis* (*S. officinalis*) sur l'acier inoxydable 304 dans une solution d' HCl 1M a été étudiée par **N. Soltani et coll. [107]** en utilisant la perte de poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les courbes de polarisation indiquent que ce produit est un inhibiteur de type mixte et que son adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Des calculs de chimie quantique utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et une

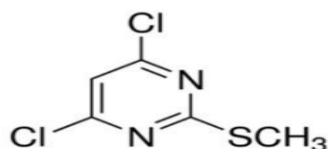
méthode semi-empirique (AM1) ont été effectués pour illustrer le processus d'adsorption de certains composants spécifiques de l'extrait.

N - (2-mercaptophenyl) -N '- phenylthiourée (MPTU) a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable de 304 en milieu acide chlorhydrique 0,1N par **R. Herle et coll. [108]** à l'aide de la méthode gravimétrique, la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ce composé a montré une bonne efficacité inhibitrice en agissant comme inhibiteur mixte. Son adsorption à la surface métallique obéit à l'isotherme de Temkin.



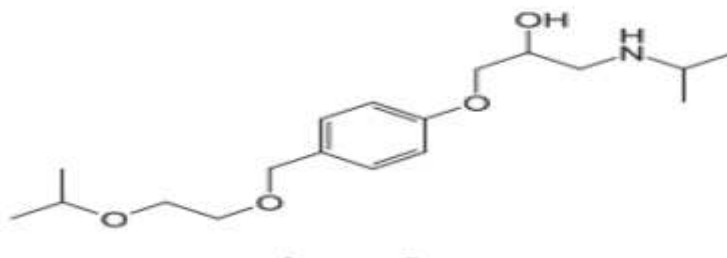
N. Soltani et coll. [109] ont étudié l'effet de l'extrait de feuilles de *Silybummarianum* sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu HCl 1 M par des méthodes de perte de poids, la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation indiquent que le composé étudié agit comme inhibiteur mixte, et que leur adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres chimiques quantiques ont également été calculés.

Les propriétés inhibitrices à la corrosion de l'acier inoxydable 321 en milieu acide chlorhydrique 1M à 30 °C par le 4,6-dichloro-2- (méthylthio) pyrimidine (DCMTP) ont été étudiées par **Rola Y. Khaled et coll** en utilisant des mesures électrochimiques [110]. Les courbes de polarisation ont montré que DCMTP agit en tant qu'inhibiteur de type cathodique. Il s'est avéré un bon inhibiteur d'une efficacité qui atteint une valeur de l'ordre de 72.3 % à 8×10^{-4} M. L'adsorption de ce composé sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Flory-Huggins.



(DCMTP)

Concor médicament périmé a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable de type 304 en milieu acide chlorhydrique 2M par **Abd El-Aziz S. Fouda et coll. [111]**. Les courbes de polarisation indiquent que ce produit est un inhibiteur de type mixte et que son adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur maximale de 85.8% à la 300 ppm.

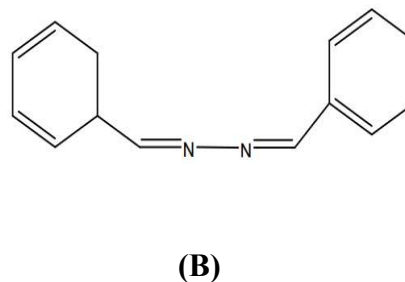
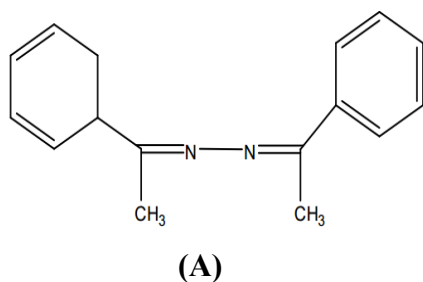


(Concor Drug)

L'efficacité inhibitrice de certains dérivés de l'hydrazine (HD) à savoir le 1-(1-(cyclohexa-2,4-dienyl) ethylidene)-2-(1-phenylethylidene) hydrazine (A) et le 1-benzylidene-2-(cyclohexa-2,4-dienylmethylene)hydrazine (B) a été étudiée sur la corrosion de l'acier inoxydable 201 en milieu HCl 1M [112]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur de l'inhibiteur examiné à différentes températures (25, 45°C) en utilisant la méthode de polarisation électrochimique. Ils ont montré que les composés agissent essentiellement comme des inhibiteurs mixtes. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

L'efficacité inhibitrice des deux composés suit l'ordre :

A > B. Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.



I.6. Conclusion

D'après cette synthèse bibliographique; on peut conclure que la majorité des travaux de recherche sur l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages ont montré que 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. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes. Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits correspondant à des systèmes de corrosion (métal/milieu corrosif) donnés, 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 différemment par modification à la fois des réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la structure et de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal.

Références bibliographiques

- [1] N. Berdjouh, M. Degachi, «Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide», Mémoire de master, Université d'el oued (2014).
- [2] M. Naoun, «influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin», Thèse de doctorat, Université Hadj Lakhdar de Batna (2014).

- [3] J. Papillon, «Fabrication, caractérisation et intégration de matériaux innovants pour électrodes de piles à combustible microbiennes », Thèse de doctorat, Université de Lyon (2018).
- [4] K. R. Mohan, S. Mukherjee, P.M. Raole, I. Manna, « Characterization of surface microstructure and properties of low-energy high-dose plasma immersion ion-implanted 304L austenitic stainless steel », Surf. Coat. Tech, **200** (2005), pp. 2049-2057.
- [5] N. Ben Fredja, H. Sidhoma, C. Brahab, « Ground surface improvement of the austenitic stainless steel AISI 304 using cryogenic cooling », Surf. Coat. Tech, **200** (2006), pp. 4846-4860.
- [6] J. L. Grolet, Revue de Métallurgie (1978).
- [7] M. Mekkaoui Alaoui, « Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton », Thèse de Doctorat, Université Mohammed 5, Rabat, Maroc (2014).
- [8] N. Lebozec, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale (2000).
- [9] S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Slepiski, « Impedance investigation of passive 304 stainless steel in the pit pre-initiation state », Electrochim. Acta **50** (2005), pp. 2699-2704.
- [10] Laurent Antoni & Alain Galerie : Corrosion sèche des métaux, Techniques de l'Ingénieur, M4224.
- [11] Pierre-Jean, Acier inoxydable, Critère de choix et structure, In : Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).
- [12] J. Dudognon, «Étude des modifications structurales induites par implantation ionique ans les aciers austénitiques », Thèse de doctorat, Université Orléans (2006).
- [13] Kruger, J., Passivity, in Uhlig, S Corrosion Handbook, R. Winston Revrie, Editor., John Wiley & sons, (2011), p. 151.
- [14] The Européen stainless steel development; Pickling and passivating stainless steel; Material and application series, first Edition, **4** (2004).
- [15] G. David, Les aciers inoxydables, propriété, mise en ouvres, emploi, Technique et Documentation-Lavoisier, **47** (1990), p.43.
- [16] E. De Vito, P. Marcus, «XPS Study of Passive Films Formed On Molybdenum Implanted Austenitic Stainless-Steels», In Surf. Interface Anal, **19** (1992), pp. 403-408.

- [17] C.Saulou, « Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma », Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [18] Tang, Y. M.; Miao, Y. F.; Zuo, Y.; Zhang, G. D.; Wang, C. L, « Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates», *Constr. Build. Mater.*, **30** (2012), pp. 252-256.
- [19] H. Elbakouri, «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Thèse de doctorat, Université Mohammed 1 – Oujda, Maroc (2000).
- [20] R. Mehibil, « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de Magister, Université de Skikda (2008).
- [21] B. Bensaada, Cours de corrosion, 1^{ère} réimpression. Office des publications universitaires (2015).
- [22] V. L'Hostis, « Rôle enzymatique d'un biofilm sur la corrosion d'aciers inoxydables immergés en eau de mer naturelle», Thèse de doctorat, Université de Paris (2002).
- [23] R. Perin, J. Pierre Charff, Chimie industrielle, 2^{ème} édition, (1999), pp. 240-241.
- [24] D. Féron, C. Compère, I. Dupont, M. Magot, «Biodétérioration des matériaux métalliques ou biocorrosion, in Corrosion des métaux et alliages », éd Lavoisier-Hermès Sciences, Paris (2002), pp. 385-405.
- [25] S.O. Moussa and M.G Hocking, « The photo-inhibition of localized corrosion of 304 stainless steel in sodium chloride environment », *Corros.Sci.*, **43** (2001), pp. 2037-2047.
- [26] S. Bensaada, M. Bouziane, F. Mohammedi and B. Achour, « phenomenon of corrosion and the industrial safety », *Larhyss Journal*, **15** (2013), pp. 7-19.
- [27] G.V. Chilingar, R. Mourhatch and G. Al-Qahtani, «The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers », 1st edition Elsevier (2008).
- [28] E. Bardal, Corrosion and protection. Springer Science & Business Media (2007).
- [29] ISO 8044, Corrosion des métaux et alliages- termes principaux et définitions. Norme internationale, 1999, Numéro de référence ISO 8044, 1999 (E/F/R). Genève, Suisse.
- [30] O. V. Roussak, H. D. Gesser, Corrosion , Applied Chemistry (2013).
- [31] K.C. Pillai, R. Narayan, « The corrosion of mild steel in 0.01M, 1M and 3M HCl », *Corros.Sci.*, **22** (1982), pp. 13-19.

- [32] Matériaux Métalliques Phénomènes de Corrosion, 4^{ème} partie « Les différentes formes de corrosion aqueuse ».
- [33] S. khireche, « Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl », Mémoire de magister, Université de Tizi ouzou (2011).
- [34] J. W. Oldfield, « Electrochemical theory of galvanic corrosion, » in Galvanic Corrosion, H. P. Hack, Ed, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, USA (1988), ASTM STP 978, pp. 5-22.
- [35] P.R. Roberge, Ph.D., P.Eng. « Corrosion Engineering», New York, NY, USA: McGraw-Hill(2008).
- [36] P. A. Schweitzer, Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties, **19** (2003).
- [37] G. Pinard Legry et A. Pourbaix, « Corrosion Localisée », Les Editions de Physique, (1994).
- [38] A. Vázquez, M.J. Yafiez, S. Fuentes and M. Avalos-Borja, « High resolution electron microscopy characterization of sulfided palladium particles on amorphous SiO₂ », Catal Letters, **28** (1994), pp. 351-360.
- [39] L.L. Shreir, Corrosion, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, (1976), pp. 1-130.
- [40] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, « Semi conductive behavior of passive films formed on pure Cr and Fe–Cr alloys in sulfuric acid solution », Electrochim. Acta **47** (2002), pp. 4357-4366.
- [41] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.T. Vines, «Origins of pitting corrosion », Corros Eng. Sci. Techno, **39** (2004), pp. 25-30.
- [42] C. Peyrat, O. Raquet, M. Helie, G. Santarini, « A phenomenological study of initiation and propagation of stress corrosion cracks. Application to AISI 304L stainless steel in magnesium chloride », ANN CHIM-SCI MAT, **24** (1999), pp. 281-294.
- [43] P. Marcus, J.M. Herbelin, «The Application of Surface Analysis Methods to Environmental/Material Interactions », Electrochem. Soc. Proc., (1991), pp. 222-224.
- [44] A. Jenssen, L.G. Ljungberg, J. Walmsley and S. Fisher, Corrosion – Nace, (1998), p. 48.
- [45] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, 2d. Dunod, Paris, (2002).
- [46] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, (1973), p. 28.
- [47] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, **4**(1965), p. 79.

- [48] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13, Lavoisier, Paris, (2002).
- [49] G.M. Schmid et H.J. Huang, « Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel », Corros. Sci., **20** (1980), pp. 1041-1057.
- [50] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazici, M. Erbil, « Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection », Corros.Eng.Sci Techn, **43**(2008), pp. 186-191.
- [51] E. Hamed, « Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy », Mater .Chem. Phys, **121**(2010), pp. 70-76.
- [52] R. Solmaz, « Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution », Corrosion Science, **81** (2014), pp. 75-84.
- [53] Y.I. Kuznetsov, A. D. Mercer, and J. G. N. Thomas, «Organic Inhibitors of Corrosion of Metals», Boston, MA: Springer US, (1996).
- [54] C.G. and A. F, «Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications in Developments in Corrosion Protection», InTech, (2014).
- [55] M.R. Arshadi, M. Lashgari and Gh.A. Parsafar, « Cluster approach to corrosion inhibition problems: interaction studies », Mater. Chem. Phys, **86** (2004), pp. 311-314.
- [56] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux », Presses Polytechniques, Universitaires Romandes (1997).
- [57] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, « Adsorption of monomeric and polymeric amino corrosion inhibitors on steel », J. Electrochem. Soc. **112** (1965), pp. 138-144.
- [58] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe and corrosion, **20** (1968) 407.
- [59] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, « The inhibition of copper corrosion in 0.1 NaCl under heat exchange conditions », Electrochim Metallorm, **3** (1968), pp. 407.
- [60] N. Hackerman, A.C. Makrides, « Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals », J. of Ind. And Eng. Chem. **46** (1954), pp. 523-527.
- [61] K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie. Paris VI (2005).

- [62] G. TrabANELLI, V. Carassiti, « Mechanism and phenomenology of organic inhibitors. In : Fontana MG, Staehle RW (eds) » *Advanced Corrosion Science and Technology.*, Plenum Press, New York, **1** (1970), pp.147-229.
- [63] Florina. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, Lyon (2011).
- [64] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow *Tetrahedron* « Asymmetric biomimetic oxidations of phenols: the mechanism of the diastereo- and enantioselective synthesis of dehydrodiconiferyl ferulate (DDF) and dehydrodiconiferyl alcohol (DDA) », **57**(2001), pp. 371-378.
- [65] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. «Inhibiteurs de corrosion. Hermès Science Publications», **245** (2002).
- [66] M. Faustin, «Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane (2013).
- [67] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, (2005), pp. 15-24.
- [68] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques-Ingénieur, (1990).
- [69] E. Schaschl, *NACE Corrosion Inhibitors*, USA, National Association of Corrosion Engineers, **28** (1973).
- [70] M. Bounoughaz, « les inhibiteurs de corrosion »CRD/SH/CALCOR, (1995), pp. 34-38.
- [71] J. P.Millet, *Durabilité et corrosion*, «Cours Master Science et Technologie des Matériaux », Pitesti (2008).
- [72] H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », Thèses de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2017).
- [73] P.A. Schweitzer « *Corrosion of Linings and Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring* » (2007).
- [74] T. D. Thangadurai and K. Natarajan, « Antibacterial activity of ruthenium (II) carbonyl complexes containing tetradentate Schiff bases » *Transit. Met. Chem* **27** (2002), pp. 485-489.
- [75] M. Orlandi, B. Rindone, G. Molteni, P. Rummakkoc and G. Brunow, « Asymmetric biomimetic oxidations of phenols: the mechanism of the diastereo- and enantioselective

synthesis of dehydrodiconiferyl ferulate (DDF) and dehydrodiconiferyl alcohol (DDA) » *Tetrahedron*, **57** (2001), pp. 371-78.

[76] O.M. Vololonirina, « Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé », Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse (2011).

[77] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).

[78] S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R. Selim, M.A. Bedair, and M.A. Abbas, « Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies », *J. Ind. Eng. Chem*, **20** (2014), pp. 4311-4320.

[79] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, « Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions », *Langmuir*, **14** (1998), pp. 1880-1886.

[80] K.F. Khaled, « Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium », *Electrochim. Acta*, **54**(2009), pp. 4345-4352.

[81] A. Khadraoui. « Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier » Thèse de doctorat, Université de Blida 1(2014).

[82] S.A. Umoren, I.B. Obot and Z.M. Gasem, « Adsorption and corrosion inhibition characteristics of strawberry fruit extract at steel/acids interfaces: experimental and theoretical approaches », *Ionics*, **21**(2015), pp. 1171-1186.

[83] H. Jafari, and K. Sayin, « Electrochemical and theoretical studies of adsorption and corrosion inhibition of aniline violet compound on carbon steel in acidic solution », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **56** (2015), pp. 181-190.

[84] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr. Agadir (2008).

[85] E. Mc Cafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, N.J. Princeton, **279** (1979).

[86] G. Trabaneli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, **119** (1987).

- [87] A.A. Farag, and T.A. Ali, «The enhancing of 2-pyrazinecarboxamide inhibition effect on the acid corrosion of carbon steel in presence of iodide ions », *J. Ind. Eng. Chem*, **21**(2015), pp. 627-634.
- [88] J. S. Piccin, M. L. G. Vieira, J.O. Gonçalves, G.L. Dotto, and L. A. D. A. Pinto, « Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis », *J. Food. Eng*, **95** (2009), pp. 16-20
- [89] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, and M. Musiani , « Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation », *J. App. Electrochem*, **18** (1988), pp. 384-393.
- [90] M. B. Desta, « Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste », *J. Thermodyn*, **213** (2013), pp. 1-6.
- [91] M. Gopiraman, P. Sakunthala, D. Kesavan, V. Alexramani, ,I.S .Kim, and N. Sulochana, « An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors » , *J. Coat. Technol. Res*, **9** (2012), pp. 15-26.
- [92] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, **489** (1993).
- [93] S.A. Umoren, I.B. Obot, A.U .Israel, P.O. Asuquo, M.M. Solomon, U.M. Eduok, and A. P.Udoh, , « Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents », *J. Ind. Eng. Chem*, **20** (2014), pp. 3612-3622.
- [94] N. Abdulwali, « inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles », Thèse de Doctorat, Université Mohammed 5, Rabat (2016).
- [95] M.M. Solomon, and S.A. Umoren, « Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface », *J. Environ. Chem. Eng*, **3** (2015), pp. 1812-1826.
- [96] G Annadurai, L.Y. Ling, and J.F. Lee, « Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan-isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* », *J. Colloid Interface Sci*, **286** (2008), pp. 36-42.
- [97] E., Hamed, « Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization impedance spectroscopy », *Mater. Chem. Phys*, **121**(2010),pp.70-76.

- [98] R. Agarwal and T.K.G.Namboodhiri, « The inhibition of sulphuric acid corrosion of 410 stainless steel by thioureas », *J. Corros. Sci.*, **30** (1990), pp. 37-52.
- [99] Y.C. Lu and M.B. Ives, « The improvement of the localized corrosion resistance of Stainless steel by cerium », *J. Corros. Sci.*, **34** (1993), pp. 1773-1785.
- [100] M. Abdallah, « Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution », *J. Corros. Sci.*, **44** (2002), pp. 717-728.
- [101] M. Abdallah, « Corrosion behavior of 304 stainless steel in sulphuric acid solutions and its inhibition by some substituted pyrazolones », *Mater. Chem. Phys.*, **82**(2003), pp. 786-792.
- [102] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, « Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2- mercaptobenzoxazole », *Applied Surface Sci.*, **236** (2004), pp.175-185.
- [103] A. Galal., N.F. Atta, M.H.S. Al-Hassan, «Effect of some thiophene derivatives on the electrochemical behavior of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic solutions containing chloride ions II, Effect of temperature and surface studies », *Mater. Chem. Phy.*, **89** (2005), pp. 28-37.
- [104] A.B. Silva., S.M.L. Agostinho, O.E Barcia., G.G.O. Cordeiro. and E. D'Elia, The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid », *J. Corros. Sci.*, **48** (2006), pp. 3668-3674.
- [105] A.S. Fouda., A..S.Ellithy., «Inhibition effect of 4- phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution », *J. Corros. Sci.* **51** (2009), pp. 868-875.
- [106] F. Nada, Atta A.M. Fekry, Hamdi M. Hassanein, «Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316L stainless steel alloy in acidic medium », *International J. hydrogen energy*, **36** (2011), pp. 6462-6471.
- [107] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat kashani, M. Reza Jalali and A. Mosavizade, « Green approach to corrosion inhibition of 304stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves », *J. Corros. Sci.*, **62** (2012), pp. 122-135.
- [108] R. Herle et al. « Inhibition of corrosion of stainless steel (304 SS) by N-(2-mercaptophenyl)-N' -phenyl thiourea in hydrochloric acid », *Indian J. Chem. Tech.*, **20** (2013), pp. 317-322.
- [109] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, A. Mosavizadeh, E.E. Oguzie and M.R Jalali, « *Silybummarianum* extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1,0M HCl », *J. Ind. Eng. Chem.*, **20** (2014), pp.3217-3227.

[110] Rola Y. Khaled, A.M. Abdel-Gaber, « Electrochemical Studies of the Inhibition Effect of 4,6-dichloro- 2-(methylthio) pyrimidine on the Corrosion of AISI Type 321 Stainless Steel in 1.0 M Hydrochloric Acid », *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11** (2016), pp. 2790-2798.

[111] A.S. Fouda, Ali M. El-Azaly, « Expired concor drug as potential nontoxic corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solution », *Zastita Materijala*, **59** (2018), pp. 226 - 236.

[112] A. S. Fouda, S. A. Abd El-Maksoud, A. El-Hossiany and A. Ibrahim, « Evolution of the Corrosion-inhibiting Efficiency of Novel Hydrazine Derivatives against Corrosion of Stainless Steel 201 in Acidic Medium », *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14** (2019), pp. 6045-6064.

Chapitre II

Méthodes d'étude et Conditions expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et électrochimiques, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

II.2. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier inoxydable **304L**, qui est composé de deux éléments fortement mutagènes, le chrome sous sa forme Cr^{6+} et le nickel sous sa forme Ni^{2+} , les autres éléments contenus dans ce matériau sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier inoxydable 304L en % massique

Elément	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Fe
Composition %	0,03	18-20	8-12	1	2	0,04	0,03	reste

↳ Propriétés physiques

Les principales propriétés physiques de l'acier inoxydable **304L** sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II.2. Les principales propriétés physiques de l'acier inoxydable 304L.

Masse volumique	8.03
Structure	Austénitique
Intervalle de fusion °C	1400 – 1455
Conductivité thermique (cal / cm. sec. °C) à 100 °C	0.0390
Module d'élastique à 20 °C (kg /mm ²)	19700
Résistivité électrique (Ohm. mm ² /m)	0.72
Coefficient de dilatation (°C.10 ⁻⁶) 0 °C à 100 °C	17.3
Magnétisme	Non magnétique

↳ Propriétés mécaniques

Quelques propriétés mécaniques de l'acier inoxydable **304L** sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau II.3. Caractéristiques mécaniques de l'acier inoxydable 304L [1].

Résistance à la traction (MPa)	Limite élastique (MPa)	Allongement (%)	Dureté Rockwell
500-670	200-220	48	79

Les échantillons métalliques sont découpés en petits morceaux. Par la suite, ils sont enrobés dans une résine inerte chimiquement de façon à présenter précisément 1cm^2 de surface puis polis aux papiers abrasifs de granulométrie décroissante jusqu'au papier 2400 nm, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un dégraissage avec l'acétone puis un rinçage à l'eau distillée avant l'immersion dans la solution corrosive.

II.3. Milieu corrosif

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commercial de HCl à 37% avec l'eau distillée.

II.4. Inhibiteurs de corrosion

Nous avons utilisé trois inhibiteurs :

- L'acétanilide : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$;
- Para nitroacétanilide : $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$;
- O-méthylacétanilide : $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$

II.5. Dispositifs expérimentaux

- **Principe des mesures électrochimiques :**

L'étude des processus électrochimiques nécessite de contrôler et de mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique.

On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes: électrode de travail, électrode de référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire) [2].

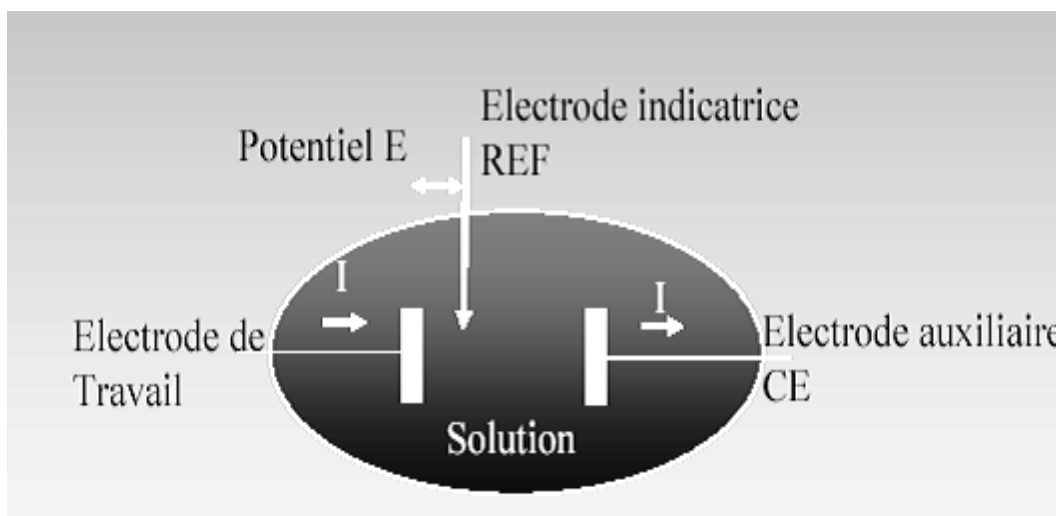


Figure II.1.Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes [3].

✓ **Electrode de travail**

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue donc le cœur de tous les systèmes électrochimiques [2].

✓ **Electrode de référence**

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de la cellule électrochimique.

Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures électrochimiques. Notre électrode de référence utilisée est l'électrode Ag/AgCl.

✓ **Electrode auxiliaire (ou contre électrode)**

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la cellule électrochimique.

Elle est usuellement en platine ou en carbone.

L'instrument qui pilote la cellule électrochimique est le **potentiostat**.

Un potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule.

Il mesure le courant traversant l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail [3].

- **Montage des essais électrochimiques**

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques est illustré dans la figure II.2. Il comprend principalement une cellule d'essai, un potentiostat et un système permettant de faire l'acquisition et le traitement des données.

- **Cellule électrochimique à trois électrodes**

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et a une contenance de 200 ml. La cellule est surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter :

- ↪ une électrode de référence Ag/AgCl,
- ↪ une contre-électrode en platine,
- ↪ une électrode de travail, constituée du l'acier inoxydable 304L.

- **Potentiostat**

Le potentiostat permet d'appliquer et de faire varier le potentiel entre l'électrode de travail et la référence. Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système électrochimique comprenant un potentiostat de type PGZ 301, type VOLTALAB de marque Radiometer, piloté par un logiciel «Voltmaster 4».

Un dispositif de commande : il pilote le potentiostat et permet l'acquisition des données qui sont transcrites sous forme de valeurs ou de graphes.

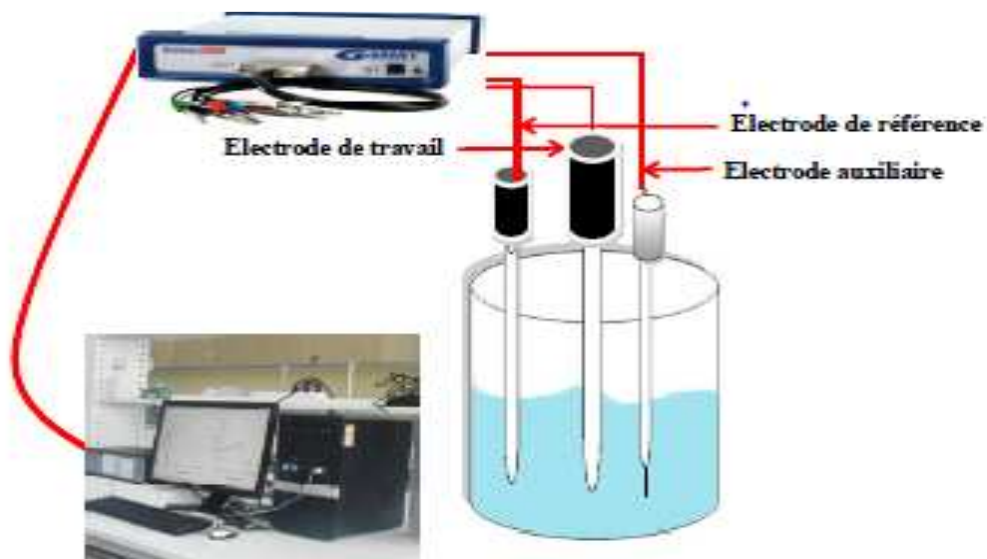


Figure II.2. Schéma du dispositif de mesures électrochimiques.

II.6. Mesures électrochimiques

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage égale à 0.5 mV/s. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les mesures d'impédance sont effectuées dans les mêmes conditions que celles des courbes de polarisation. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 KHz et 1mHz.

II.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts :

- ☞ Les méthodes stationnaires
- ☞ Les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.7.1. Méthode stationnaire

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [4].

II.7.1.1. Courbes de polarisation

La détermination des courbes intensité-potentiel de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [5]. Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [6]. Il en résulte qu'il est souvent difficile d'effectuer des expériences dans des conditions correspondant exactement à la réalité.

Cette méthode permet de déterminer les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant (i_{corr}), la vitesse de corrosion (A_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (b_a et b_c) et la résistance de polarisation (R_p).

L'extrapolation au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique et anodique pendant la polarisation directe, fournit la densité de courant de corrosion (i_{corr}) figure II.3.

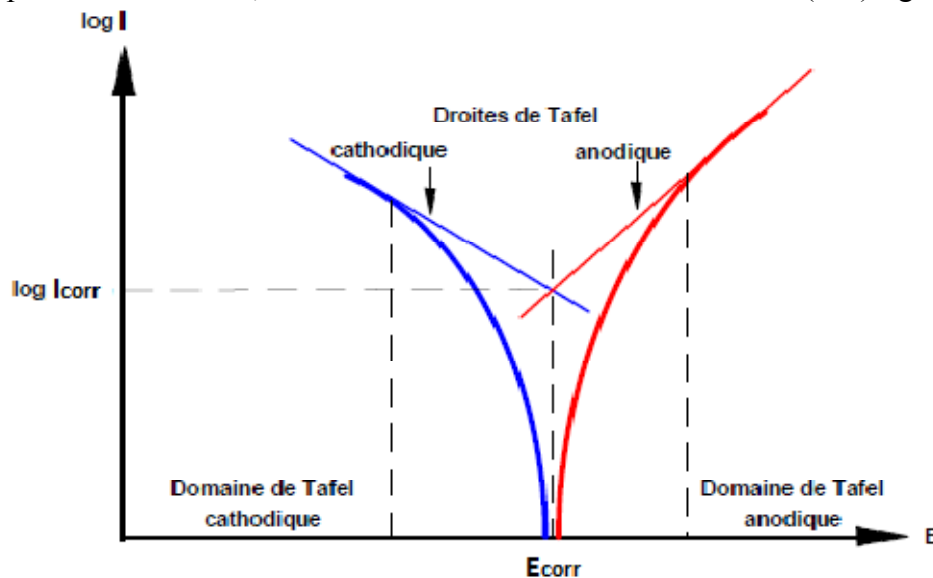


Figure II.3. Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel (représentation de Tafel).

Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\Rightarrow \text{Pour la branche anodique: } \eta_a = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad (\text{II.1})$$

$$\Rightarrow \text{Pour la branche cathodique: } \eta_c = -b_c \log \frac{i}{i_0} \quad (\text{II.2})$$

Où b_a et b_c sont les pentes de Tafel. En échelle semi-logarithmique, Si nous traçons $E = f(\log(i))$ nous mettons en évidence des droites correspondant à η_a et η_c dont les pentes sont b_a et b_c . En rabattant le demi plan (E, i_c) sur le demi plan (E, i_a) , nous obtenons l'intersection des droites Tafel donnant I_{corr} et E_{corr} .

L'examen des courbes intensité-potentiel permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un réactif donné, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation et aussi sa tendance à la corrosion intergranulaire ou par piqures.

II.7.1.1.1. Avantages et inconvénients

Les courbes de polarisation présentent l'intérêt d'être rapides et nettement plus sensibles que les méthodes non électrochimiques et assurent une évaluation instantanée de la vitesse de corrosion. Toutefois, elle est insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.7.2. Méthode non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsqu'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsqu'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est la technique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), car elle n'est pas destructive. Elle est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- \Rightarrow La photoélectrochimie,
- \Rightarrow L'interface semi-conducteur / électrolyte,

- ↪ L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- ↪ La bioélectrochimie,
- ↪ La corrosion et son inhibition.

II.7.2.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré : figure II.4.

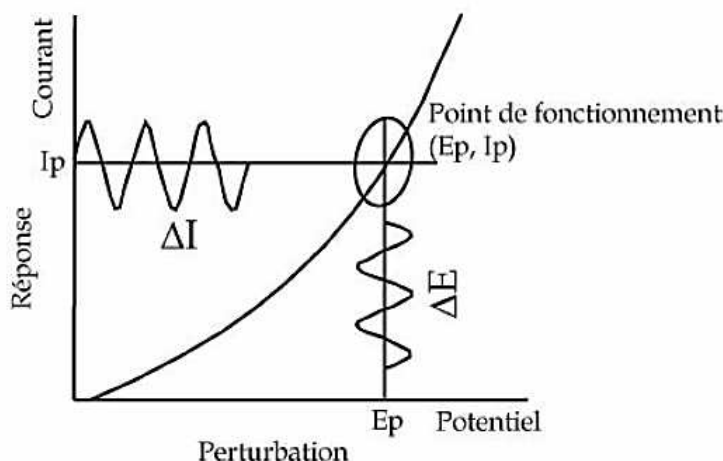


Figure II.4. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

En mode potentiostatique, la perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega.t \quad (\text{II.3})$$

Où :

$$\omega = 2\pi f \text{ (pulsation en rad/s)}$$

f : la fréquence (Hz)

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin (\omega t + \varphi) \quad (\text{II.4})$$

φ : le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

Avec l'expression totale de la tension sinusoïdale et le courant obtenue est donnée par les équations suivantes :

$$E(t)=E_0+|\Delta E|\sin (\omega .t) \tag{II.5}$$

$$I(t)=I_0+|\Delta I|\sin (\omega t-\varphi) \tag{II.6}$$

La figure. II.5 présente un schéma électrique qui explique le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$.

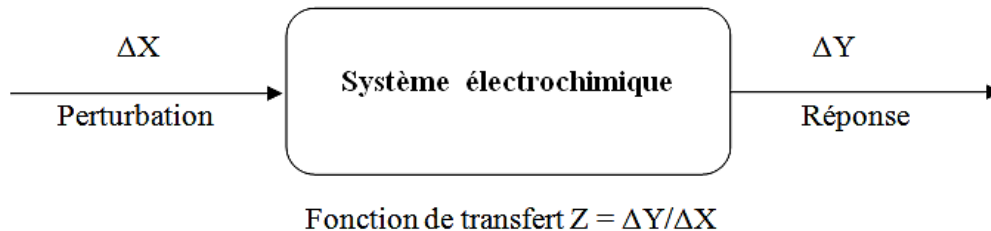


Figure II.5. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.

Donc l'impédance complexe se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|^{(j\omega t)}}{|\Delta I|^{(j\omega t-\varphi)}} = |Z|(j\varphi) \tag{II.7}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Elle peut être écrite sous la forme :

$$Z(\omega)=Z_{Re}(\omega) +jZ_{Im}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \tag{II.8}$$

Le module vaut :

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \tag{II.9}$$

et la phase :

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \tag{II.10}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse.

Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

II.7.2.2. Représentation des données

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{\text{Re}}(\omega)$. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme ; l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de la solution électrolytique (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (C_{dc}).

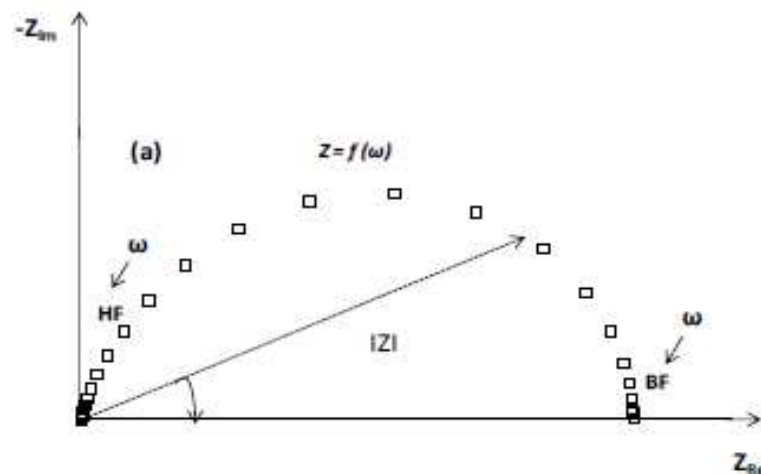


Figure II.6. Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

II.7.2.3. Exploitation des résultats

II.7.2.3.1. Utilisation des schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut en effet être modélisée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou (CEE) où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique.

L'interprétation des diagrammes d'impédance par l'intermédiaire de circuit électrique équivalent doit respecter deux conditions primordiales :

- ☞ le spectre simulé à partir de circuit électrique équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental avec une erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence ;
- ☞ Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.

II.7.2.3.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [7, 8].

II.7.2.3.2.1. Réaction faradique (transfert de charges pur)

L'interface électrochimique est contrôlée par le phénomène de transfert de charge pur. La capacité de la double couche C_{dc} , et la résistance de transfert de charges R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit. Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist est constitué d'un demi-cercle et modélisé par un circuit électrique équivalent, dit de Randles : figure II.7.

La résistance de transfert de charges R_{tc} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dc} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f R_{tc}} \tag{II.11}$$

Où f : la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle [9].

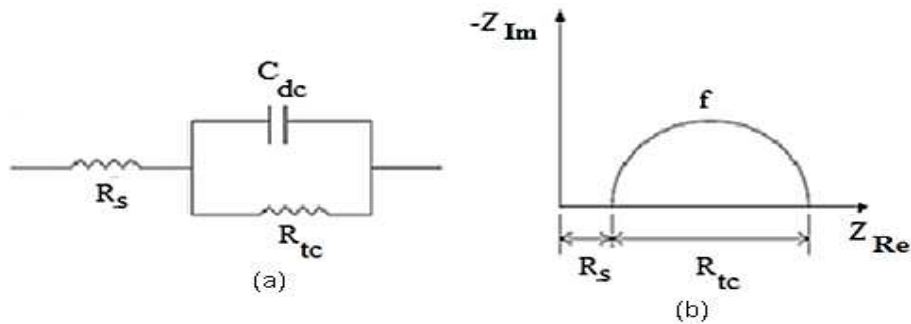


Figure II. 7. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.

II.7.2.3.2. Hétérogénéités de surface

La présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode ne permet pas une bonne modélisation, par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive aux hautes fréquences [10]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati : figure II.8.

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient donc d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur n [11].

- ↪ Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance ;
- ↪ Si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance
- ↪ Pour $n=0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [12,13].

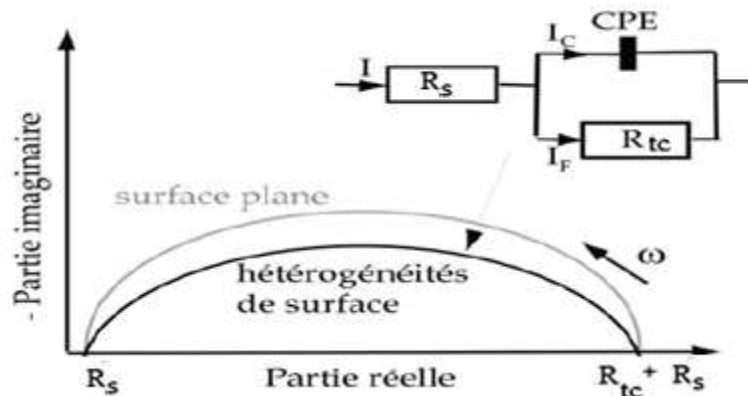


Figure II. 8. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [14].

Où R_s : la résistance de la solution électrolytique.

II.7.2.3.2.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences. Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple) [15].

Le circuit électrique équivalent modélisant l'impédance correspond à une résistance d'électrolyte mise en série avec une capacité de la double couche (C_{dc}), cette dernière mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (W), et une résistance de transfert de charge (R_{tc}) : figure II.9.

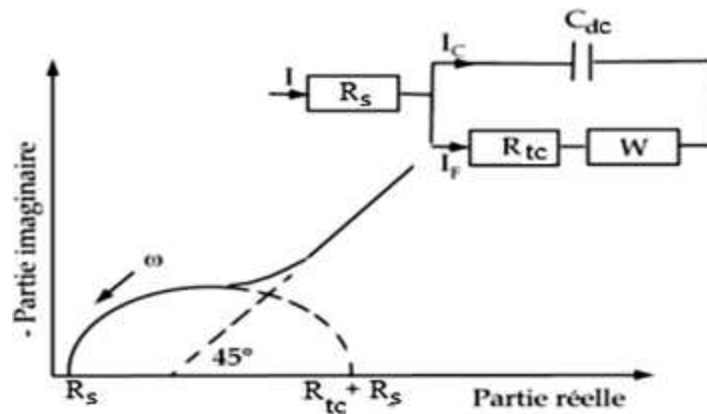


Figure II. 9. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

II.7.2.3.2.4. Electrode poreuse

D'après Gassa [16], lors de la formation d'une couche poreuse à l'interface métal/électrolyte, la courbe de Nyquist présente une droite de diffusion aux hautes fréquences, qui forment un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses : figure II.10.

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [17].

Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche.

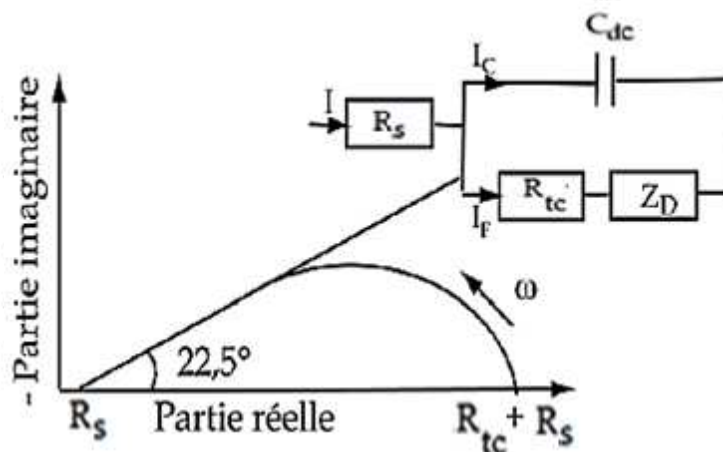


Figure II. 10. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent [18].

II.7.2.3.2.5. L'adsorption à l'électrode

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive : figure II.11. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

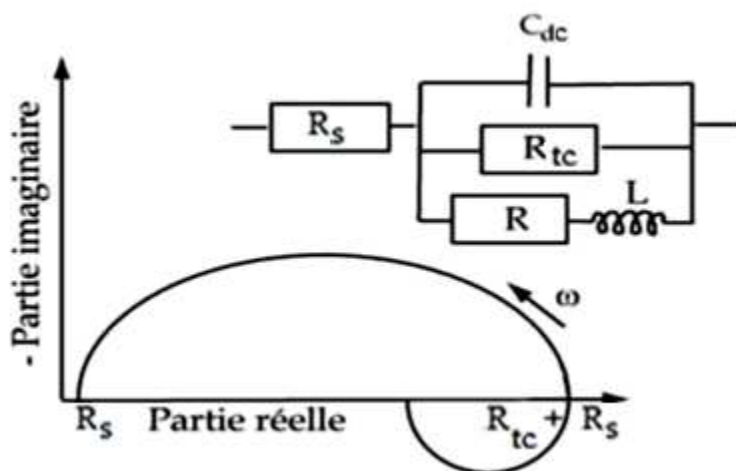


Figure II. 11. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

II.7.2.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique est représentée, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage n par rapport à l'axe des réels : figure II.12.

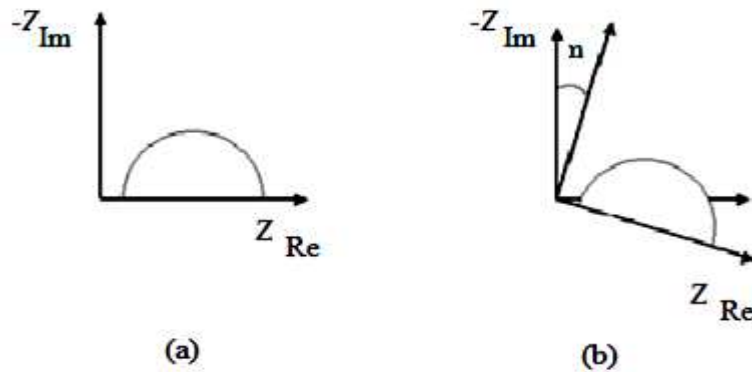


Figure II.12. Déphasage observé au niveau du repère du spectre (a) Cas idéal, (b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Dans la majorité des travaux, ce déphasage est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode: celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure II.11. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de la surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-n} \quad (\text{II.12})$$

n est un exposant qui dépend de la fréquence. Pour les valeurs de $n = 1, 0, -1$, CPE est réduit aux éléments classiques des circuits électriques: respectivement capacité (C), résistance (R) et inductance (L). La valeur $n = 0,5$ correspond à l'impédance de Warburg (W) [19, 20].

II.7.2.5. Avantages et inconvénients

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution. [21, 22].

II.8. Méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'étude de calcul théorique de la chimie quantique a une application potentielle, pour mieux comprendre le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques de corrosion [23]. Elle se base sur des méthodes d'évaluation de l'énergie du système en prenant compte de la nature quantique de la liaison chimique.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour comprendre la corrélation entre la structure moléculaire, la corrosion et l'effet d'inhibition [24].

II.9. Techniques d'analyses de surface

La connaissance de la structure métallurgique de l'acier inoxydable 304L en absence et en présence des inhibiteurs est un point essentiel pour la compréhension des phénomènes intervenant en corrosion. Les techniques d'observation utilisées pour cette étude est la microscopie optique.

La caractérisation des films par microscopie optique permet d'obtenir certaines informations sur les propriétés des domaines, à l'échelle microscopique [25, 26, 27].

II.9.1. Microscopie optique

La microscopie optique (MO) aussi appelé photonique, parce qu'il utilise des photons, c'est une technique de routine permettant de réaliser une première observation de l'état de surface de tous les échantillons.

Elle est utilisée en métallurgie 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.

L'inspection visuelle par la méthode optique est nécessaire pour le suivi et l'interprétation des phénomènes de corrosion.

Le microscope optique utilisé est un microscope métallographique à grand champ **OLYMPUS de type BX51**. Un appareil optique, muni de lentilles, permet le grossissement

de l'image et donc d'observer de petits détails; il est utilisé pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage et d'autres matériaux : La figure. II.13.



Figure II.13. Microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51.

Référence bibliographique

- [1] Jean- Jacques LAMOREUX, Sciences des matériaux, Précis de corrosion, Ed, Beauchemin, (1994), pp. 93.
- [2] F. Gouin, A. Moreau, J. Guicheux, N. Passuti, D. Heymann, Physiopathologie de l'ostéolyse tumorale, Masson Paris **208** (1999).
- [3] M. Castel, partage d'expérience, Université de Montpellier **2** (2005).
- [4] W.B. Rossiter, F. J. Hamilton, Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, vol. 2, New-York : John Wiley & sons, Inc, **2**(1986), p. 904.
- [5] C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie. **3** (1990).
- [6] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. Métallurgie générale, édition MASSON (1969).

- [7] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley-Inter science, New-York(1954).
- [8] H. Moreira, R. De Levie, « On the coupling of interfacial and diffusional impedances. II », *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem*, **29** (1971), pp. 353-374.
- [9] A. Akimaya, K. Nobe, « Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring-Substituted Benzoic Acids », *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), p. 999-1003.
- [10] Y. Surme, A.A. Gurten., E. Bayol, E. Ersoy, « Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition », *Journal of Alloys and Compounds*, **485** (2009), pp. 98-103.
- [11] B.Trachli « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université IBN Tofail, Maroc (2001)
- [12] G.J .Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J.H. Sluyters, «The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984), pp. 275-295.
- [13] R. Delevie, « On the impedance of electrodes with rough interfaces », *J. Electroanal. Chem.*, **261** (1989), pp. 1-9.
- [14] P.Zoltowski, « On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behavior », *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1998), pp. 149-154.
- [15] C.GABRIELLI, *Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances*, Techniques de l'Ingénieur, France 2000, PE 2 210, p. 21.
- [16] L.M .Gassa, Vilche J.R, Ebert M, Juttner K. Lorenz W.J, « Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes », *J. Appl. Electrochem.*, **20**(1990), pp. 677-685.
- [17] Allen J. Bard Larry R. Faulkner, *electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley& Sons, Inc, 2nd edition (2001).
- [18] O.E .Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, « Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes », *Electrochimica Acta*, **47** (2002), pp. 2109-2116.
- [19] D. Prabhu, P. Rao, «A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of steel in 1.0 M phosphoric acid solution », *J. environ. Chem. Eng.*, **1** (2010), pp. 654-686.
- [20] P. C. Okafor, Y. Zheng, « inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in HCl solutions », *Corros. Sci.*, **51** (2014), pp. 350-

359.

[21] M. Mekkidaouadji. « Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion », Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumer dès, Dépt. Chimie Et Environnement, IAP du 20 au 24 mars 2004, pp. 52-80.

[22] M. Bounoughaz, « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électro raffinage », Mémoire MSC, Ecole des gradués université LAVAL, juillet 1993, pp. 17-24.

[23] K.F. Khaled, « Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄ », Appl. Surf. Sci. **255** (2008), pp. 1811-1818.

[24] D. Djamel, D.Tahar , H.Hanane , C .Salah , A .Mousa, «Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study », Corros.Sci. **94** (2015), pp. 21-37.

[25] G. Coulon, D. Ausserre and T. P. Russell, « Interference microscopy on thin diblock copolymer films », J. Phys. France, **51**(1990), pp. 777-786.

[26] G. Coulon, J. Daillant, B. Collin, J. J. Benattar, Y. Gallot, «Time evolution of the free surface of ultrathin copolymer films », Macromolecules, , **26** (1993), pp. 1582-1589.

[27] Y. Li, H. Huang, T. He, « The Effect of the Preferential Affinity of the Solvent on the Microstructure of Solution-Cast Block Copolymer Thin Films », J. Phys. Chem. B, **114** (2010), pp. 1264-1270.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développées, parmi lesquels l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels est l'une des meilleures méthodes en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie [1]. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques qui, ajoutés à faible concentration au milieu corrosif, ralentissent ou stoppent le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [2].

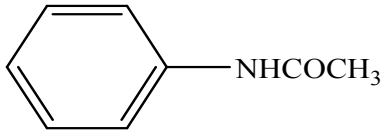
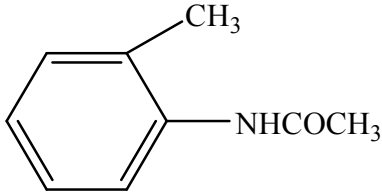
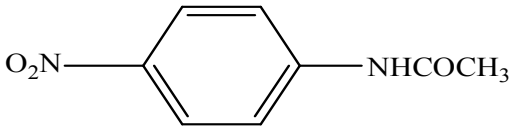
Dans ce travail, nous abordons l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'acétanilide et ses dérivées sur le comportement à la corrosion du l'acier inoxydable 304L dans l'acide chlorhydrique 1M (HCl).

III.2. Étude de l'inhibition de la corrosion du l'acier inoxydable 304L en milieu acide par acétanilide et ses dérivées

Dans le but d'étudier, le pouvoir inhibiteur de l'acétanilide et ses dérivées sur la corrosion du l'acier inoxydable 304L en milieu acide chlorhydrique 1M, nous avons utilisé deux techniques : l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité- potentiel et des diagrammes d'impédance. Puis pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs sur la surface métallique, nous avons calculé l'énergie libre à partir des isothermes d'adsorption. Nous avons utilisé aussi le microscope optique pour observer notre surface métallique.

Le Tableau III.1 montre la structure moléculaire des composés d'acétanilide qui ont été marqués AC1, AC2 et AC3.

Tableau III.1. Les dérivés d'acétanilide étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier inoxydable 304L dans la solution HCl 1M.

Inhibiteur	Structure	Abréviation
Acétanilide		AC1
Ortho-méthylacétanilide		AC2
Para-nitroacétanilide		AC3

III.2.1. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées pour l'acier inoxydable 304L en milieu dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'acétanilide et ces dérivées. Ces mesures ont été prises à une température de 25°C, représenté dans la figure III.1.

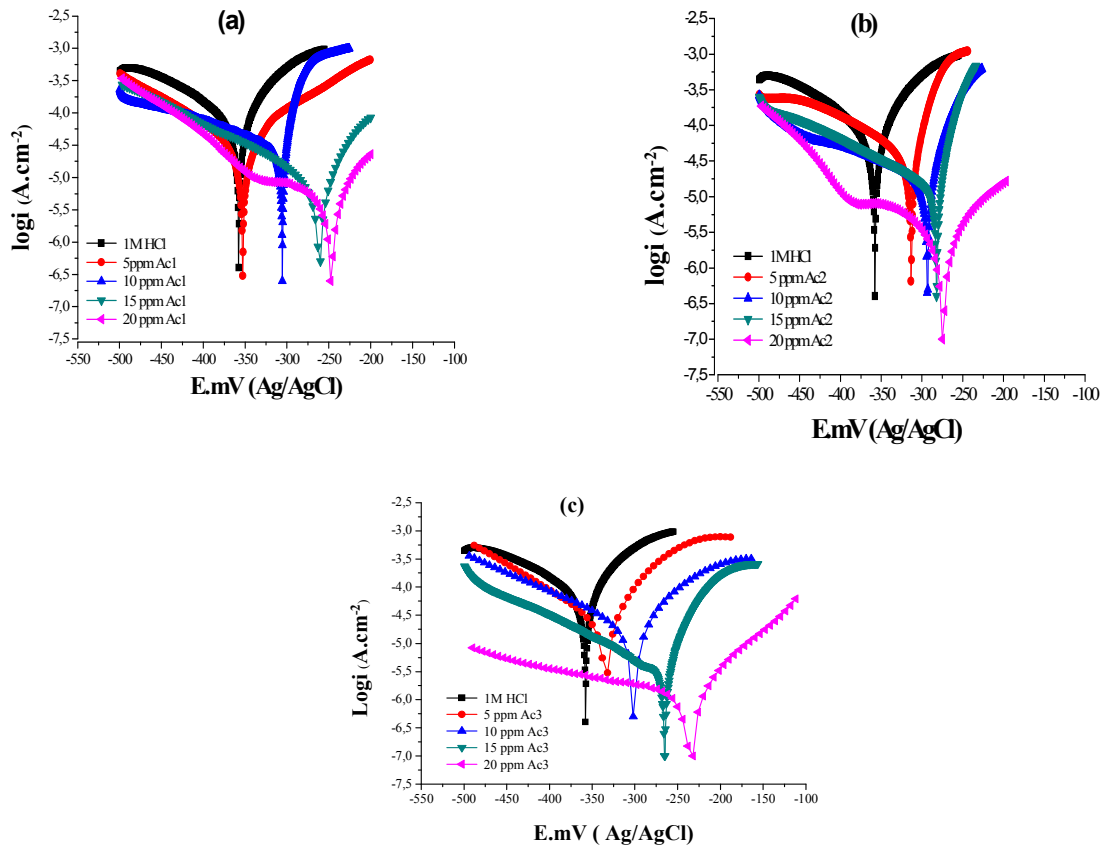
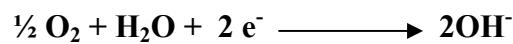
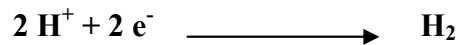


Figure III.1. Courbes de polarisation pour 304L dans HCl 1M en absence et en présence d'AC1(a), d'AC2 (b) et d'AC3 (c) à 25°C.

De manière générale, nous avons remarqué que l'allure globale de la courbe de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur et selon les représentations $\log I = f(E)$ présente deux parties pour chaque courbe :

↳ **un domaine d'activation cathodique** où la réaction de réduction d'hydrogène contrôle le processus cathodique et masque la réaction de la réduction de l'oxygène :



↳ **un domaine d'activation anodique** dû certainement à la dissolution du métal :



Une comparaison des courbes de polarisation présentées ci-dessus montre que l'addition des inhibiteurs au milieu corrosif s'accompagne d'une diminution des densités de courant.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique β_c , la résistance de polarisation (R_p) et l'efficacité inhibitrice EI % pour différentes concentrations de l'acétanilide et ses dérivées milieu HCl 1M à 25°C sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'acétanilide et ses dérivées à 25°C

Inhibiteur	C_{inh} (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	EI (%)
AC1	0	-360,0	86,75	209,27	150	-
	5	-354.0	38.80	511.74	154	55.27
	10	-306.0	24.60	679.80	158	71.64
	15	-273.4	10.46	1980.0	159	87.94
	20	-253.9	3.76	4420.0	151	95.66
AC2	5	-315.2	42.70	480.00	152	50.80
	10	-295.4	16.57	628.90	148	80.90
	15	-290.1	10.30	875.10	153	88.12
	20	-284.1	3.45	6880.0	159	96.02
AC3	5	-355.0	30.15	513.30	148	65.24
	10	-327.2	20.77	882.10	155	76.05
	15	-266.4	5.51	2730.0	143	93.75
	20	-244.5	3.20	3940.0	157	96.31

L'efficacité inhibitrice est définie par l'équation suivant [3] :

$$EI\% = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad (III.1)$$

Où i_{corr}^0 and i_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion du l'acier inoxydable 304L déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, après immersion en milieu acide respectivement, sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.2, nous pouvons conclure que :

- ☞ L'addition des dérivés d'acétanilide entraîne une diminution de la densité de courant et que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption des composés organiques sur la surface du métal. Ainsi, l'efficacité élevée d'inhibition des dérivés de l'acétanilide peut être attribuée à la présence de groupes donneurs d'électrons ($\text{RR}'\text{NCOCH}_3$) dans leur structure [4].
- ☞ Les densités des courants de corrosion étaient plus significativement réduites en présence de AC3 et devenaient seulement 3.20 A /cm^2 à 20 ppm. La meilleure efficacité est de 96,31% à 20 ppm pour AC3.
- ☞ En présence des inhibiteurs, le film de passivation s'explique par une adsorption probable des molécules inhibitrices / ions fer (Fe^{+2}), qui sont fortement adsorbés sur la surface métallique par un processus d'oxydoréduction, dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde [5]. L'inhibiteur est d'abord adsorbé sur la surface métallique, en bloquant simplement les sites actifs de la surface de l'acier. Ainsi, la surface disponible pour les ions H^+ a diminué, alors que le mécanisme réactionnel réel reste inchangé [6].

D'après la figure III.1, il est clair que :

- ↪ Les réactions de dissolution du métal anodique et de réduction cathodique étaient inhibées lorsque les composés d'acétanilide étaient ajoutés à la solution acide et que cette inhibition était plus prononcée lorsque la concentration d'inhibiteur augmente ;
- ↪ La présence d'acétanilide et ses dérivés dans la solution de HCl ont entraîné un déplacement du potentiel de corrosion vers une direction plus noble par rapport à celui obtenu en absence d'inhibiteur. Ces résultats montrent que l'addition de ces composés à la solution de HCl réduit la dissolution anodique de l'acier inoxydable et retarde la réaction de dégagement d'hydrogène cathodique ;
- ↪ l'addition d'inhibiteurs a légèrement déplacé l' E_{corr} vers la direction positive par rapport à la solution à blanc. Selon la conclusion tirée données de la littérature [7, 8], si la valeur de déplacement dans le sens positif de la corrosion est supérieure à

- ↪ 85 mV par rapport au potentiel de corrosion de la solution vide, l'inhibiteur peut être considéré comme un type anodique ;
- ↪ L'étude des courbes de polarisation cathodique conduit à l'émergence de lignes d'affluent parallèles à cascades cathodiques (β_c). Cela indique que l'ajout de l'inhibiteur à la solution agressive ne modifie pas le mécanisme de réduction des protons.

III.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédance électrochimique est un outil puissant dans l'étude des phénomènes de corrosion et d'adsorption [9, 10] pour compléter les résultats obtenus en courant continu, on fait recours aux mesures par cette méthode qui permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires. Les résultats obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist pour l'acier inoxydable 304L dans une solution de HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations d'AC1, d'AC2 et d'AC3 à 298 K sont illustrés dans la figure III.2.

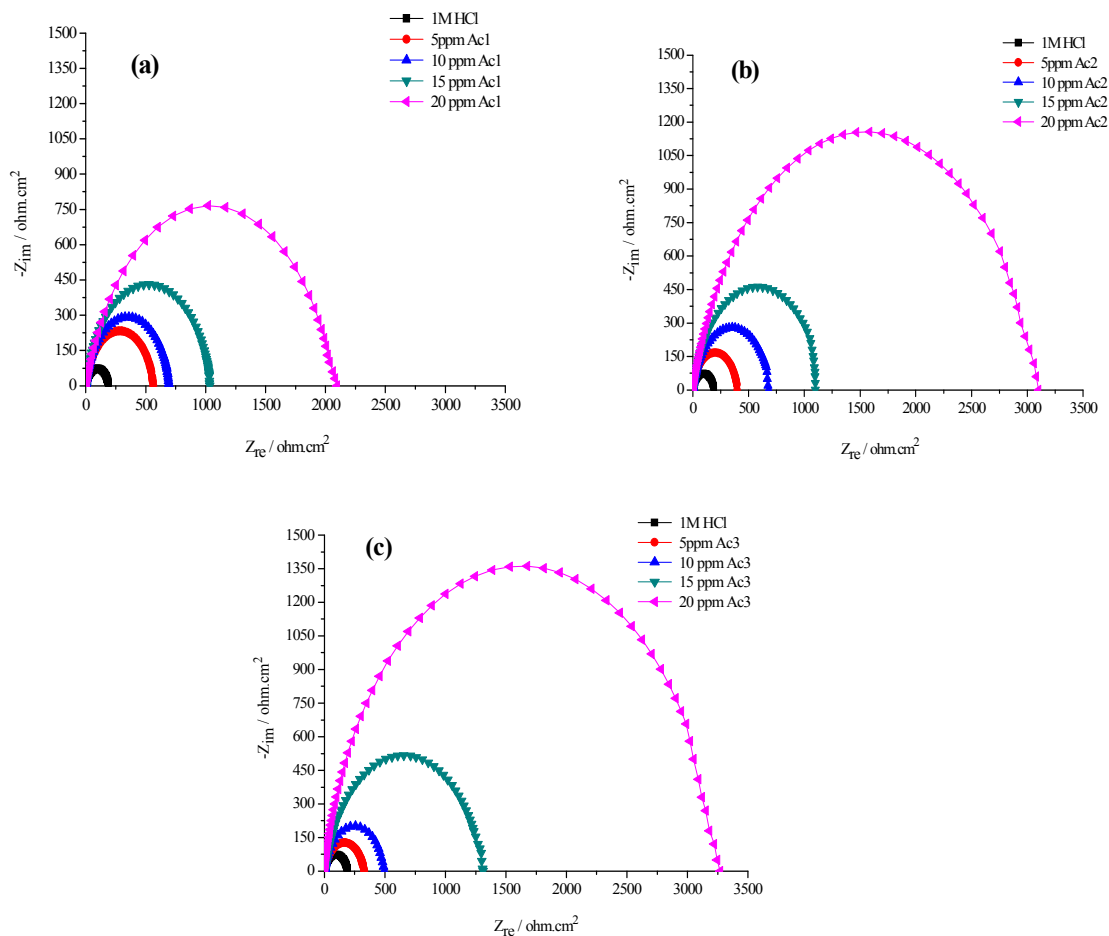


Figure III.2. Diagrammes de Nyquist pour 304L dans une solution de HCl 1M en absence et en présence d'AC1, d'AC2 et d'AC3 à 25°C.

Comme on peut le voir sur la figure III.2, les tracés des diagrammes d'impédance obtenus en présence des trois inhibiteurs sont constitués contiennent un demi-cercle déprimé, avec le centre en dessous de l'axe X réel, dont le diamètre augmente en augmentant la concentration en inhibiteur, indiquant que la corrosion est principalement un processus de transfert de charge [11]. Ces diagrammes sont comparables à celui obtenus en milieu témoin.

Les paramètres d'impédance extraits analysés par le logiciel d'analyse SIE sont répertoriés dans le tableau III.3. L'efficacité de l'inhibiteur peut également être estimée par la résistance de transfert de charge en fonction de la formule suivante [12, 13] :

$$EI \% = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Où R_{tc} et R_{tc}^0 sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges du l'acier inoxydable 304L après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour la corrosion du l'acier inoxydable 304L en milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'acétanilide et ses dérivées sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres d'impédance pour l'acier inoxydable 304L dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence des composés d'acétanilide à différentes concentrations à 25°C.

inhibiteur	C_{inh} (ppm)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE		$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	EI (%)
			Y_0 ($\mu F.cm^{-2}$)	n			
AC1	0	2.91	350	0.84	189.4	199.1	-
	5	2.20	243	0.89	591.5	160.2	67.9
	10	2.19	207	0.87	696.4	140.8	72.8
	15	2.50	195	0.88	1095	116.3	82.7
	20	2.40	170	0.85	2092	99.80	91.0
AC2	5	2.40	255	0.85	399.5	159.2	52.6
	10	3.10	198	0.86	695.6	135.3	72.7
	15	3.20	176	0.88	1157	98.30	83.6
	20	2.79	146	0.89	3098	91.70	93.9
AC3	5	3.00	255	0.86	324.7	155.8	41.6
	10	2.52	218	0.87	492.8	130.5	61.5
	15	2.55	175	0.85	1303	102.3	85.4
	20	2.32	107	0.88	3262	87.2	94.2

D'après le **tableau III.3**, nous observons que :

- La résistance de la solution (R_s) diminue pour toutes les concentrations d'inhibiteur, tandis que la résistance de transfert de charge augmente ;
- En absence d'inhibiteur, la faible valeur de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , obtenue pour l'acier inoxydable 304L dans la solution de HCl 1M témoigne d'une corrosion importante de cet alliage dès les premières minutes d'immersion.

La valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant le maintien au potentiel de corrosion [14].

- En présence des inhibiteurs, la valeur de R_{tc} devient plus importante avec l'augmentation de la concentration de chaque inhibiteur, alors que les valeurs de CPE diminuent. La diminution des valeurs de CPE peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique locale ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggérant que les molécules des inhibiteurs étudiés fonctionnent par adsorption à l'interface métal /solution [15, 16].
- l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur optimale de 91.0% pour AC1, de 93.9 % pour AC2 et enfin de 94.2 % pour AC3 pour la même concentration de 20 ppm Ce résultat indique que : AC3 est légèrement plus efficace que les autres inhibiteurs.

L'efficacité inhibitrice d'un composé est lié aux plusieurs facteurs tels que le nombre de centre actif d'adsorption, le mode d'interaction avec la surface métallique et la taille moléculaire [17].

∞ Le circuit équivalent

Pour décrire l'ensemble des phénomènes mis en jeu à l'interface métal/solution, nous avons utilisé le circuit électrique présenté sur la figure III.3 où R_s est la résistance de la solution et R_{tc} représente la résistance de transfert de charge dont la valeur est inversement proportionnelle au taux de corrosion, positionné en parallèle a un élément de phase constante (CPE) utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dc}) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [18, 19].

On observe que les demi-cercles sont déprimés dans l'axe réel des diagrammes de Nyquist en raison de la rugosité de la surface métallique. Ce comportement a été décrit et discuté par d'autres chercheurs [20].

Il est modélisé par un pouvoir-loi dépendante terme de capacité connu sous le nom d'élément de phase constante (CPE). Ce genre de phénomène est connu comme «l'effet de dispersion» [21, 22].

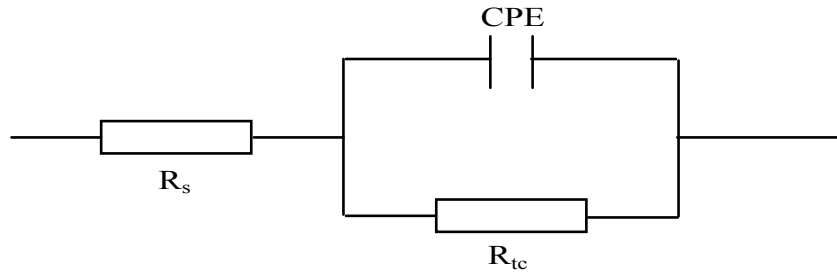


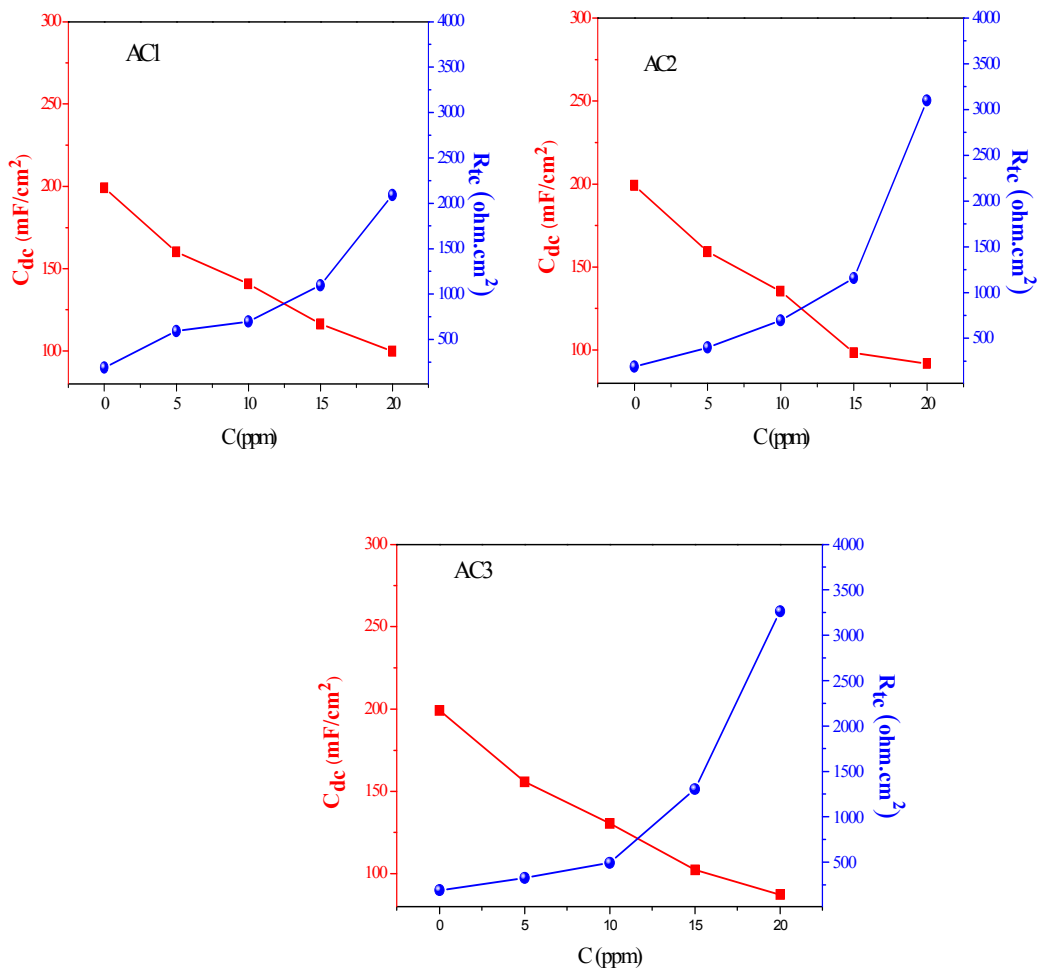
Figure.III. 3. Circuit équivalent à l'interface métal/solution.

Sachant que la résistance à double couche ne constitue pas un condensateur idéal en présence d'effet de dispersion, le CPE est utilisé comme alternative au condensateur de la figure.III.4 à plus de correspondre précisément au comportement d'impédance de la double couche électrique. Les éléments de phase fixes ont été largement utilisés pour calculer les écarts dus à la rugosité de la surface.

Le CPE caractérise un condensateur idéal lorsque $n = 1$. Le facteur n est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de n varie généralement entre 0 et 1 [14-23]. Il est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, ce qui correspond à une homogénéité de surface nulle. L'impédance d'un CPE peut être définie comme l'équation (III.3):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} \times \frac{1}{(j\omega)^n} \quad \text{(III.3)}$$

Où Y_0 est la constante de CPE, j est le nombre imaginaire $(-1)^{1/2}$, n est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface et $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale. En fonction de la valeur de l'exposant n , CPE peut être une résistance, R ($n = 0$); une capacité, C ($n = 1$); une impédance de Warburg, W ($n = 0,5$) ou une inductance, L ($n = -1$) [24].



■ :
 *ù*C_{dc} and ●: R_{tc}

Figure III. 4. Évolution de la résistance du transfert de charge et de la capacité de la double couche en fonction des concentrations de l'acétanilide et ses dérivées.

Dans le tableau III. 3, on peut remarquer que les valeurs R_{tc} augmentent tandis que les valeurs C_{dc} diminuent avec augmentation de la concentration d'inhibiteur. Ce résultat indique une diminution de la surface active causée par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier inoxydable, et suggère que le processus de corrosion est devenu entravé; cette hypothèse est corroborée avec l'anodique et courbes de polarisation cathodique et les valeurs de potentiel de corrosion. De plus, C_{dc} diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur : figure III. 4. La capacité de la double couche (C_{dc}) a été calculée à partir de l'équation suivante:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \tag{III. 4}$$

Où : f_{\max} est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

La capacité de la double couche (C_{dc}) a une valeur réductrice considérable, elle s'exprime généralement par la réduction de la constante diélectrique du milieu (ϵ) et / ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche (d) [18-25], cette diminution de la valeur de C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz.

$$C_{dc} = \frac{\epsilon^0 \epsilon}{d} S \quad \text{(III. 5)}$$

Où :

d : L'épaisseur du dépôt ;

S : Surface de l'électrode ;

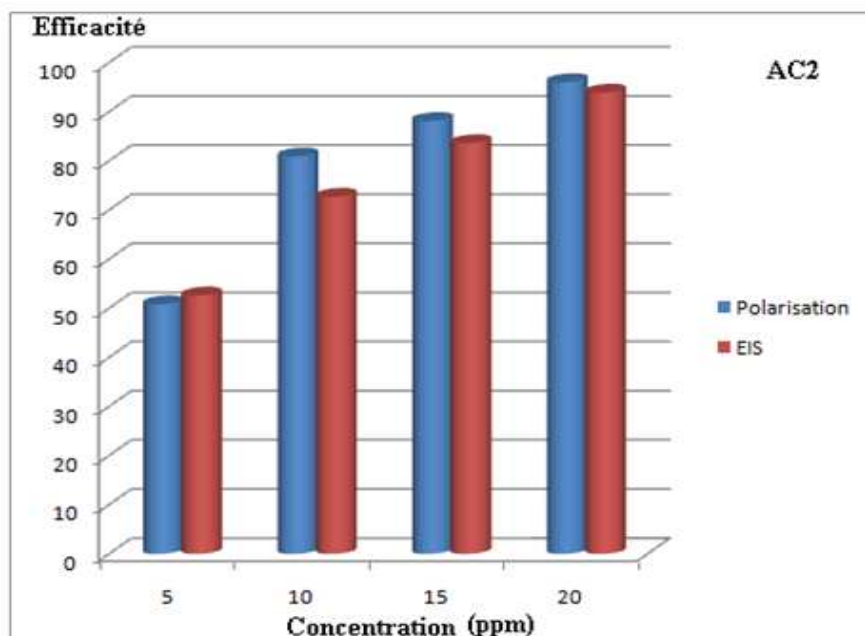
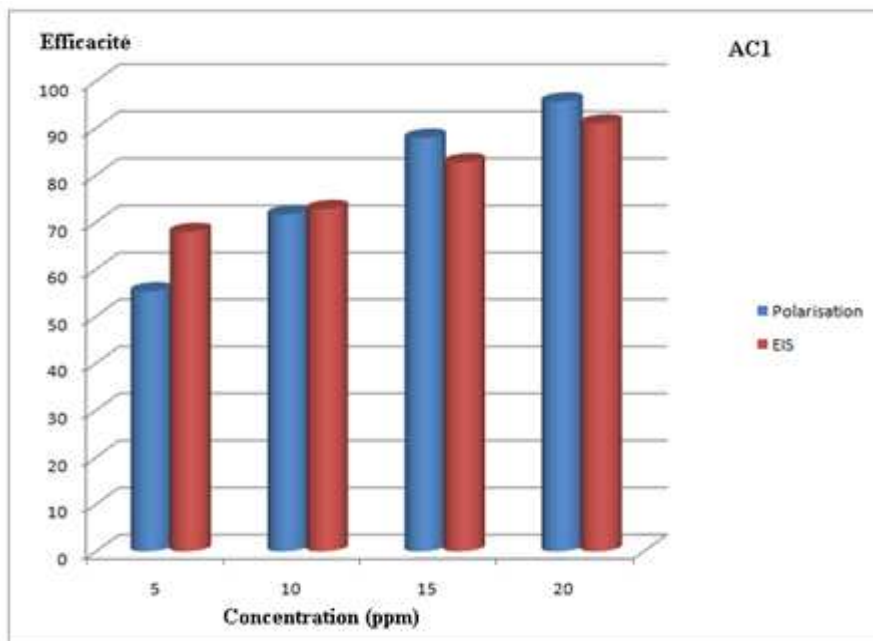
ϵ^0 : Permittivité du milieu ;

ϵ : Constante diélectrique.

III.2.3. Etude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques

Enfin, à l'issue des résultats obtenus par impédancemétrie et par courbe de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les deux méthodes sont en bon accord. On obtient bien, à partir des données d'impédance, le même classement du pouvoir inhibiteur que celui déduit des courbes de polarisation ($AC1 < AC2 < AC3$).

La comparaison entre les deux méthodes utilisées dans cette étude est représentée par l'histogramme : figure III.5 ci-dessous.



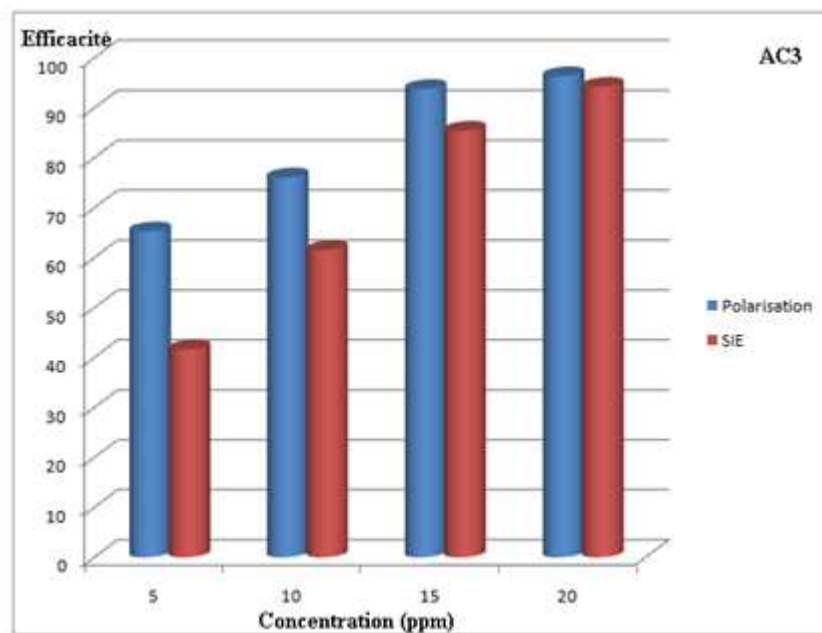


Figure III.5. Comparaison des efficacités inhibitrices d'AC1, d'AC2 et d'AC3 en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenues par la méthode potentiodynamique et SIE.

III.2.4. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique.

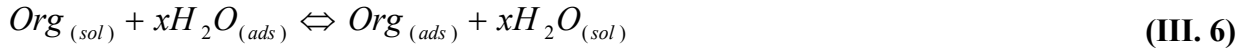
Le processus d'adsorption dépend essentiellement de :

- ↪ La caractéristique électronique des molécules formant l'adsorbant ;
- ↪ La composition chimique de la solution existante ;
- ↪ La température de la réaction ;
- ↪ Du potentiel électrochimique à l'interface métal/solution ;
- ↪ La nature de la surface du métal.

L'adsorption nécessite l'existence des forces attractives entre l'adsorbant et le métal, selon la nature de ces forces, l'adsorption possède un caractère **physisorbé**, **chimisorbé** ou **mixte** [26,27].

Les isothermes d'adsorption sont des techniques complémentaires intéressantes et susceptibles de donner plus d'information sur les propriétés inhibitrices des composés testés. Ils fournissent des informations sur l'interaction des molécules adsorbées avec la surface métallique [28,29].

L'adsorption d'un adsorbat organique à l'interface métal-solution peut être présentée comme un procédé d'adsorption de substitution entre les molécules organiques en solution aqueuse, ($Org_{(sol)}$), et les molécules d'eau sur une surface métallique, ($H_2O_{(ads)}$) [30]:



Où : $Org_{(sol)}$ et $Org_{(ads)}$ sont les espèces organiques dissoutes dans la solution aqueuse et adsorbé sur la surface métallique, respectivement, $H_2O_{(ads)}$ est la molécule d'eau adsorbée sur le surface métallique et x est le rapport de la taille représentant le nombre de molécules d'eau remplacées par un adsorbat organique.

Différentes relations d'isothermes ont été testées pour déterminer le mécanisme d'adsorption et son paramètres tels que la constante d'équilibre K_{ads} et l'énergie libre standard ΔG_{ads}° . Pour mieux comprendre comment les molécules réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption. Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin, Frundlish, et Flory-Huggins ont été testées pour chacun des trois inhibiteurs afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon les isothermes citées ci-dessus, le taux de recouvrement (θ) de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par les relations suivantes [31, 32,33] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Langmuir} \quad (III.7)$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Temkin} \quad (III.8)$$

$$\theta = K_{ads} C_{inh}^n \quad \text{Où } 0 < n < 1 \quad \text{Freundlich} \quad (III.9)$$

$$K_{ads} C_{inh} = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) \quad \text{Frumkin} \quad (III.10)$$

$$\log \frac{\theta}{C_{inh}} = \log y K_{ads} + y \log(1-\theta) \quad \text{Flory-Huggins} \quad (III.11)$$

Où a est la constante d'interaction entre particules adsorbées.

Pour tracer une isotherme d'adsorption, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement déterminé, le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations des trois inhibiteurs en milieu acide est déterminé par les courbes d'impédance en utilisant l'équation (III.11) [5-34]. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau III.4.

$$\theta = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{inh}} \quad (III.12)$$

Tableau III.4. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption

Inhibiteurs	Type d'isotherme d'adsorption	R ²
AC1	Langmuir	0.994
	Temkin	0.837
	Freundlich	0.763
	Flory-Huggins	0.615
AC2	Langmuir	0.996
	Temkin	0.942
	Freundlich	0.987
	Flory-Huggins	0.860
AC3	Langmuir	0.990
	Temkin	0.966
	Freundlich	0.984
	Flory-Huggins	0.796

Les figures (III.6-III.9) représentent l'ensemble des isothermes calculées pour les trois inhibiteurs dans le milieu acide 1M HCl. L'analyse de ces représentations montre que l'adsorption des molécules de ces inhibiteurs sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir puisque la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire.

De ce résultat, on peut conclure que les molécules de chaque inhibiteur s'adsorbent sur la surface de l'acier inoxydable 304L, en formant une couche monomoléculaire sans interactions intermoléculaires [35, 36].

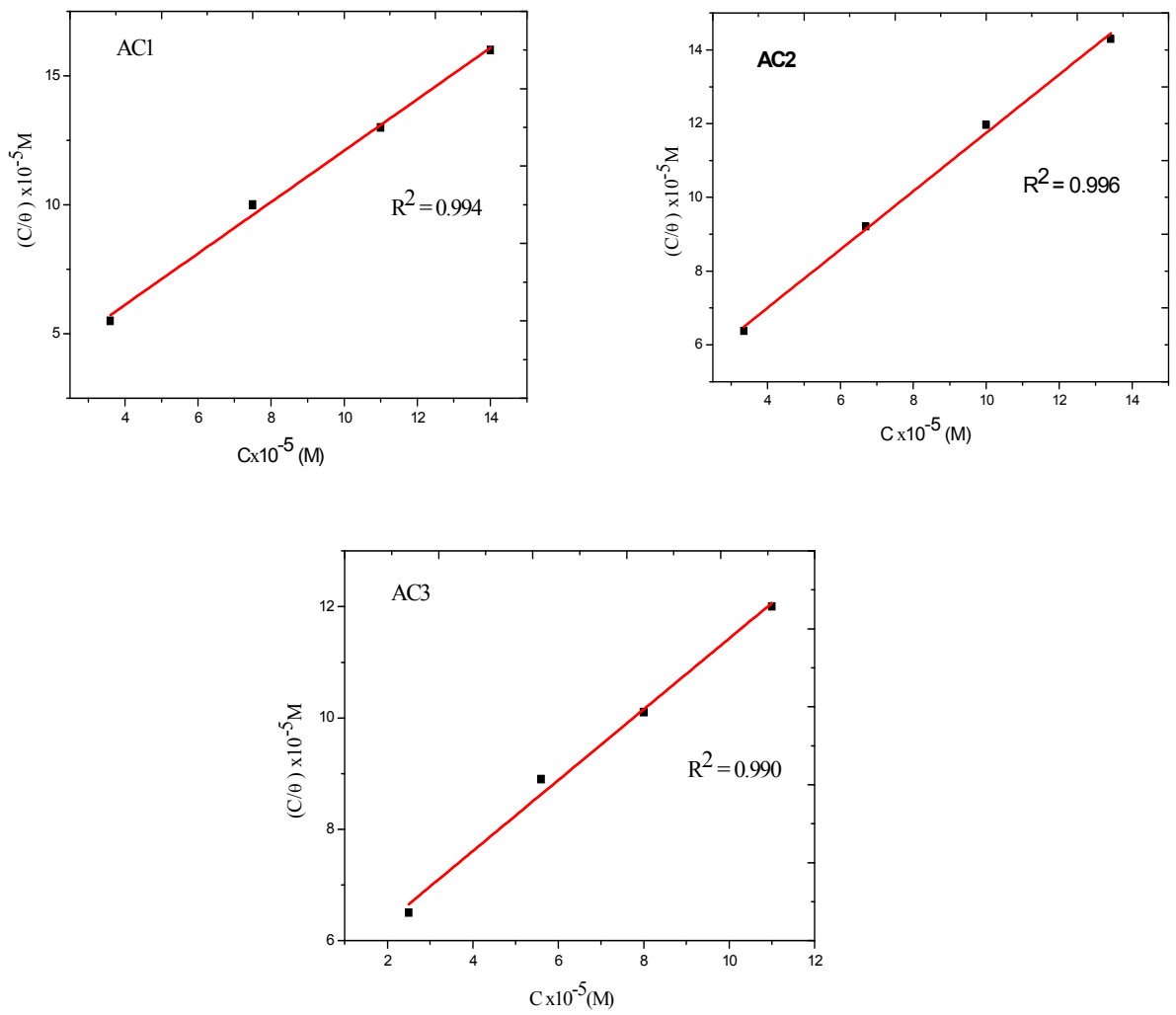
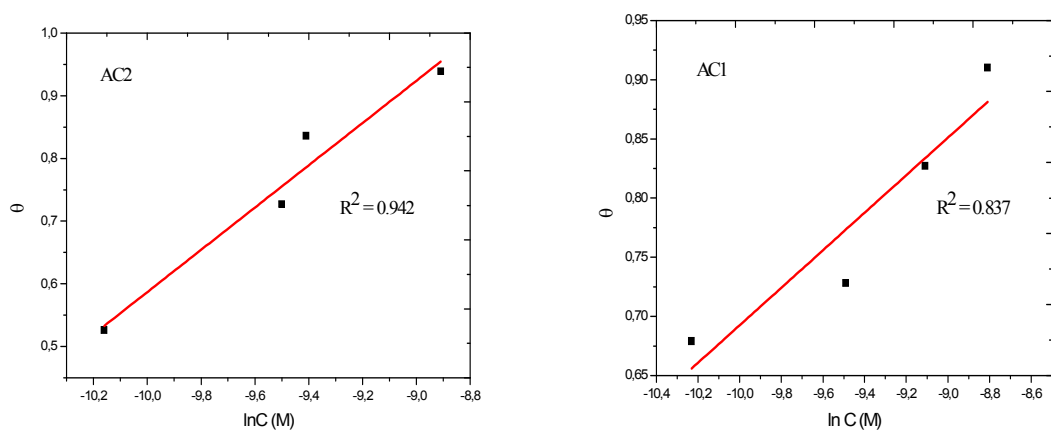


Figure III.6. Isotherme d'adsorption de Langmiur du 304L en présence des inhibiteurs à 25°C.



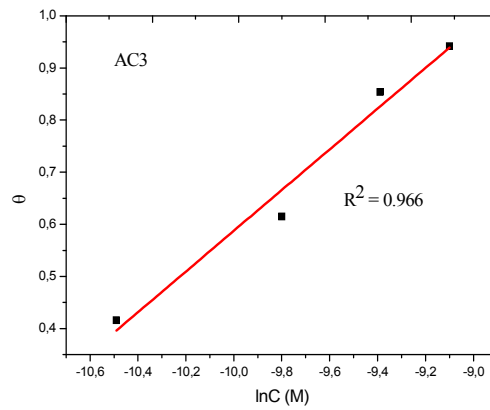


Figure III.7. Isotherme d'adsorption de Temkin du l'acier inoxydable 304L en présence des inhibiteurs à 25°C.

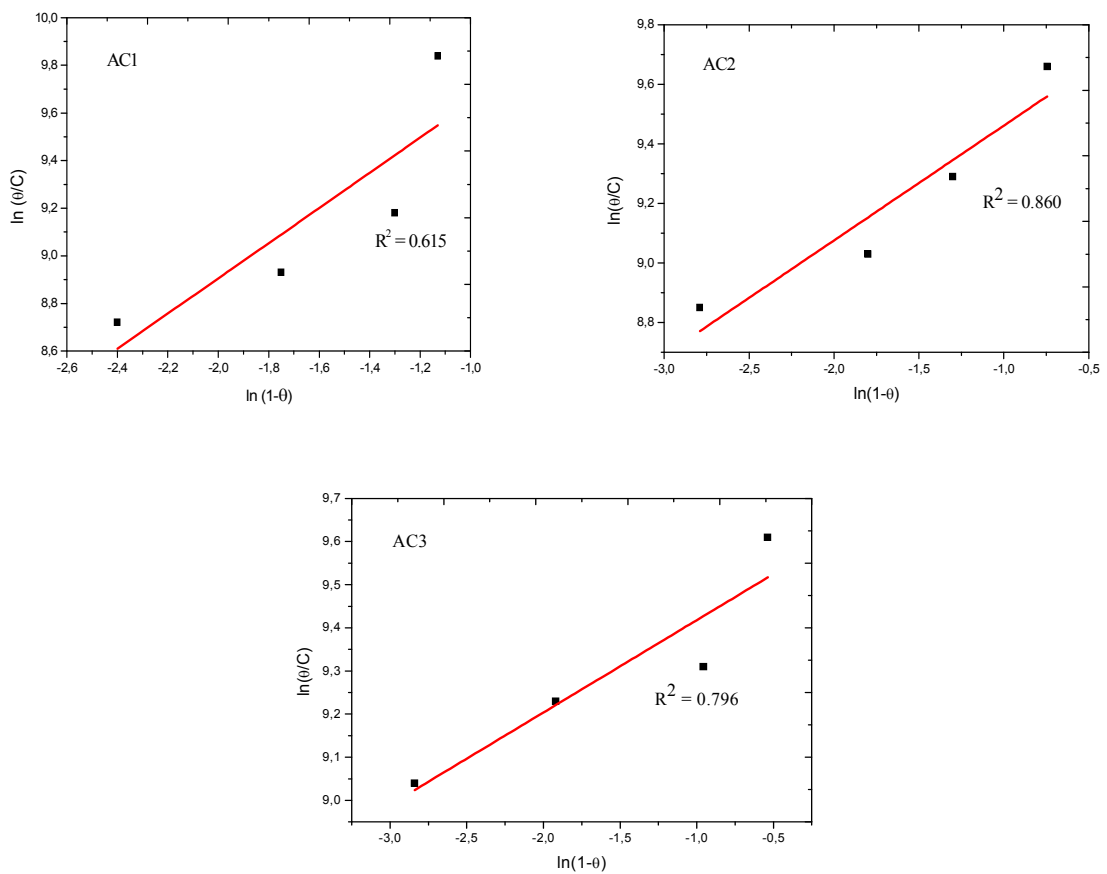


Figure III.8. Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins du l'acier inoxydable 304L en présence des inhibiteurs à 25°C.

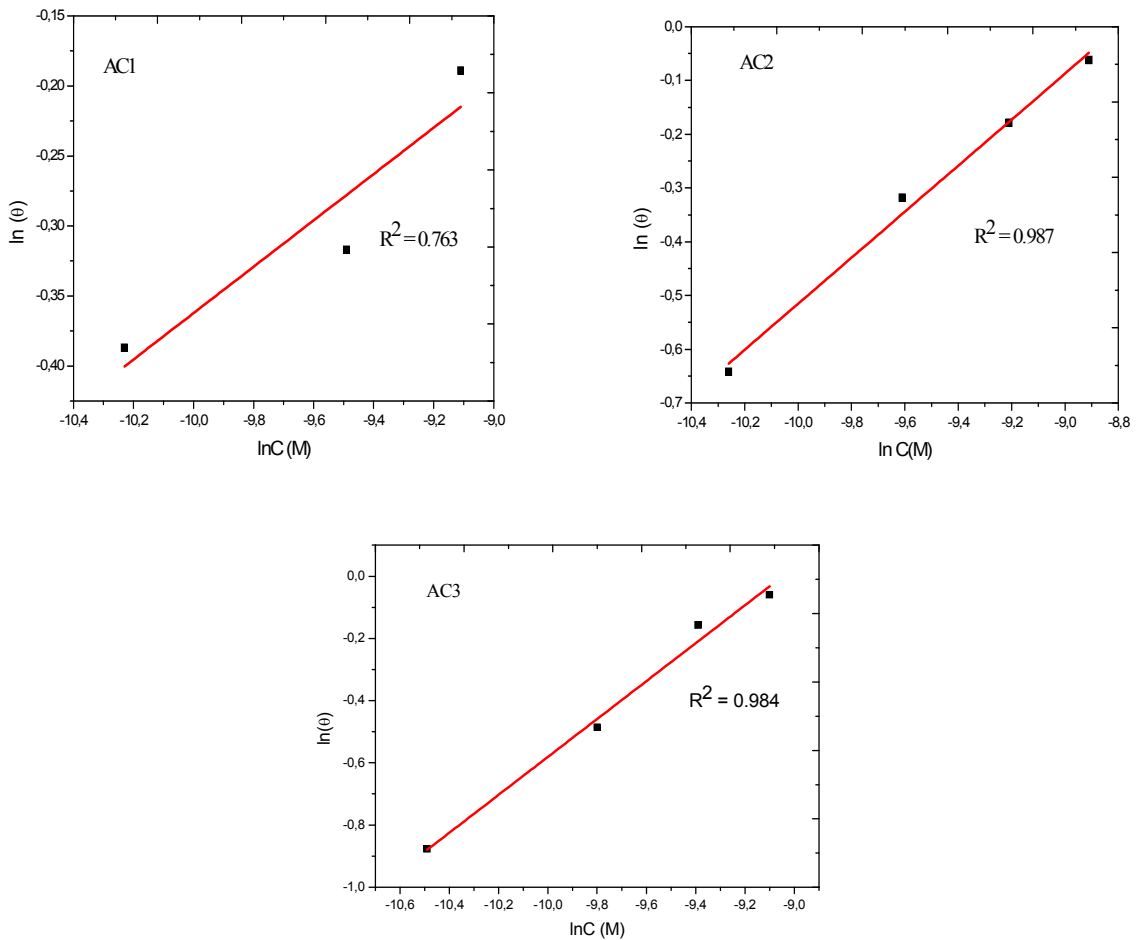


Figure III.9. Isotherme d'adsorption de Freundlich du l'acier inoxydable 304L en présence des inhibiteurs à 25°C.

D'après les résultats du Tableau III.4, nous avons observées un coefficient de corrélation (R^2) jusqu'à 0.996 pour AC2, 0.994 pour AC1 et 0.990 pour AC3. Ces résultats suggèrent que les données expérimentales sont bien décrites et meilleure par l'isotherme de Langmuir. Cet isotherme implique l'hypothèse, que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que les liaisons des particules se produisent indépendamment des sites proches qu'ils sont occupés ou non par conséquent, les molécules inhibitrices sont adsorbées à la surface métallique pour former un film qui isole la surface de l'acier [37, 38]

L'énergie libre d'adsorption standard ΔG°_{ads} (kJ / mol) est évaluée à partir de l'équation suivante [39, 40]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad \text{(III.13)}$$

Où : R est la constante de gaz parfait (8.314 J. mol⁻¹. K⁻¹), T est la température absolue, et la valeur 55.5 est la concentration d'eau en solution exprimée en M, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption-désorption.

Après calcul, nous obtenons une valeur de ΔG_{ads}^0 égal à -35.2 KJ / mol pour l'inhibiteur AC1, - 35.5 KJ / mol pour AC2 et -35.85 KJ / mol pour AC3. Le signe négatif de ΔG_{ads}^0 indique que les inhibiteurs sont spontanément adsorbés sur la surface du métal [29-39]. En général, on suppose que la magnitude de ΔG^0 autour de -20 kJ / mol ou moins est négative pour l'existence d'interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et la surface du métal chargé (c'est-à-dire la physisorption). Ceux autour de -40 kJ / mol ou plus négatifs indiquent un partage de charge ou transfert d'une espèce organique à la surface du métal pour former un type de métal coordonné (c'est-à-dire une chimisorption) [40, 41-43].

En ce qui concerne le présent travail, les valeurs calculées ΔG_{ads}^0 pour AC1, AC2 et AC3 montrent que l'adsorption est un type de physisorption entre les inhibiteurs et la surface du métal chargé. Les valeurs les plus élevées des constantes K_{ads} et ΔG^0 font référence à une adsorption et à un effet inhibiteur plus important. Afin de comprendre la différence entre les dérivés d'acétanilide; on peut observer que l'addition du groupe méthyle au cycle acétanilide, en particulier en position 2, entraîne une augmentation de la densité électronique par rapport à celle du cycle acétanilide et l'adsorption sur les surfaces métalliques par des atomes d'azote est entravée. Ainsi, le p-nitroacétanilide est un meilleur inhibiteur que l'o-méthylacétanilide, qui est en fait observé expérimentalement.

III.3. Etude de la surface du métal par la microscopie optique

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier inoxydable 304L a été réalisée par microscopie optique. Les figures : III.10-III.13 présentent les images prise sur les échantillons après 24 h d'immersion à 25°C dans HCl 1M en absence et en présence de 20 ppm d'AC1, d'AC2 et d'AC3.

En effet, nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier inoxydable 304L après 24h d'immersion à 25°C dans HCl à 1M une attaque observée, ceci montre clairement que l'acier inoxydable 304L a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de nos produits (AC1, AC2 et AC3), nous constatons sur l'image que la surface est recouverte d'un produit traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent protégeant ainsi la surface de l'acier inoxydable 304L face aux agressions du milieu corrosif.

Ces images montrent clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier inoxydable 304L qui ralentit le processus de corrosion dans la solution corrosive.

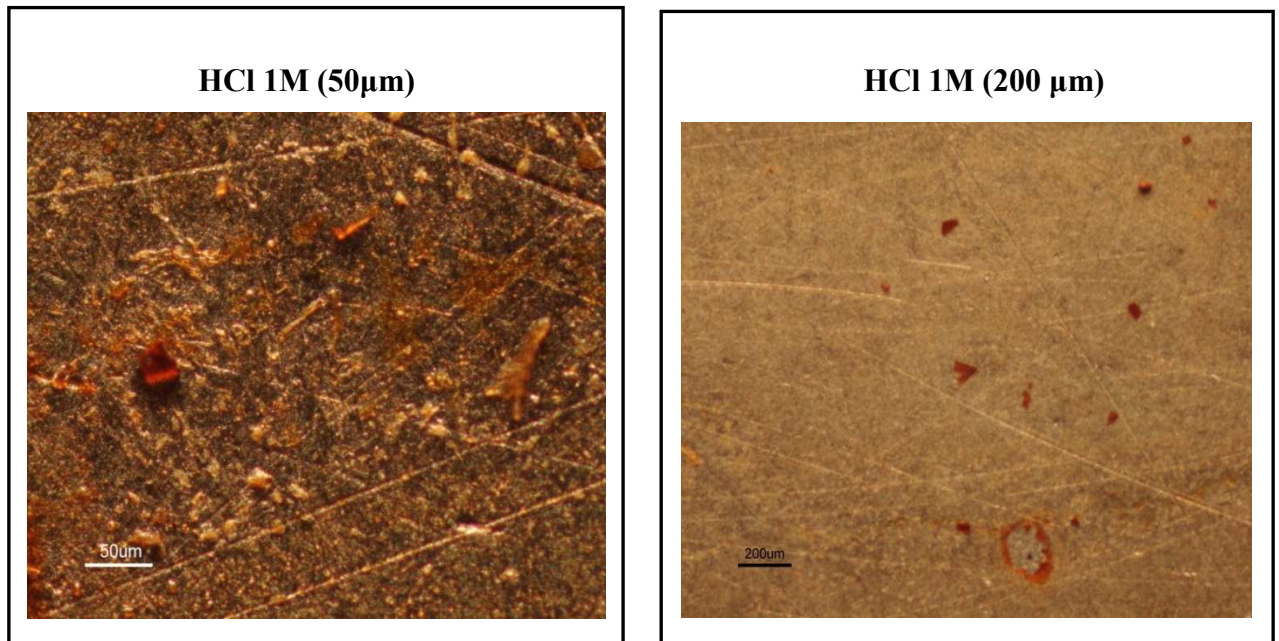


Figure.III.10. Micrographie de la surface de l'acier inoxydable304L après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25°C.

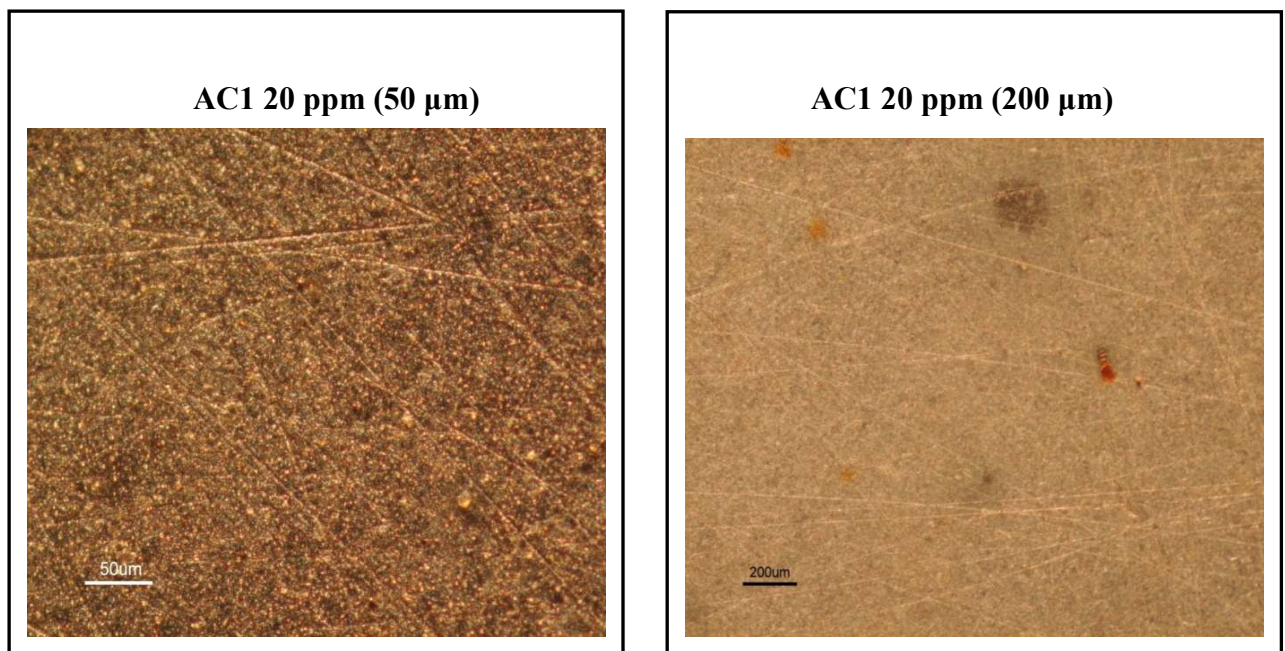


Figure.III.11. Micrographie de la surface de l'acier inoxydable 304L après 24 h d'immersion de 20 ppm d'AC1 dans HCl 1M à 25°C.

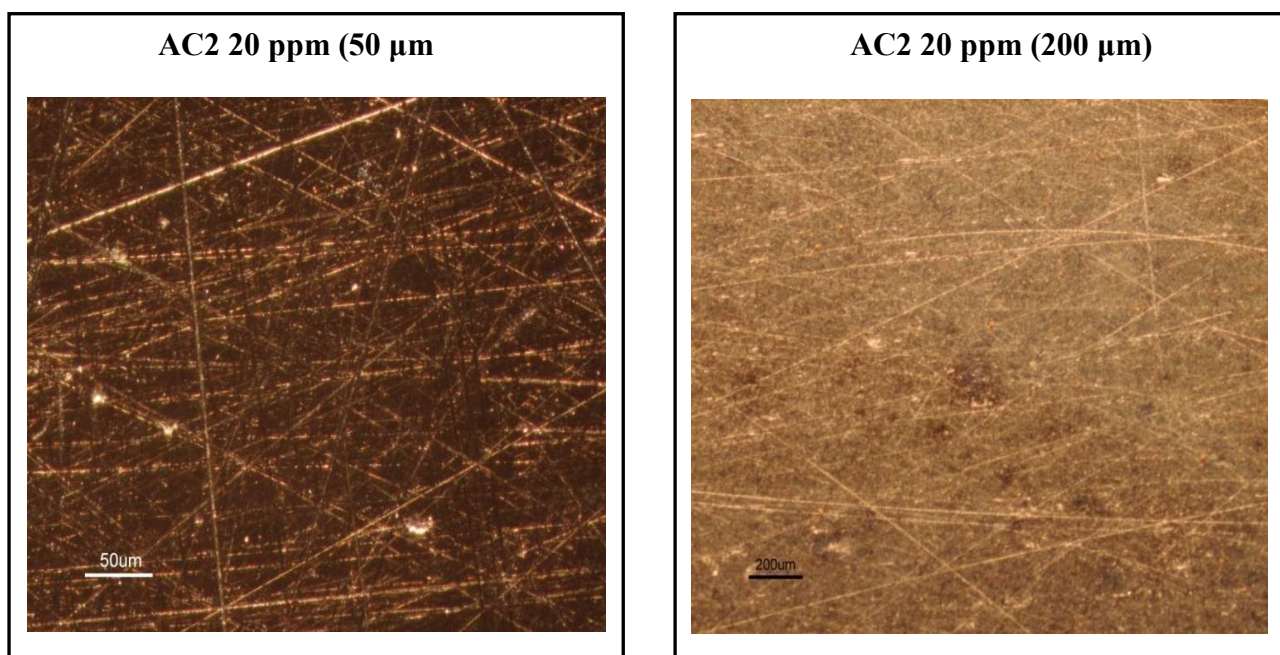


Figure.III.12. Micrographie de la surface de l'acier inoxydable 304L après 24 h d'immersion de 20 ppm d'AC2 dans HCl 1M à 25°C.

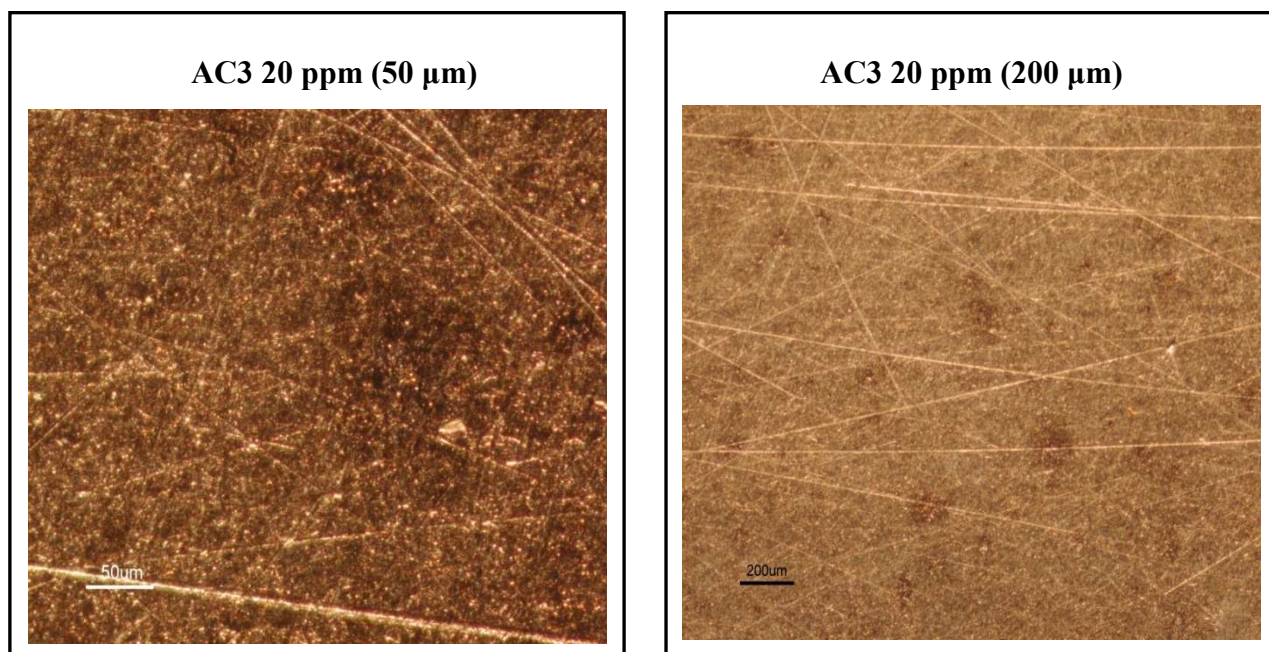


Figure.III.13. Micrographie de la surface de l'acier inoxydable 304L après 24 h d'immersion de 20 ppm d'AC3 dans HCl 1M à 25°C.

III.4. Conclusion

A travers l'analyse des résultats obtenus, nous avons examiné dans ce chapitre que l'étude de l'effet d'inhibition de l'acétanilide et ses dérivées sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans une solution de HCl 1M montre que :

- Tous les composés d'acétanilide étudiés présentaient de bonnes propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans la solution de HCl 1M.
- La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs testés.
- L'étude comparative des deux méthodes utilisées (méthode potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) montre une très grande concordance des résultats.
- L'adsorption des inhibiteurs testés sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les valeurs de ΔG_{ads}° ont indiqué que : AC1, AC2 et AC3 sont physisorbés sur la surface métallique.
- Toutes les techniques utilisées dans cette étude montrent le même ordre d'efficacité d'inhibition: **AC3 > AC2 > AC1**.

Références bibliographiques

- [1] Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, **4** (1965), pp. 79.
- [2] C. Fiaud (2000). « Inhibiteurs de corrosion ». Technique de l'ingénieur (M-160)
- [3] H. Zarrok, R. Saddik, H. Oudda, B. Hammouti, A. El Midaoui, A. Zarrouk, N. Benchat, and M. EbnTouhami, « 5-(2-chlorobenzyl)-2, 6-dimethylpyridazin-3-one: an efficient Inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid », Der Pharma Chem, **3** (2011), pp. 272-282.
- [4] M. El Faydy, M. Galai, R. Tourir, A. El Assyry, M. Ebn Touhami, B. Benali, B. Lakhrissi, and A. Zarrouk, « Experimental and theoretical studies for steel XC38 corrosion inhibition in 1 M HCl by N-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-methyl)- N-phenylacetamide », J. Mater. Environ. Sci. **7** (2016), pp. 1406-1416.
- [5] M. T. Salah, « Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N, N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2, 3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminiumbromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid », interface Journal of Molecular Liquids, **207** (2015), pp. 185-194.

- [6] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, and M. Erbil, « Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media », *Colloids and Surfaces A: Physicochem.* **312** (2008), pp.7-17.
- [7] E.S. Ferreira, C. Giancomelli, F.C. Giacomelli, and A. Spinelli.Mater, « Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel », *A. Mater. Chem. Phys.* **83** (2004), pp. 129-134.
- [8] O. L. Riggsjr, *Corrosion inhibitor*, 2nd ed. Nathan, Houston (1973).
- [9] J.R. Macdonald, « *Impedance Spectroscopy* ».third ed. John Wiley& Sons, New York (1987).
- [10] A. AïtAghzzaf, B. Rhouta., E. Rocca, A. Khalil., Steinmetz.J, «Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor », *Corros Sci*, **80** (2013), pp. 46-52.
- [11] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel and J.C. Hornez, «The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative », *Corros Sci*, **41**(1999), pp. 789-803.
- [12] I. Ahamad, R. Prasad and M.A. Quraishi, « Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study», *Corros. Sci.* **52** (2010), pp. 3033-3041.
- [13] J. Aljourani, K. Raeissi and M.A. Golozar, «Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution», *Corros.Sci.* **51**(2009), pp. 1836-1843.
- [14] A. A.Gürten, H. Keleş, E.Bayol, and F. Kandemirli, «The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base », *J Ind Eng Chem*, **27** (2015), pp. 68-78.
- [15] P. C. Okafor, Y. Zheng, «Synergistic inhibition behavior of methyl benzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions », *Corros Sci*, **51** (2009), pp. 850-859.
- [16] A. Espinoza-Vázquez, G.E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, and M. Palomar-Pardavé, «Mild steel corrosion inhibition in HCl by di-alkyl and di-1, 2, 3-triazole derivatives of uracil and thymine», *Mat Chem and Phys*, **145** (2014), pp. 407- 417.
- [17] N. Esmaili, J. Neshati, I. Yavari, « Corrosion inhibition of new thiocarbohydrazides on the carbon steel in hydrochloric acid solution », *J Ind Eng Chem* , **22** (2015) pp. 159-163.

- [18] A. U.Saviour, M. S. Moses, M. E. Ubong, B. O. Ime, U .I. Aniekemeabasi, « Inhibition of mild steel corrosion in H_2SO_4 solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts », *J. Environ Chem. Eng.*, **2** (2014), pp. 1048-1060.
- [19] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, « Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5 M H_2SO_4 solution », *Electrochim. Acta*, **19** (2006) pp. 4080-4088.
- [20] Q. Qu, Sh. Jiang, W. Bai and L. Li, « Effect of ethylenediamine tetraacetic acid disodium on the corrosion of cold rolled steel in the presence of benzotriazole in hydrochloric acid » *Electrochim.Acta*, **52**(2007), pp. 6811-6820.
- [21] A. Igual Munoz, J. Garcia Anton, J.L. Guinon and V. Perez Herranz, « Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques », *Corros. Sci.*, **49** (2007), pp. 3200-3225.
- [22] X. Liu, Shenhao Chen, H. Ma, G. Liu and L. Shen, «Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers», *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006), pp. 814-820.
- [23]S. Ramazan, «Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. », *Corros. Sci.*, **52** (2010), pp. 3321-3330.
- [24] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan and G. Venkatachari, «Effect of cerium ions on corrosion inhibition of PANI for iron in 0.5 M H_2SO_4 », *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2006), pp. 432-438.
- [25] K.F. Khaled, and M.M. Al-qahtani, «The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid theoretical studies », *Mater Chem Phys*, **113** (2009), pp. 150-158.
- [26] Dafali.B, Hammouti.A, Aouniti.R, Mokhlisse.S, Kertit.K.Elkcemi, «2-mercapto-1-methylimidazole as corrosion Inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution », *Chim. Sci. Mat.*, **25** (2000), pp. 437-446.
- [27] I .Ahamed, R. Prasad, M.A.Quraishi, « Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug Experimental and theoretical study », *Corros.Sci.***52** (2010), pp. 3033-3041.
- [28] A. Ehteram. Noor and H. Aisha Al-Moubaraki, «Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4 (-X)-styrylpyridinium] iodides/hydrochloric acid systems», *Mat Chem and Phys.*, **110** (2008), pp. 145-154.

- [29] G. Avci, «Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl », Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects, **317** (2008), pp. 730-736.
- [30] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh and M.G. Hosseini, « Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS », Mat Chem and Phys., **115** (2009), pp. 852-858.
- [31] M. Scendo, « Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions », Corros.Sci, **47** (2005), pp. 2778-2791.
- [32] X. L. Wang., Ye.Wan, Y. Zeng and Y. Gu, « Investigation of Benzimidazole Compound as a Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution», Int. Electrochem. Sci., **7**(2012), pp. 2403-2415.
- [33] M. Yadav, S. Kumar, N. Tiwari, I. Bahadur, E.E. Ebenso, « Experimental and quantum chemical studies of synthesized triazine derivatives as an efficient corrosion inhibitor for N80 steel in acidic medium», J. Mol. Liq, **212** (2015), pp. 151-167.
- [34] Q. Qing, L. Lei, B. Wei, J. Shuan, D. Zhongtao, « Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution », Corros. Sci. **51** (2009), pp. 2423-2428.
- [35] E. A. Noor, «Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves », Inter. J. Electrochem. Sci, **2** (2007), pp. 996-1017.
- [36] H. Zarrok, , A. Zarrouk, , R. Salghi, , H. Oudda, , B. Hammouti, , M. E. Touhami, and S. Boukhris, « A combined experimental and theoretical study on the corrosion inhibition and adsorption behaviour of quinoxaline derivative during carbon steel corrosion in hydrochloric acid », Port. Electrochim. Acta, **30** (2012), pp. 405-417.
- [37] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, A. El Assyry, « Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches », J. Environ. Chem. Eng, **3** (2015), pp. 2031-2041.
- [38] E. H. Naoual , F. Rabiaa, T. Mustapha, J. Charafeddine, B. Fouad, « Alkaloids extract of Retamamonosperma (L.) Boiss.seeds used as noveleco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution», Electrochemical and surface studies, Appl. Surf. Sci, **357** (2015), pp. 1294-1305.
- [39] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, and A. Outzourhit, «Corrosion inhibition of Armcoiron by 2-mercapto benzimidazole in sodium chloride 3% media », Corros. Sci. **49** (2007), pp. 2936-2945.

- [40] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembra, and Y. Harek, «Study on the inhibition of mild steel corrosion by quaternary ammonium compound in H₂SO₄ medium», *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007), pp. 130-6139.
- [41] F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenee, «Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system», *Corros Sci.* **47** (2005), pp. 2915-2931.
- [42] F.Xu, J. Duan, S. Zhang, and Hou. Baorong, «The inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solutions by triazole derivative», *Mat.Lett.* **62** (2008), pp. 4072-4074.
- [43] E. Machnikova, K. H. Whitmire, and N. Hackerman, « Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives», *Electrochem Acta.* **53** (2008), pp. 6024-6032.

Chapitre IV

Etude théorique par DFT

IV.1. Introduction

Pendant la dernière dizaine, les calculs chimiques de Quantum représentent un outil très puissant pour achever l'étude expérimentale et pour comprendre le mécanisme de l'inhibition de corrosion [1, 2]. Elles sont aussi très utiles en déterminant la structure moléculaire aussi bien que l'élucidation de la structure ainsi que leur réactivité électronique [3]. Par ailleurs, il est devenu une approche courante pour effectuer des calculs chimiques de quantum dans les études d'inhibition de corrosion. Les calculs de chimie quantique ont une application dans la conception et le développement des inhibiteurs organiques dans le domaine de la corrosion, l'utilisation de ces méthodes de calcul est très importante dans l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet d'inhibition de la corrosion [4].

L'étude du processus de corrosion et leur inhibition par des composés organiques est un domaine de recherche très attrayant [5]. Beaucoup d'études expérimentales dans ce domaine ont montré que l'inhibition dépend principalement de certaines paramètres physico-chimiques ainsi que les propriétés électroniques de l'inhibiteur qui se rapportent aux effets stériques, la densité électronique des atomes donneurs, et le caractère orbitale [6,7, 8]. Récemment, la prédiction théorique de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion est devenue très primordiale selon l'approche de chimie. La sélection des efficacités inhibitrices dépendent de leurs propriétés donneuses d'électrons et de leur mécanisme d'action [9]. Les composés organiques contenant des groupes fonctionnels électronégatifs et des liaisons π dans leurs structures sont les inhibiteurs les plus efficaces. Les propriétés anticorrosives des molécules organiques dépendent principalement de leur possibilité d'atteindre la surface métallique qui consiste à remplacer les molécules d'eau au niveau de la corrosion interface [10,11].

Dans ce chapitre, nous présentons une étude computationnelle comparative entre une famille de composé organique inhibiteurs, dérivés du l'acétanilide abrégés respectivement (AC1, AC2, AC3), en employant les différents descripteurs chimiques quantiques dérivant de la DFT, et pour cela nous effectuons un rappel sur les notions théoriques dans le but de présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous avons utilisée, comme méthode de calcul, pour accéder à des propriétés physico-chimiques à l'échelle moléculaire (telles que : l'énergie totale, les énergies HOMO et LUMO, le moment dipolaire, la mollesse, la durée, l'électronégativité, l'indice d'électrophilicité...).

IV.2. La méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (couramment abrégée par son acronyme anglais DFT) est une approche théorique basée sur des concepts de la chimie quantique qui connaît un essor spectaculaire depuis une vingtaine d'années, elle a été récompensée par un prix Nobel attribué à *Walter Kohlen* 1998. Elle a été l'objet de plus de 10 000 publications en 2012, dont une part importante concerne des applications en lien avec les expérimentateurs dans des domaines de recherche très variés. Elle est utilisée pour décrire l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface, ainsi que les propriétés de ces inhibiteurs en ce qui concerne leur réactivité [12]. La théorie de la fonctionnelle de la densité peut être appliquée a priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. [13]. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie [14].

IV.3. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des dérivées acétanilides afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI (%)).

Cette méthode fournira des informations utiles, peut être décrite par deux types principaux de paramètres :

- a) Descripteurs Globaux (quantité de réactivité globale), comme les quantités globales et locales telles que :
 - ✓ L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ;
 - ✓ L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus bas inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ;
 - ✓ L'énergie de gap (ΔE);
 - ✓ Le moment dipolaire (μ) ;
 - ✓ L'énergie totale (TE);
 - ✓ Le potentiel d'ionisation (I) ;
 - ✓ L'affinité électronique (A) ;

- ✓ L'électronégativité (χ) ;
- ✓ Le potentiel chimique (π);
- ✓ La dureté globale(η) ;
- ✓ La mollesse chimique (σ);
- ✓ L'électrophilicité globale (ω).

b) Descripteurs locaux (quantité de réactivité locale), comme :

- ✓ La fonction de Fukui ($f(r^{\vec{r}})$) ;
- ✓ L'électronégativité locale ;
- ✓ La douceur locale.

Ils sont nécessaires pour identifier les sites actifs sur le composé d'inhibiteur.

IV.4. Détails de calcul

Tous les composés calculés ont été préparés et réduits au minimum en utilisant le programme d'Avogadro appliquant la zone de force d'UFF. Les calculs d'optimisation ont été faits en utilisant le module électronique ORCA (Version 4.0.1.2) [15, 16], développé par le groupe de recherche de Franck Neese, désormais disponible à l'Institut Max-Planck pour la chimie de l'énergie (gratuitement disponible sur le site Web de l'ORCA, orcaforum.cec.mpg.de). Nous avons utilisé fonctionnel de CAM-B3LYP [17, 18] combiné avec le 6-311++G (d, p) positionnement de base. L'effet dissolvant a été calculé par le modèle de CPCM [19], mis en application dans ORCA, en utilisant une constante diélectrique statique de l'eau $\epsilon = 80.4$ et l'indice de réfraction $n = 1.33$ (constante diélectrique optique), respectivement.

Afin d'évaluer nos résultats expérimentaux nous calculons les descripteurs globaux de réactivité comme les énergies de l'orbitale moléculaire le plus fortement occupée (E_{HOMO}), de énergies de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus faible (E_{LUMO}), l'énergie de gap (ΔE_{gap}), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), la polarisabilité $\langle\alpha\rangle$, volume moléculaire pour le vander Waals (V^{vdw}), la surface moléculaire(SA), Le moment dipolaire (μ), l'énergie totale (TE), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (π), la dureté globale(η), la mollesse chimique (σ), électrophilicité globale (ω),pouvoir d'électro-donation (ω^-) et d'électro-acceptation(ω^+), Indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^{\pm}$)et enfin Indice de back-donation électronique. ($\Delta n_{\text{back-d}}$).

IV.4.1. Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT

IV.4.1.1. Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique et la distribution, des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. La structure moléculaire optimisée ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés. En 1952, **K. Fukui [20]** a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières, la haute orbitale occupée HOMO (Highest Occupied Molecular orbital) et la basse orbitale vide LUMO (Lowest Unoccupied Molecular orbital), avec la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Par définition E_{HOMO} est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. E_{LUMO} indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons [21]. Une valeur élevée de E_{HOMO} et/ou une valeur faible de E_{LUMO} facilitent l'adsorption et améliorent donc l'efficacité de l'inhibition en influençant le processus de transport d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les espèces corrosives présentes à l'interface métal/solution.

IV.4.1.2. Énergie de gap (ΔE_{gap})

La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons **p** de la molécule d'inhibiteur et les orbitales **d** vacantes des atomes superficiels du métal [22].

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique (ΔE_{gap}) est signe d'une bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule (VI.1) [23] :

$$\Delta E_{\text{Gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.1})$$

Plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée.

IV.4.1.3. Potentiel d'ionisation (I) et Affinité électronique (A)

Les énergies d'ionisation des atomes ou des ions donnent des indications directes sur l'arrangement des électrons autour du noyau. C'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe [24] ; L'affinité c'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. L'affinité

électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe [25]. Le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) des inhibiteurs sont calculés à l'aide des équations suivantes [26]:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.2})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{IV.3})$$

IV.4.1.4. La dureté et la mollesse

La dureté absolue (η) est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [27] :

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (\text{IV.4})$$

La mollesse (σ) est définie comme l'inverse de la dureté globale [28] :

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I-A} \quad (\text{IV.5})$$

Plusieurs chercheurs ont mentionné que la valeur la plus faible de ΔE_{gap} est souvent associée à la valeur la plus faible de la dureté globale η , et par conséquent, à la valeur la plus grande de la mollesse chimiques σ .

IV.4.1.5. Moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire μ mesure la polarité d'une liaison covalente. Il est défini comme le produit de la charge par la distance séparant deux atomes liés. Le moment dipolaire d'une molécule peut être approximé comme la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison individuels. Cependant, μ est souvent utilisé comme un paramètre de réactivité, afin d'étudier et comparer les structures moléculaire d'inhibiteurs de la corrosion. Dans la littérature, certains auteurs ont rapporté que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation du moment dipolaire [1- 29].

IV.4.1.6. Électronégativité (χ)

Définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A [30]. Electronégativité (χ) [31] est basés respectivement sur les premiers et deuxièmes dérivés partiels de l'énergie (E) en ce qui concerne le numéro des électrons (N) et au $v(r)$ potentiel externe, en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\chi = -\pi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (\text{IV.6})$$

Où la première égalité dans l'équation (IV.6) correspond au potentiel chimique (π), identifié comme négatif de l'électronégativité. elle est donnée comme suit :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (\text{IV.7})$$

IV.4.1.7. Énergie totale (TE)

L'énergie totale (TE) est nécessaire pour estimer et comparer la stabilité moléculaire, où la valeur la plus inférieure de l'énergie totale correspond à la structure la plus stable.

IV.4.1.8. Électrophilicité globale (ω)

L'incrément global d'électrophilicité (ω) [32] est estimé en utilisant l'électronégativité et la dureté chimique globale :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} = -\frac{\pi^2}{2\eta} \quad (\text{IV.8})$$

L'indice d'électrophilicité (ω) est caractérisé la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons.

IV.4.1.9. Polarisabilité $\langle \alpha \rangle$

La polarisabilité $\langle \alpha \rangle$ est un descripteur lié à la distribution des électrons dans une molécule, c'est la deuxième dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique [33]. Il a été également calculé en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{IV.9})$$

IV.4.1.10. Fraction d'électrons transférés (ΔN)

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (\text{IV.10})$$

Où: χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons. [34] :

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées.

IV.4.1.11. Pouvoir d'électro-donneur et d'électro-accepteur

Récemment, de nouveaux descripteurs et concepts quantiques de la réactivité chimique dérivant de la DFT ont été proposés [35-37] afin de calculer le pouvoir d'électro-donneur et d'électro-accepteur des molécules, permettant ainsi l'estimation des charges partielles portée par les atomes dans les molécules. Parmi ces indices, on peut citer :

- Les pouvoirs d'électro-donation (ω^-) d'électro-acceptation (ω^+) qui indiquent respectivement la capacité d'une molécule pour donner et recevoir une petite quantité fractionnaire de charge [36].

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad \text{(IV.11)}$$

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad \text{(IV.12)}$$

De plus, Chattaraj et al. [37] ont récemment proposé le concept d'électrophile nette ($\Delta\omega^\pm$), qui évalue et compare l'électrophilicité d'une molécule par rapport à sa propre nucléophilie.

$$\Delta\omega^\pm = \{\omega^+ - (-\omega^-)\} \quad \text{(IV.13)}$$

Ou

$$\Delta\omega^\pm = \left\{ \omega^+ - \left(\frac{1}{\omega^-} \right) \right\} \quad \text{(IV.14)}$$

Le back-donation électronique ($\Delta E_{\text{back-d}}$) est un autre paramètre utilisé dans l'étude de réactivité chimique aux fins de comparaison entre des molécules dérivées (par exemple une famille de molécules similaires) afin d'estimer la charge pouvant être reçue par chacune des molécules. Le $\Delta E_{\text{back-d}}$ a été prédit à l'aide de l'équation (IV.18) proposée récemment par Gomez et al [38], telle que donnée dans l'expression suivante:

$$\Delta E_{\text{back-d}} = -\frac{(\pi^+ - \pi^-)^2}{4\eta} = -\frac{\eta}{4} \quad \text{(IV.15)}$$

En outre, la réactivité locale a été analysée à l'aide des incréments de Fukui, les fonctions condensées de Fukui [39] étaient calculées par l'utilisation de l'analyse de population du Mulliken pour la prévision active de site qui peut être susceptible des attaques électrophiles ou nucléophiles.

La fonction de Fukui du site k est définie comme premier dérivé du $v(r)$ de la densité électronique en ce qui concerne le nombre d'électrons N pour un $v(r)$ potentiel d'externalisation constant [39].

$$f(r) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(r)} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (\text{IV.16})$$

En utilisant l'analyse finie d'approximation de différence et de population de Mulliken, les fonctions de Fukui peuvent être exprimées comme :

$$f_K^+ = q_K(N + 1) - q_K(N) \quad (\text{pour attaque nucléophile}) \quad (\text{IV.17})$$

$$f_K^- = q_K(N) - q_K(N - 1) \quad (\text{pour attaque electrophile}) \quad (\text{IV.18})$$

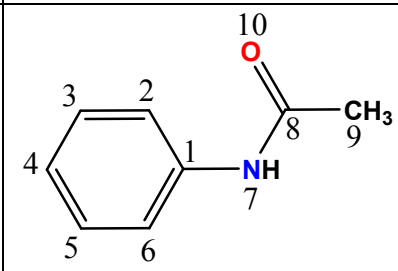
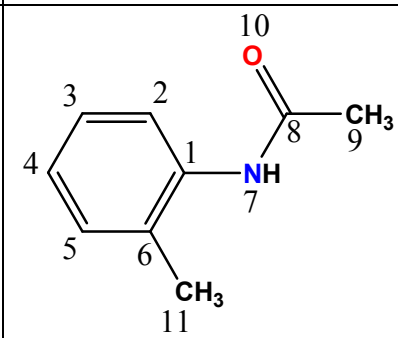
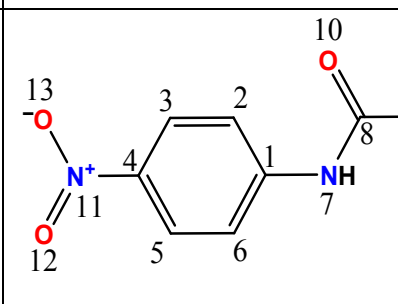
IV.4.1.12. Volume (Vvdw) et Surface (SA) moléculaire de van der Waals

Certains auteurs ont souligné que le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la zone couverte par la molécule inhibitrice sur la surface du métal [1- 29].

V.5. Résultat et discussions

Premièrement nous avons regroupé nos molécules dans le tableau suivant :

Tableau IV.1. Abréviations moléculaires, noms, formules moléculaires, poids moléculaire, structures moléculaires et nombre d'atomes pour les dérivés d'acétanilide étudiés.

Abréviation Moléculaire	Nom Moléculaire	Formule Moléculaire	Poids Moléculaire (amu)	Structure Moléculaire	Nombre d'Atomes
AC1	Acétanilide	C_8H_9NO	135.163		19
AC2	Ortho-méthylacétanilide	$C_9H_{11}NO$	149.19		22
AC3	Para-nitroacétanilide	$C_8H_8N_2O_3$	180.161		21

V.5.1. Descripteurs globaux

❖ Géométries optimisées

L'optimisation de la géométrie a été réalisée par la minimisation de l'énergie (Les structures les plus stables correspondent à l'énergie la plus faible). On a utilisé la méthode DFT au niveau CAM-B3LYP avec la base 6-311++G (d, p) pour optimiser les structures et déterminer certains paramètres géométriques.

❖ Orbitales moléculaires frontières (FMOs)

Les structures et les orbitales moléculaires optimisées de frontière (HOMO et LUMO) des dérivés d'acétanilide étudiés sont illustrées dans la figure IV.1

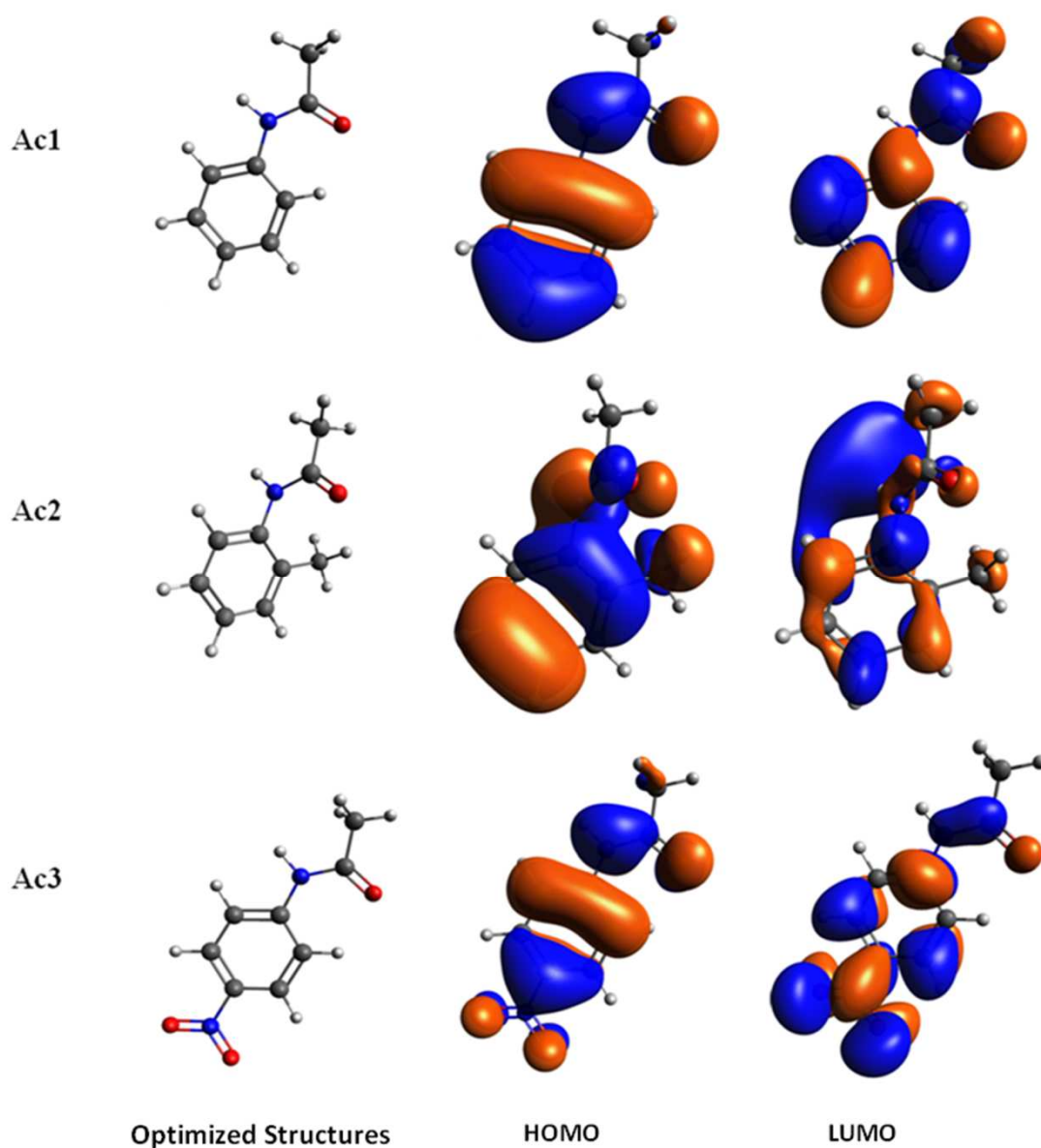


Figure IV. 1. Structures optimisées, HOMO et LUMO de dérivés d'acétanilide étudiés au niveau CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d, p).

L'analyse de cette figure révèle que les orbitales HOMO et LUMO sont localisés principalement sur les cycles aromatiques. Cette observation suggère que les atomes C1, C2, C3, C4, C5 et C6 du cycle phényle présentent des sites actifs possibles pour les groupes électrophiles et nucléophiles.

On peut noter aussi pour l'inhibiteur AC3, une distribution significative des orbitales LUMO se trouve sur le groupe NO₂ (33%), en raison de la présence d'une paire d'électrons libres sur les atomes de N11, O12 et O13.

Les longueurs de liaison et les angles de liaison sont également présentés à la figure IV.2 et les données détaillées complètes sur les longueurs des liaisons sélectionnées, les angles de liaison et les angles en dièdre sont disponibles dans le tableau IV.2.

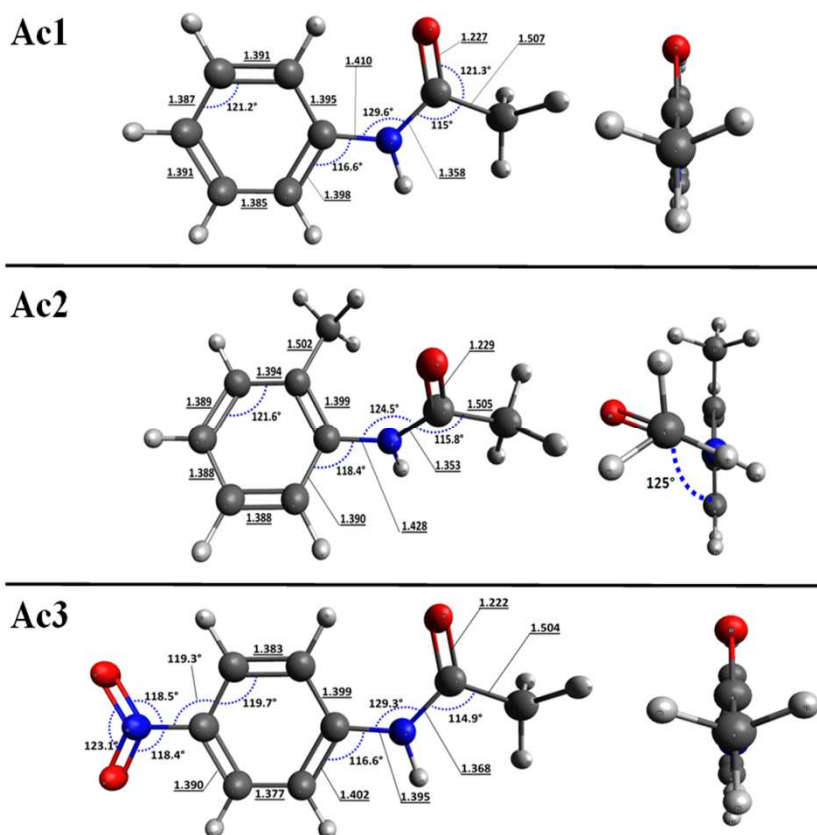


Figure IV. 2. Longueurs et angles de liaison sélectionnés des dérivés d'acétanilide étudiés au niveau CAM-B3LYP / 6-311 ++ G (d, p).

Tableau IV.2. Longueur de liaison (Å), angles de liaison (°) et dièdres (°) pour les dérivés d'acétanilide optimisés.

Paramètres	Molécules		
	AC1	AC2	AC3
Longueur de liaison(Å)			
C(1)–C(2)	1.395	1.399	1.399
C(2)–C(3)	1.391	1.394	1.383
C(3)–C(4)	1.387	1.389	1.386
C(4)–C(5)	1.391	1.388	1.39
C(5)–C(6)	1.385	1.388	1.377
C(6)–C(1)	1.398	1.39	1.402
C(1)–N(7)	1.41	1.428	1.395
N(7)–C(8)	1.358	1.352	1.368
C(8)–C(9)	1.507	1.505	1.504
C(8)–O(10)	1.227	1.229	1.222
C(2)–C(11)	/	1.502	/
C(4)–N(11)	/	/	1.454
N(11)–O(12)	/	/	1.222
N(11)–O(13)	/	/	1.221
Bond angles (°)			
C(1)–C(2)–C(3)	119.4	117.7	119.7
C(2)–C(3)–C(4)	121.2	121.6	119.7
C(3)–C(4)–C(5)	119.2	119.9	121.9
C(4)–C(5)–C(6)	120.3	119.4	118.8
C(5)–C(6)–C(1)	120.5	120.4	120.7
C(6)–C(1)–N(7)	116.6	118.4	116.6
N(7)–C(8)–C(9)	115	115.8	114.9
N(7)–C(8)–O(10)	123.6	122.6	123.3
C(1)–C(2)–C(11)	/	121.6	/
C(4)–N(11)–O(12)	/	/	118.4
C(4)–N(11)–O(13)	/	/	118.5
O(12)–N(11)–O(13)	/	/	123.1
Angles dièdres(°)			
C(2)–C(1)–N(7) –C(8)	1.3	71.5	1.8
C(6)–C(1)–N(7) –C(8)	-178.7	-110.8	-178.3
C(1)–N(7)–C(8) –C(9)	179.6	178	179.5
C(1)–N(7)–C(8) –O(10)	-0.3	-2.5	-0.4
N(7)–C(1)–C(6) –C(11)	/	-0.3	/
C(5)–C(4)–N(11) –O(12)	/	/	-0.1
C(5)–C(4)–N(11) –O(13)	/	/	179.9
C(3)–C(4)–N(11) –O(12)	/	/	179.9
C(3)–C(4)–N(11) –O(13)	/	/	-0.2

Il est bien établi dans la littérature, que les composés conjugués contenant des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore dans leurs structures moléculaires sont souvent de très bons inhibiteurs de corrosion [40].

En effet, ces composés peuvent être adsorbés via leurs doublets libres à la surface du métal en bloquant les sites actifs diminuant ainsi le taux de corrosion. On a dans la littérature, la planéité de la molécule joue un rôle important dans les processus d'absorption des inhibiteurs sur la surface du métal [29]. Une comparaison des géométries des dérivés d'acétanilide étudiés montre que : AC1 et AC3 sont très plans, ce qui facilite certainement l'adsorption de ces inhibiteurs.

Sur la base du principe HSAB (Hard and Soft Acid and Bases) [41], l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}) et l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}) est souvent associée aux capacités de donneur et d'accepteur d'électrons, respectivement. Des valeurs croissantes de E_{HOMO} et / ou des valeurs décroissantes de E_{LUMO} peuvent faciliter l'adsorption et donc l'inhibition en influençant le processus de transport à travers la couche adsorbée.

❖ Les paramètres quantiques

Les paramètres quantiques calculés sont rassemblés dans le tableau IV.3 suivant :

Tableau IV.3. Paramètres chimiques quantiques calculés ^(a) pour les formes neutres des dérivés d'acétanilide.

Paramètres	Molécules		
	AC1	AC2	AC3
E_{HOMO} (e.V)	-7.823	-8.266	-8.311
E_{LUMO} (e.V)	-0.411	-0.453	-1.742
I (e.V)	7.823	8.266	8.311
A (e.V)	-0.411	-0.453	1.742
ΔE_{gap} (e.V)	8.234	8.719	6.570
μ (Debye)	5.526	5.460	10.007
$\langle \alpha \rangle$ (a.u)	144.710	157.781	179.833
V^{vdw} (Bohr ³)	1144.9821	1285.870	1343.572
SA (Bohr ²)	637.734	700.927	736.433
TE (a.u)	-440.177	-479.477	-644.686
χ	3.706	3.907	5.026
π	-3.706	-3.907	-5.026
η	4.117	4.359	3.285

σ	0.243	0.229	0.304
ω	1.668	1.751	3.846
ω^-	4.036	4.249	6.769
ω^+	0.330	0.342	1.743
$\Delta\omega^-$	3.716	3.919	5.257
$\Delta\omega^+$	0.010	0.012	0.231
$\Delta n_{\text{back-d}}$	-1.0292	-1.08985	-0.276

(a): E_{HOMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{LUMO} : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, ΔE_{gap} : Énergie de gap, I : Potentiel d'ionisation, A : Affinité électronique, μ : Moment dipolaire et TE : Énergie totale, η : Dureté, σ : Mollesse chimiques, χ : électronégativité, π : potentiel chimique, ω : Électrophilicité globale, $\langle\alpha\rangle$: Polarisabilité, V^{vdw} : Volume de Van der waals et SA : Surface moléculaire de Van der waals. ω^- : Pouvoir d'électro-donation, ω^+ : Pouvoir d'électro-acceptation, $\Delta\omega \pm$: Indice d'électrophilicité net et $\Delta n_{\text{back-d}}$: Indice de back-donation électronique.

Les résultats obtenus dans nos calculs de chimie quantique : tableau IV.3 indiquent que l' E_{LUMO} a diminué dans l'ordre suivant: **AC1 (0,411) > AC2 (-0,453) > AC3 (-1,742)**. Ceci est en bon accord avec nos observations expérimentales confirmant que le composé AC3 à l'efficacité d'inhibition la plus élevée. Il est bien connu qu'une petite valeur d'intervalle ΔE est associée à une réactivité élevée [1-29]. D'après les résultats du tableau IV.3, AC3 présente le plus faible écart énergétique (6,570 eV) et, par conséquent, une forte tendance à s'adsorber sur la surface du métal par rapport aux inhibiteurs AC2 et AC3.

Certains auteurs ont souligné que le pourcentage d'EI augmente avec l'augmentation de la surface couverte par la molécule inhibitrice sur la surface du métal. D'autre part, ALLAL et al. [2] a récemment indiqué que le volume moléculaire et la surface spécifique augmentaient avec la polarisabilité croissante. Les résultats rapportés dans le tableau montrent clairement que la polarisabilité, le volume moléculaire de van der Waals (V^{vdw}) et la surface spécifique (SA) affichaient la même tendance de EI%, suivant l'ordre croissant: **AC1 < AC2 < AC3**.

La dureté globale (η) et la Mollesse chimiques (σ) sont des propriétés importantes pour estimer, respectivement, la stabilité moléculaire et la réactivité. Il apparaît que l'écart ΔE le plus faible est souvent associé à la dureté globale la plus faible η et à la mollesse chimique la plus élevée σ . Dans notre étude actuelle, AC3 avec un faible écart ΔE_{gap} (6,570 eV) présente la dureté la plus faible (3,285 eV) et la mollesse la plus élevée (0,304 eV).

L'indice global d'électrophile (ω) est un autre paramètre important qui définit la capacité d'une molécule à accepter et / ou à donner des électrons, où une valeur élevée de (ω) indique un bon électrophile (accepteur), alors qu'une faible valeur de (ω) suggère un bon

nucléophile (donneur). Une bonne corrélation a été trouvée entre l'électrophile globale (ω) et EI %, suivant l'ordre croissant: **AC1 < AC2 < AC3** et confirmant que AC3 a la plus grande capacité d'accepter des électrons par rapport à d'autres dérivés (voir le tableau IV.3).

Nous nous intéressons également à la capacité de nos dérivés d'acétanilide étudiés à accepter les électrons de la orbitale d et / ou à donner des électrons aux orbitales non occupées du métal. Pour cela, nous avons utilisé trois modèles décrivant la capacité des inhibiteurs à donner et / ou à accepter des électrons, proposés par Gazquez et al. [35], Chattaraj et al. [37] et Gomez et al. [39]. D'après les données présentées dans le tableau IV.3, l'augmentation observée de l'efficacité d'inhibition expérimentale se traduit par une augmentation des puissances ω^- , ω^+ , de pouvoir d'électro-donation (ω^-), de pouvoir d'électro-acceptation (ω^+), d'indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega^\pm$) et d'indice de back-donation électronique ($\Delta E_{\text{back-d}}$). Ces résultats théoriques sont tout à fait en accord avec nos données expérimentales (voir tableau IV.3).

V.5.2. Descripteurs locaux

- Charges atomiques

Tableau IV.4. Charges atomiques calculées pour les dérivés des acétanilides étudiés.

Molécules	Atome	Mulliken	NPA
AC1	C(1)	-0.034	0.155
	C(2)	-0.059	-0.254
	C(3)	-0.044	-0.198
	C(4)	-0.073	-0.239
	C(5)	-0.046	-0.202
	C(6)	-0.053	-0.240
	N(7)	-0.013	-0.611
	C(8)	-0.002	0.715
	C(9)	-0.052	-0.677
	O(10)	<u>-0.308</u>	<u>-0.717</u>
AC2	C(1)	-0.060	0.132
	C(2)	-0.076	-0.020
	C(3)	-0.056	-0.214
	C(4)	-0.050	-0.208
	C(5)	-0.057	-0.222
	C(6)	-0.031	-0.208
	N(7)	-0.029	-0.641
	C(8)	-0.016	0.717
	C(9)	-0.053	-0.678
	O(10)	<u>-0.313</u>	<u>-0.733</u>

AC3	C(1)	0.007	0.209
	C(2)	-0.034	-0.244
	C(3)	0.021	-0.156
	C(4)	-0.085	0.032
	C(5)	0.015	-0.165
	C(6)	-0.026	-0.229
	N(7)	-0.004	-0.611
	C(8)	0.010	0.725
	C(9)	-0.049	-0.680
	O(10)	<u>-0.284</u>	<u>-0.694</u>
	N(11)	0.176	0.524
	O(12)	-0.221	-0.431
	O(13)	-0.220	-0.431

Les charges atomiques (Atomes non-hydrogène) effectués à l'aide de l'analyse de population de Mulliken [42-44], naturelle (NPA) [43] pour les inhibiteurs étudiés, sont reportées dans le tableau IV.4.

L'analyse de population de Mulliken et l'analyse de la population naturelle (NPA) des dérivés de l'acétanilide étudiés sont résumés dans le tableau IV.4. Il est clair que l'atome O10 a une charge négative élevée pour les inhibiteurs AC1, AC2 et AC3, suggérant toutefois le site possible d'une attaque nucléophile.

- **Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), Électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et Mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-)**

Les fonctions condensées de Fukui ont été calculées en utilisant l'analyse de Mulliken. Les résultats obtenus des fonctions de Fukui (f_k^+ , f_k^-), l'électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et la douceur locale (δ_k^+ , δ_k^-) sont regroupés dans le tableau IV.5.

Afin de faciliter la comparaison entre les sites les plus sensibles aux attaques nucléophile et électrophile sur un atome quelconque k, nous avons calculé (Δf_k) qui correspond à la différence ($f_k^+ - f_k^-$), si $\Delta f > 0$, le site est favorable à une attaque nucléophile, alors que si $\Delta f < 0$, le site est favorable à une attaque électrophile.

Tableau IV.5. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement

Molécules	Atomes	f_k^+	f_k^-	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
AC1	C(1)	-0.06	-4.59	4.53	-0.101	-7.658	-0.015	-1.115
	C(2)	0.091	1.545	-1.453	0.152	2.577	0.022	0.375
	C(3)	0.012	-0.468	0.48	0.02	-0.781	0.003	-0.114
	C(4)	0.151	1.071	-0.92	0.251	1.786	0.037	0.26
	C(5)	-0.033	-2.743	2.71	-0.055	-4.575	-0.008	-0.666
	C(6)	0.045	3.116	-3.071	0.075	5.199	0.011	0.757
	N(7)	0.089	0.088	0	0.148	0.148	0.022	0.021
	C(8)	0.051	1.702	-1.65	0.086	2.839	0.012	0.413
	C(9)	-0.009	-3.411	3.402	-0.015	-5.69	-0.002	-0.829
	O(10)	0.138	0.046	0.092	0.23	0.077	0.033	0.011
AC2	C(1)	0.331	0.038	0.293	0.579	0.066	0.076	0.009
	C(2)	-0.139	0.774	-0.913	-0.243	1.355	-0.032	0.178
	C(3)	0.371	1.606	-1.235	0.649	2.811	0.085	0.368
	C(4)	-0.012	-0.172	0.16	-0.021	-0.301	-0.003	-0.039
	C(5)	0.026	-1.36	1.386	0.046	-2.381	0.006	-0.312
	C(6)	-0.385	-1.931	1.546	-0.674	-3.381	-0.088	-0.443
	N(7)	0.16	0.264	-0.104	0.281	0.462	0.037	0.061
	C(8)	-0.014	1.823	-1.837	-0.024	3.191	-0.003	0.418
	C(9)	-0.021	-3.089	3.068	-0.037	-5.408	-0.005	-0.709
	O(10)	0.152	0.029	0.123	0.266	0.051	0.035	0.007
C(11)	-0.005	-1.403	1.397	-0.01	-2.456	-0.001	-0.322	
AC3	C(1)	-0.063	-0.04	-0.023	-0.241	-0.153	-0.019	-0.012
	C(2)	0.096	0.162	-0.066	0.369	0.624	0.029	0.049
	C(3)	0.009	0.002	0.007	0.036	0.009	0.003	0.001
	C(4)	0.043	-0.106	0.149	0.163	-0.408	0.013	-0.032
	C(5)	0.028	0.188	-0.161	0.107	0.724	0.008	0.057
	C(6)	0.034	-0.057	0.092	0.132	-0.221	0.01	-0.017
	N(7)	0.096	-0.016	0.113	0.371	-0.062	0.029	-0.005
	C(8)	0.057	0.028	0.029	0.218	0.108	0.017	0.009
	C(9)	-0.013	0.01	-0.022	-0.049	0.037	-0.004	0.003
	O(10)	0.136	0.066	0.071	0.525	0.252	0.042	0.02
	N(11)	0.072	0.093	-0.021	0.279	0.359	0.022	0.028
	O(12)	0.057	0.217	-0.16	0.218	0.834	0.017	0.066
	O(13)	0.056	0.214	-0.157	0.217	0.822	0.017	0.065

Dans les tableaux suivants nous avons regroupées les résultats de nos inhibiteurs obtenus à partir de l'utilisation de deux méthodes :

- ✓ L'analyse de population de Mulliken (MPA) ;
- ✓ L'analyse de population de Hirshfeld (HPA).

Tableau IV.6. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC1 (en utilisant l'analyse de population de Mulliken (MPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Atomes	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C(1)	-0.060	-4.590	-2.325	4.530	-0.101	-7.658	-0.015	-1.115
C(2)	0.091	1.545	0.818	-1.453	0.152	2.577	0.022	0.375
C(3)	0.012	-0.468	-0.228	0.480	0.020	-0.781	0.003	-0.114
C(4)	0.151	1.071	0.611	-0.920	0.251	1.786	0.037	0.260
C(5)	-0.033	-2.743	-1.388	2.710	-0.055	-4.575	-0.008	-0.666
C(6)	0.045	3.116	1.581	-3.071	0.075	5.199	0.011	0.757
N(7)	0.089	0.088	0.089	0.000	0.148	0.148	0.022	0.021
C(8)	0.051	1.702	0.877	-1.650	0.086	2.839	0.012	0.413
C(9)	-0.009	-3.411	-1.710	3.402	-0.015	-5.690	-0.002	-0.829
O(10)	0.138	0.046	0.092	0.092	0.230	0.077	0.033	0.011
H(11)	0.044	0.154	0.099	-0.110	0.074	0.257	0.011	0.037
H(12)	0.072	0.000	0.036	0.072	0.120	-0.001	0.017	-7.846
H(13)	0.093	0.098	0.096	-0.005	0.155	0.164	0.023	0.024
H(14)	0.072	0.025	0.049	0.047	0.121	0.042	0.018	0.006
H(15)	0.074	2.412	1.243	-2.338	0.124	4.023	0.018	0.586
H(16)	0.049	-0.191	-0.071	0.241	0.082	-0.319	0.012	-0.046
H(17)	0.030	1.421	0.726	-1.391	0.051	2.371	0.007	0.345
H(18)	0.045	0.365	0.205	-0.320	0.075	0.608	0.011	0.089
H(19)	0.044	0.360	0.202	-0.316	0.074	0.601	0.011	0.088

Tableau IV.7. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC1 (en utilisant l'analyse de population Hirshfeld (HPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement

Atomes	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C(1)	0.082	0.007	0.045	0.076	0.138	0.011	0.020	0.002
C(2)	0.066	0.014	0.040	0.052	0.110	0.024	0.016	0.003
C(3)	0.050	0.020	0.035	0.030	0.083	0.033	0.012	0.005
C(4)	0.122	0.022	0.072	0.101	0.204	0.036	0.030	0.005
C(5)	0.053	0.028	0.041	0.025	0.089	0.047	0.013	0.007
C(6)	0.068	0.037	0.053	0.031	0.113	0.062	0.017	0.009
N(7)	0.077	0.009	0.043	0.068	0.128	0.015	0.019	0.002
C(8)	0.048	0.021	0.035	0.028	0.081	0.034	0.012	0.005
C(9)	0.021	0.077	0.049	-0.056	0.036	0.128	0.005	0.019
O(10)	0.103	0.035	0.069	0.068	0.172	0.059	0.025	0.009

H(11)	0.031	0.010	0.021	0.021	0.052	0.017	0.008	0.002
H(12)	0.039	0.016	0.028	0.023	0.066	0.027	0.010	0.004
H(13)	0.048	0.020	0.034	0.028	0.081	0.033	0.012	0.005
H(14)	0.041	0.047	0.044	-0.007	0.068	0.079	0.010	0.011
H(15)	0.038	0.148	0.093	-0.110	0.064	0.248	0.009	0.036
H(16)	0.035	0.175	0.105	-0.140	0.059	0.292	0.009	0.042
H(17)	0.020	0.182	0.101	-0.162	0.034	0.304	0.005	0.044
H(18)	0.028	0.061	0.044	-0.032	0.047	0.101	0.007	0.015
H(19)	0.028	0.059	0.044	-0.031	0.047	0.099	0.007	0.014

Tableau IV.8. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC2 (en utilisant l'analyse de population de Mulliken (MPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Atomes	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C(1)	0.331	0.038	0.184	0.293	0.579	0.066	0.076	0.009
C(2)	-0.139	0.774	0.318	-0.913	-0.243	1.355	-0.032	0.178
C(3)	0.371	1.606	0.988	-1.235	0.649	2.811	0.085	0.368
C(4)	-0.012	-0.172	-0.092	0.160	-0.021	-0.301	-0.003	-0.039
C(5)	0.026	-1.360	-0.667	1.386	0.046	-2.381	0.006	-0.312
C(6)	-0.385	-1.931	-1.158	1.546	-0.674	-3.381	-0.088	-0.443
N(7)	0.160	0.264	0.212	-0.104	0.281	0.462	0.037	0.061
C(8)	-0.014	1.823	0.904	-1.837	-0.024	3.191	-0.003	0.418
C(9)	-0.021	-3.089	-1.555	3.068	-0.037	-5.408	-0.005	-0.709
O(10)	0.152	0.029	0.091	0.123	0.266	0.051	0.035	0.007
C(11)	-0.005	-1.403	-0.704	1.397	-0.010	-2.456	-0.001	-0.322
H(12)	0.079	0.080	0.079	-0.001	0.138	0.139	0.018	0.018
H(13)	0.082	0.063	0.073	0.018	0.143	0.111	0.019	0.015
H(14)	0.073	0.139	0.106	-0.066	0.128	0.243	0.017	0.032
H(15)	0.023	1.321	0.672	-1.298	0.041	2.313	0.005	0.303
H(16)	0.022	0.975	0.498	-0.954	0.038	1.708	0.005	0.224
H(17)	0.073	0.705	0.389	-0.632	0.128	1.234	0.017	0.162
H(18)	0.042	0.878	0.460	-0.836	0.073	1.536	0.010	0.201
H(19)	0.028	0.106	0.067	-0.078	0.049	0.185	0.006	0.024
H(20)	0.031	0.040	0.036	-0.009	0.055	0.071	0.007	0.009
H(21)	0.034	0.108	0.071	-0.074	0.060	0.190	0.008	0.025
H(22)	0.050	0.006	0.028	0.043	0.087	0.011	0.011	0.001

Tableau IV.9. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC2 (en utilisant l'analyse de population Hirshfeld (HPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Atomes	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C(1)	0.087	0.002	0.044	0.085	0.152	0.003	0.020	0.000
C(2)	0.059	0.009	0.034	0.050	0.103	0.015	0.013	0.002
C(3)	0.036	0.020	0.028	0.016	0.064	0.035	0.008	0.005
C(4)	0.104	0.025	0.064	0.079	0.182	0.043	0.024	0.006
C(5)	0.057	0.025	0.041	0.033	0.100	0.043	0.013	0.006
C(6)	0.047	0.037	0.042	0.010	0.082	0.065	0.011	0.008
N(7)	0.073	0.012	0.042	0.061	0.127	0.021	0.017	0.003
C(8)	0.048	0.014	0.031	0.034	0.084	0.024	0.011	0.003
C(9)	0.022	0.068	0.045	-0.046	0.038	0.118	0.005	0.015
O(10)	0.114	0.026	0.070	0.087	0.199	0.046	0.026	0.006
C(11)	0.017	0.010	0.014	0.007	0.030	0.018	0.004	0.002
H(12)	0.035	0.016	0.026	0.019	0.062	0.028	0.008	0.004
H(13)	0.044	0.020	0.032	0.024	0.078	0.035	0.010	0.005
H(14)	0.039	0.039	0.039	0.001	0.069	0.068	0.009	0.009
H(15)	0.033	0.120	0.076	-0.087	0.058	0.210	0.008	0.027
H(16)	0.036	0.195	0.116	-0.159	0.063	0.341	0.008	0.045
H(17)	0.032	0.108	0.070	-0.077	0.055	0.189	0.007	0.025
H(18)	0.027	0.169	0.098	-0.142	0.047	0.296	0.006	0.039
H(19)	0.016	0.043	0.030	-0.026	0.029	0.075	0.004	0.010
H(20)	0.027	0.016	0.021	0.011	0.047	0.027	0.006	0.004
H(21)	0.021	0.020	0.021	0.001	0.037	0.035	0.005	0.005
H(22)	0.026	0.009	0.017	0.017	0.045	0.016	0.006	0.002

Tableau IV.10. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC3 (en utilisant l'analyse de population de Mulliken (MPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Atomes	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C(1)	-0.063	-0.040	-0.051	-0.023	-0.241	-0.153	-0.019	-0.012
C(2)	0.096	0.162	0.129	-0.066	0.369	0.624	0.029	0.049
C(3)	0.009	0.002	0.006	0.007	0.036	0.009	0.003	0.001
C(4)	0.043	-0.106	-0.032	0.149	0.163	-0.408	0.013	-0.032
C(5)	0.028	0.188	0.108	-0.161	0.107	0.724	0.008	0.057
C(6)	0.034	-0.057	-0.012	0.092	0.132	-0.221	0.010	-0.017
N(7)	0.096	-0.016	0.040	0.113	0.371	-0.062	0.029	-0.005
C(8)	0.057	0.028	0.042	0.029	0.218	0.108	0.017	0.009
C(9)	-0.013	0.010	-0.002	-0.022	-0.049	0.037	-0.004	0.003

O(10)	0.136	0.066	0.101	0.071	0.525	0.252	0.042	0.020
N(11)	0.072	0.093	0.083	-0.021	0.279	0.359	0.022	0.028
O(12)	0.057	0.217	0.137	-0.160	0.218	0.834	0.017	0.066
O(13)	0.056	0.214	0.135	-0.157	0.217	0.822	0.017	0.065
H(14)	0.043	0.040	0.042	0.002	0.165	0.156	0.013	0.012
H(15)	0.055	0.025	0.040	0.030	0.213	0.097	0.017	0.008
H(16)	0.056	0.026	0.041	0.030	0.215	0.101	0.017	0.008
H(17)	0.070	0.056	0.063	0.013	0.268	0.217	0.021	0.017
H(18)	0.050	0.019	0.034	0.031	0.191	0.073	0.015	0.006
H(19)	0.030	0.019	0.024	0.011	0.114	0.072	0.009	0.006
H(20)	0.044	0.027	0.035	0.017	0.170	0.103	0.013	0.008
H(21)	0.043	0.026	0.035	0.017	0.167	0.101	0.013	0.008

Tableau IV.11. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-), et mollesse locale (δ_k^+ , δ_k^-), de AC3 (en utilisant l'analyse de population Hirshfeld (HPA)) associées aux attaques nucléophiles et électrophiles, respectivement.

Atomes	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Δf	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
C(1)	0.070	0.062	0.066	0.007	0.268	0.239	0.021	0.019
C(2)	0.067	0.030	0.048	0.037	0.256	0.115	0.020	0.009
C(3)	0.035	0.047	0.041	-0.012	0.135	0.182	0.011	0.014
C(4)	0.095	0.006	0.051	0.089	0.367	0.025	0.029	0.002
C(5)	0.039	0.045	0.042	-0.006	0.150	0.173	0.012	0.014
C(6)	0.067	0.032	0.050	0.035	0.258	0.124	0.020	0.010
N(7)	0.084	0.006	0.045	0.078	0.322	0.023	0.026	0.002
C(8)	0.048	0.029	0.038	0.019	0.183	0.111	0.014	0.009
C(9)	0.021	0.012	0.017	0.009	0.082	0.046	0.007	0.004
O(10)	0.101	0.052	0.077	0.049	0.390	0.200	0.031	0.016
N(11)	0.014	0.126	0.070	-0.112	0.055	0.486	0.004	0.038
O(12)	0.061	0.192	0.126	-0.131	0.234	0.737	0.019	0.058
O(13)	0.061	0.190	0.126	-0.129	0.236	0.731	0.019	0.058
H(14)	0.030	0.021	0.025	0.009	0.114	0.079	0.009	0.006
H(15)	0.030	0.032	0.031	-0.002	0.116	0.124	0.009	0.010
H(16)	0.031	0.032	0.032	-0.001	0.120	0.123	0.010	0.010
H(17)	0.036	0.028	0.032	0.007	0.137	0.109	0.011	0.009
H(18)	0.036	0.013	0.025	0.022	0.138	0.051	0.011	0.004
H(19)	0.020	0.012	0.016	0.008	0.076	0.045	0.006	0.004
H(20)	0.028	0.017	0.022	0.011	0.107	0.065	0.008	0.005
H(21)	0.028	0.017	0.022	0.011	0.107	0.065	0.008	0.005

IV.6. Conclusion

La corrélation entre les descripteurs chimiques quantiques et l'efficacité inhibitrice de certains dérivés de l'acétanilide a été explorée en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'efficacité inhibitrice expérimentale est étroitement liée aux descripteurs quantiques de réactivité à savoir, l'affinité électronique (\mathbf{A}), le gap ($\Delta\mathbf{E}_{\text{gap}}$), au Moment dipolaire (μ), à la Dureté (η), à la Mollesse chimique (σ), à l'électrophilicité globale (ω), au pouvoir d'électro-donation (ω^-) et d'électro-acceptation (ω^+), à l'indice d'électrophilicité net ($\Delta\omega_{\pm}$) et à l'indice (Δn_{backd}) de back-donation électronique poules inhibiteurs.
- Il est bien établi que le para-acétanilide (AC3) possède un meilleur pouvoir inhibiteur de la corrosion du l'acier inoxydable 304L.
- Une bonne corrélation entre l'étude expérimentale et la simulation par la DFT a été trouvée.

Références

- [1] N.O. Obi-Egbedi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary-Khaiary, «Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid », J. Mol. Struct. **1002** (2011), pp. 86-96.
- [2] H. Allal, Y. Belhocine and E. Zouaoui, « Computational study of some thiophene derivatives as aluminum corrosion inhibitors », J. Mol. Liq, **265** (2018), pp. 668-678.
- [3] E. Kraka, D. Cremer, « Computer design of anticancer drugs », J. Am. Chem. Soc. **122** (2000), pp. 8245-8264.
- [4] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, « Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1M HCl: Experimental and computational study » Corros Sci, **94** (2015), pp. 21-37.
- [5] M. Bouayed, H. Rabaa, A. Srhiri, J.Y. Saillard, A. Ben Bachir, « Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium », Corros. Sci. **41**(1999), pp. 501-517.
- [6] M.A. Quraishi, R. Sardar, «Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles », Mater. Chem. Phys. **78** (2002), pp. 425-431.
- [7] E. Stupnišek-Lisac, S. Podbršček, T. Soric', «Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid », J. Appl. Electrochem, **24** (1994), pp. 779-784.

- [8] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, « Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives », *Corros. Sci.* **42** (2000), pp. 929-940.
- [9] Z. El Adnani; M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. E. Touhami, « DFT Study of 7- R-3methylquinoxalin-2 (1H) -ones (R = H; CH₃; Cl) as Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid », *Int J Electrochem Sci*, **7**(2012), pp. 6738-6751.
- [10] O. Mokhtari; I. Hamdani, A.. Chetouani; A. Lahrach; H. El Halouani; A. Aouniti; M. Berrabah, « Inhibition of Steel Corrosion in 1M HCl by Jatropha Curcas oil», *J Mater Environ Sci*, **5** (2014), pp. 310-319.
- [11] S. S. Shivakumar; K. N. Mohana, « Corrosion Behavior and Adsorption Thermodynamics of Some Schiff Bases on Mild Steel Corrosion in Industrial Water Medium », *Int J Corros*, **3** (2013), pp. 1-13.
- [12] EL Faydy et al, « Experimental and theoretical studies for steel XC38 corrosion inhibition in 1 M HCl by *N*-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-methyl)-*N*-phenylacetamide»; *J. Mater. Environ. Sci*, **7** (2016), pp. 1406-1416.
- [13] H.S.M. Al-sawaad, « Thermodynamic and quantum chemistry study for dimethylol-5-methyl hydantoin and its derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel N-80 in raw water (cooling water system) », *J. Mater. Environ. Sci*, **2** (2011), pp. 128-147.
- [14] El- Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, « Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor », *Corros. Sci, Kingdom of Saudi Arabia*, **50** (2008), pp. 3439-3445.
- [15] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Inter discip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2** (2012), pp. 73-78.
- [16] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wiley Inter discip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **8** (2018), p. 1327.
- [17] A.D. Becke, « Density functional thermo chemistry III. The role of exact exchange », *J. Chem. Phys.* **98** (1993), pp. 5648-5652.
- [18] F. Weigend, R. Ahlrichs, « Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005), pp. 3297-3305.
- [19] V. Barone, M. Cossi, « Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model », *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998), pp. 1995-2001.

- [20] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, « A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons », *J. Chem. Phys.*, **4** (1952), p. 722.
- [21] Amina. Mecedded, Farida. Harrath, « étude du pouvoir inhibiteur de la phénylalanine et de la tyrosine sur la corrosion acide d'un acier doux », *Memoire de Master*, Université de Khemis Miliana, Algérie (2016).
- [22] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, « A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons », *J. Chem. Phys.*, **20** (2004), pp.722-725.
- [23] B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, « Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium », *Corros Sci.*, **52** (2010), pp. 2793-2803.
- [24] A.C. Gaudio, A. Korolkovas, « Quantitative structure-activity relationships for 1,4-dihydropyridine calcium channel antagonists (nifedipine analogues): a quantum chemical/classical approach », *J. Pharm. Sci.*, **83** (1994), pp. 1110- 1115.
- [25] H. Eyring, M. Polanyi, « The energy of activation for bimolecular reactions involving hydrogen and the halogens, according to the quantum mechanics », *American Chemical Society, J. Chem. Phys.*, **12** (1931), pp. 279-311.
- [26] P. Udhayakala. « Density functional theory calculations on corrosion inhibitory action of five azlactones on mild steel », *J. Chem. Pharm. Res.*, **6** (2014), pp. 117-127.
- [27] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, « Adsorption and electrochemical studies on the synergistic interaction of alkyl benzimidazoles and ethylene thiourea pair on mild steel in hydrochloric acid, *J. Taiwan. Inst. Chemical*, **45** (2014), pp. 3021-3032.
- [28] W. Yang, R.G. Parr, « Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **82** (1985), pp. 6723-6726.
- [29] E.E. Ebenso, K.F. Khaled, S.K. Shukla, A.K. Singh, N.O. Eddy, M. Saracoglu, L.C. Murulana, F. Kandemirli, T. Arslan, I.B. Obot, « Quantum chemical investigations on quinoline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium », *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2012), pp. 5643-5676.
- [30] V. Sastri, J. Perumareddi, « Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors », *Corros Sci.*, **53** (1997), pp. 671- 678.
- [31] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, « Conceptual Density Functional Theory », *Chem. Rev.*, **103** (2003), pp. 1793-1874.

- [32] T. Vinod Kumar, J. Makangara, C. Laxmikanth, N. Surendra Babu, « Computational Studies for Inhibitory Action of 2-Mercapto-1-Methylimidazole Tautomers on Steel Using of Density Functional Theory Method (DFT) », *Inter J Comput Theor Chem*, **4** (2016), pp. 1-6.
- [33] P. Fuentealba, O. Reyes, « Atomic softness and the electric dipole polarizability, *Journal of Molecular Structure: Theochem*. **282** (1993), pp. 65-70.
- [34] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. EbnTouhami, «DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (RH; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid », *Corros Sci*, **68** (2013), pp. 223-230.
- [35] J.L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, « Electrodonating and Electroaccepting Powers », *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007), pp. 1966-1970.
- [36] P.K. Chattaraj, B. Maiti, U. Sarkar, Philicity: « A Unified Treatment of Chemical Reactivity and Selectivity », *J. Phys Chem A*. **107** (2003), pp. 4973-4975.
- [37] P.K. Chattaraj, A. Chakraborty, S. Giri, Net Electrophilicity, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009), pp.10068-10074.
- [38] B. Gómez, N.V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela, J.L. Gázquez, « Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles », *J. Phys. Chem. B* **110** (2006), pp. 8928-8934.
- [39] F. De Proft, J.M. Martin, P. Geerlings, « Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods », *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996), pp. 400-408.
- [40] B. E. Amitha Rani, Bharathi Bai J. Basu, « Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An OverviewInt », *J. Corros*, **1**(2012).
- [41] R.G. Pearson, « The HSAB principle—more quantitative aspects », *Inorg.Chim.Acta* **240** (1995), pp. 93-98.
- [42] R.S. Mulliken, « Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I », *J. Chem. Phys*, **23** (1955), pp. 1833-1840.
- [43] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, « Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem Rev*, **88** (1988), pp. 899-926.
- [44] R.S. Mulliken, « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories », *J Chem Phys*, **23** (1955), pp. 234-2346.

*Conclusion générale
et perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Ce travail est consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 304L par les inhibiteurs suivants: l'acétanilide (AC1), o-méthylacétanilide (AC2) et p-nitroacétanilide (AC3) en milieu d'acide chlorhydrique 1M par deux méthodes électrochimiques: la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans un premier temps nous avons mentionné que nos composés organiques utilisés présentent des sites réactifs qui peuvent interagir avec la surface des métaux. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Concernant l'étude pratique montré que :
 - ↪ Ces inhibiteurs est plus efficaces en milieu chlorhydrique, cela est dû probablement au fait que l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend de leurs concentrations et de la substitution sur le cycle aromatique ;
 - ↪ Les courbes de polarisation obtenues indiquent que l'addition des inhibiteurs testés au milieu corrosif provoque une diminution de la vitesse de corrosion ;
 - ↪ Tous les composés d'acétanilide étudiés présentaient de bonnes propriétés d'inhibition de la corrosion. de 304L dans la solution de HCl 1 M;
 - ↪ L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le p-nitroacétanilide (AC3) est l'inhibiteur le plus efficace. son efficacité inhibitrice atteint 96,31 % pour une concentration de 20 ppm ;
 - ↪ Les molécules inhibitrices testées peuvent être classées comme des inhibiteurs mixtes ;
 - ↪ Les diagrammes d'impédance ont montré qu' il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte ;
 - ↪ Les spectres d'impédance électrochimiques des inhibiteurs étudiés montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge croient avec l'augmentation de la concentration ;
 - ↪ Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, estimées par la spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode potentiodynamique sont en bon accord ;
 - ↪ L'adsorption d'AC1, d'AC2 et d'AC3 sur la surface de l'acier inoxydable suit l'isotherme de Langmuir ;

Conclusion générale et perspectives

- ↪ Les valeurs négatives des annonces ΔG° indiquent que l'adsorption des dérivés de l'acétanilide est un processus spontané et un mécanisme d'adsorption est typique du mécanisme de physisorption.
- La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a montré que :
 - ↪ L'efficacité inhibitrice expérimentale est étroitement liée aux descripteurs quantiques de réactivité ;
 - ↪ Une bonne corrélation entre l'étude expérimentale et la simulation par la DFT a été trouvée.

Comme perspective il serait intéressant d'étudier ce qui suit :

- ✓ L'effet de la température en absence et en présence des dérivées de l'acétanilide ;
- ✓ L'effet de synergie pour les inhibiteurs testés ;
- ✓ La caractérisation de la surface de l'acier inoxydable 304L en absence et en présence des inhibiteurs testés par le microscope à balayage électronique ;
- ✓ L'étude du pouvoir inhibiteur de ces produits dans d'autres milieux corrosifs.

الفولاذ المقاوم للصدأ مقاوم للتآكل بفضل طبقة الحماية التي تتشكل على سطحها. يعد إستقرار هذه الطبقة أحد العوامل المهمة التي تضمن حمايتها من التآكل في الوسائط العدوانية ، ولكن اعتمادًا على البيئة ، يمكن أن يتعرض الفولاذ المقاوم للصدأ للتدهور بسبب كسر أو عدم إستقرار هذه الطبقة بواسطة المركبات الكيميائية (الأحماض القوية). الغرض من هذا العمل هو دراسة سلوك الفولاذ المقاوم للصدأ 304L في محلول حمض الهيدروكلوريك (1M) الذي يحتوي على تراكيز مختلفة من ثلاثة مركبات أستينانيليد كمثبطات للتآكل ، وهي الأستينانيليد (AC1) ، أورثوميثيل أستينانيليد (AC2) و نيتروأستينانيليد (AC3). أجريت الدراسة بواسطة طريقة الجهد الديناميكي وطيف المعاوقة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج أن مركب AC3 هو أفضل مثبط وأن كفاءة التثبيط تتبع الترتيب: $AC1 < AC2 < AC3$. تزداد الفعالية المثبطة للمثبطات الثلاثة بزيادة التركيز. أشارت منحنيات استقطاب الجهد الديناميكي إلى أن المثبطات تعمل كمثبطات من النوع المختلط. امتزاز المثبطات على سطح الفولاذ المقاوم للصدأ يتم وفق إيزوتارم إمتزاز لونغمير. إدمصاص جزيئات المثبطات على سطح المعدن يتم وفق إمتزاز فيزيائي. دراسة التفاعل الكيميائي عن طريق نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) تبين وجود علاقة بين الدراسة النظرية والعملية. جميع التقنيات المستخدمة في هذه الدراسة تظهر نفس الترتيب لفعالية تثبيط.

الكلمات المفتاحية : الفولاذ المقاوم للصدأ 304L ، مشتقات الأستينانيليد ، الوسائط الحمضية ، إستقطاب الجهد الديناميكي ، الممانعة الكهروكيميائية، نظرية الكثافة الوظيفية.

Résumé

Les aciers inoxydables résistent à la corrosion grâce à la couche passive qui se forme à leurs surfaces. La stabilité de ce couche est un des importants facteurs qui assurent leur protection contre la corrosion dans les milieux agressifs, mais selon l'environnement, l'acier inoxydable peut subir des dégradations par cause de rupture ou de l'instabilité du la couche formée par des composés chimiques (acides forts). Le but de ce travail est d'étudier le comportement de l'acier inoxydable 304L dans la solution d'acide chlorhydrique HCl 1M contenant différentes concentrations de trois composés d'acétanilide comme des inhibiteurs de corrosion, à savoir l'acétanilide (AC1), o-méthylacétanilide (AC2) et p-nitroacétanilide (AC3). L'étude a été réalisée par la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent que le composé AC3 est le meilleur inhibiteur et que le l'efficacité d'inhibition suit l'ordre: $AC3 > AC2 > AC1$. L'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la concentration. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont indiqués que les inhibiteurs agissaient comme des inhibiteurs de type mixte. L'adsorption d'inhibiteurs sur la surface en acier inoxydable obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et présente un mécanisme de physisorption. L'étude de la réactivité chimique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montre une corrélation entre l'étude théorique et pratique. Toutes les techniques utilisées dans cette étude montrent le même ordre d'efficacité d'inhibition.

Mots clés : Acier inoxydable 304L, Dérivés d'acétanilide, Milieux acides, Potentiodynamique polarisation, SIE, DFT.

Abstract

Stainless steels are resistant to corrosion thanks to the passive layer that forms on their surfaces. The stability of the passive layer is one of the important factors that ensure their protection against corrosion in aggressive media, but depending on the environment, stainless steel can suffer degradation due to breakage or instability of this layer by chemical compounds (strong acids). The purpose of this work is to study the behavior of 304L stainless steel in 1M hydrochloric acid HCl solution containing different concentrations of three acetanilide compounds as corrosion inhibitors, namely acetanilide (AC1), o-methylacetanilide (AC2) and p-nitroacetanilide (AC3). The study was carried out by the potentiodynamic method and the electrochemical impedance spectroscopy. The results show that the AC3 compound is the best inhibitor and that the inhibition efficiency follows the order: $AC3 > AC2 > AC1$. The inhibitory efficacy of the three inhibitors increases with increasing concentration. Potentiodynamic polarization curves indicated that the inhibitors act as mixed type inhibitors. The adsorption of inhibitors on the stainless steel surface obeys the Langmuir adsorption isotherm and has a physisorption mechanism. The study of chemical reactivity by density functional theory (DFT) shows a correlation between theoretical and practical study. All the techniques used in this study show the same order of inhibition efficacy.

Key words: 304L stainless steel, Acetanilide derivatives, Acidic media, Potentiodynamic polarization, EIS, DFT.