

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : **Electrochimie-Corrosion**

Présenté par :

BOUCHOUKH Hamza

MOUHOUB Anes

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier mi-dur en milieu acide par une nouvelle base de Schiff

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le jury :

Dr. N. HAMMOUDA	MCA	Univ. de Skikda	Président
Dr. H. FERKOUS	MCA	Univ. de Skikda	Rapporteur
Dr. D.BERDJANE	MRA	URMMA. Annaba	Co-Rapporteur
Prof. K. BELMOKRE	Prof	Univ. de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail au symbole d'affection et d'amour « ma mère » que Dieu
la protège.*

*A toi mon père, l'homme que j'aime et je le respecte .Il le plus cher au monde. que
Dieu ait son âme*

A mon frère : Mohammed .

A mes sœurs : Monia, Meriem, Sana, Abla, Chahra et Amina .

A toute ma famille.

A toutes mes amies et mes collègues de travail

A mon binôme de ce travail Anes

A mon encadreur : Dr Ferqus Hanna qui nous aide beaucoup

*A mes proches collègues : Abderraouf, Mamine, Zinou, Abdelhalim et
Assia*

**A TOUTE MA PROMOTION D'ELECTROCHIMIE ET CORROSION DE L'ANNEE
2021/2022.**

A tous ceux que j'aime

Et à tous ceux qui m'aiment

HAMZA

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail au symbole d'affection et d'amour « ma mère » que Dieu
la protège.*

A toi mon père, l'homme que j'aime et je le respecte .Il le plus cher au monde.

A mes frères : Nidal et Khairreddine.

A ma sœur : Mouna .

A ma femme : Mounia

A toute ma famille.

A toutes mes amies et mes collègues de travail

A mon binôme de ce travail : Hamza

A mon encadreur : Dr Ferkous Hanna qui nous aide beaucoup

*A mes proches collègues : Abderraouf, Mamine, Zinou, Abdelhalim et
Assia*

A mon cher ami ABDELHAKIM

*A TOUTE MA PROMOTION D'ELECTROCHIMIE ET CORROSION DE L'ANNEE
2021/2022.*

A tous ceux que j'aime

Et à tous ceux qui m'aiment

Anes

REMERCIEMENTS

Premièrement, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

Le grand merci à mon encadreur Dr. **HANA FERKOUS** pour sa gentillesse et sa grande générosité envers moi durant toute la période de la réalisation de mon mémoire, pour ses nombreux conseils ainsi que pour son soutien moral qui m'a permis d'arriver à ces résultats.

Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait confiance tout au long de ce travail

(Que dieu vous protège in**ch**ALLAH)

Mes remerciements vont également à Monsieur **BERDJANE Djamel** et Madame **BOULECHFAR Cherifa** pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, pour tout le savoir qu'ils ont pu me transmettre, et n'ont pas cessés de me donner ses conseils et remarques.

Je remercie Meme **HAMMOUDA** pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier Prof **BELMOKER** d'avoir accepté d'être l'examineur de ce modeste travail.

Je tiens à remercier vivement madame **BENACHOUR**, madame **DELIMI** et Monsieur **BOUHALI** pour toutes ces conseils, et à toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement les ingénieurs de laboratoire : Mes dames (s) ; Noura, **Khawla**, et **Samira**. Ainsi les ingénieurs de laboratoire de l'université d'Annaba

Je remercie tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du Filière de Chimie qui ont attribué à ma formation.

à travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin je tiens à exprimer mes reconnaissances à tous mes amis et collègues de Science de la matière.



TABLE DE MATIERE

TABLE DE MATIERE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur la corrosion..... 3

I.1.1. Facteurs qui affectent la vitesse de corrosion 3

I.1.2. types de corrosion 4

I.1.2.1. Corrosion chimique..... 4

I.1.2.2. Corrosion électrochimique 4

I.1.2.3. Corrosion bactérienne 5

I.1.3. Les formes de la corrosion 5

I.1.3.1. Corrosion uniforme (généralisée) 4

I.1.3.2. Corrosion localisée..... 5

I.1.3.2.1. corrosion caverneuse..... 6

I.1.3.2.2. Corrosion par piqures 6

I.1.3.2.3. Corrosion inter granulaire 7

I.1.3.2.4. Corrosion sélective..... 7

I.1.3.2.5. Corrosion par érosion..... 8

I.1.3.2.6. La corrosion galvanique 8

I.1.3.2.7. Corrosion sous contrainte 9

I.1.4. Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 9

TABLE DE MATIERE

I.1.5. Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique	9
I.1.6. Types de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique	10
I.1.7. Aspect thermodynamique de la corrosion.....	10
I.1.7.1. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)	10
I.1.7.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamiques	12
Partie 2 : Les inhibiteurs de corrosion	13
I.2.1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion	13
I.2.1.1. Conditions d'utilisations	14
I.2.1.2. Fonctions essentielles.....	14
I.2.1.3. Utilisations industrielles courantes	15
I.2.2.1. Classement des inhibiteurs selon la nature	16
Les inhibiteurs organiques	16
Les inhibiteurs minéraux.....	16
Les inhibiteurs verts	17
I.2.2.2. Classement des inhibiteurs selon le mécanisme d'action	17
a) Les inhibiteurs anodiques.....	17
b) Les inhibiteurs cathodiques	18
c) Les inhibiteurs mixtes	19
I.2.2.3. Classement des inhibiteurs selon le domaine d'application.....	20
I.2.3. Mécanismes d'action interfaciale	21
I.2.3.1. Adsorption physique	21
I.2.3.2. Chimisorption	22

TABLE DE MATIERE

I.2.3.3. Relation entre l'efficacité inhibitrice et l'adsorption	24
I.2.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	24
I.2.4.1. Isotherme de Langmuir	24
I.2.4.2. Isotherme de Temkin	25
I.2.4.4. Isotherme de Frumkin	26
I.2.5. Energie d'adsorption	29
I.2.6. Effet de température sur l'inhibition de la corrosion	29
I.2.7. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	31
I.2.8. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	31
Composés organiques azotés	32
Composés organiques soufrés	33
Composés organiques oxygénés	33
Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	34
I.2.9. Estimation de l'efficacité d'un inhibiteur	46

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	48
II.1.1. Méthodes gravimétriques	48
II.1.2. Méthode électrochimique	49
II.1.2.1. Mesure du potentiel de corrosion	49
A) Potentiel à circuit ouvert	50
B) Méthodes stationnaires (courbes de polarisation)	50
C) Description des réactions agissant dans l'électrolyte :	52
II.1.2.2. Droites de Tafel	53

TABLE DE MATIERE

II.1.2.3. L'équation de BUTLER-VOLMER	54
II.1.2.4. Méthodes transitoires: La spectroscopie d'impédance électrochimique	56
II.1.2.4.1. Définition de l'impédance électrochimique	58
II.1.2.4.2. Circuits équivalents	60
a. Circuit équivalent de Randles	61
b. Réaction faradique (transfert de charges pur)	62
c. La diffusion	63
d. Adsorption à l'électrode	64
II.2. Techniques d'Analyse de Surface	64
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	64
II.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB	65
II.2.3. Microscopie optique (MO)	65
II.2.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)	66
II.2.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)	66
II.2.6. Profilomètre	61

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Partie 1. Matériau utilisé	68
III.1.1. Le métal utilisé	68
III.1.1.1. Composition chimique de l'acier utilisé	68
III.1.1.2. Essais de traction et dureté	68
III.1.1.3. Observation métallographique	68
III.1.1.4. Préparation des surfaces	69
III.1.2. Inhibiteur utilisé	70
III.1.2.1. Nom scientifique de la base Schiff (Inhibiteurs testés)	70
III.1.2.2. Structure moléculaire	70
III.1.2.3. Synthèse	70
III.1.2.4. Réaction de la synthèse :	70
III.1.2.5. Etude Spectrale	71

TABLE DE MATIERE

III.1.2.5.1. Spectre infra rouge	71
III.1.2.5.2. Spectre RMN 1H	72
III.1.2.5.3. Spectre DRX.	73
III.1.2.6. Préparation des solutions	74
Partie 2: Effet de la concentration sur l'influence de DHATSC sur la corrosion de l'acier	75
III.2.1. Etude gravimétrique	75
III.2.2. Les mesures électrochimiques.....	77
III.2.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)	77
III.2.2.2. Les courbes de polarisations	78
III.2.2.3. Les impédances électrochimiques.....	82
Partie 3: Caractérisation du surface de l'acier.....	87
III.3.1. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)	87
III.3.1.1. Analyse de la surface de l'acier par le MEB en milieu HCl	87
III.3.1.2. Interprétation des spectres EDX.....	88
III.3.2. Diffraction des rayons X	91
III.3.3. Profilomètre.....	92
III.3.4. Etude DFT	94
III.3.4.1. Optimisation de la géométrie	94
III.3.4.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières.	95
III.3.4.3. Réactivité chimique.....	96
III.3.4.3.1. Paramètre de réactivité globale	96
III.3.4.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)	99
III.3.5. Simulations de Monte Carlo	99
CONCLUSION	102

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	page
Tableau I.1 : facteurs influençant la corrosion	3
Tableau I.2 : Synthèse bibliographique sur les isothermes d'adsorption.	28
Tableau I.3. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.	35
Tableau III.4 : Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier	68
Tableau III.2. Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé)	68
Tableau III.3 : Données analytique des ligands	71
Tableau III.3. Données spectrales du spectre (IR) pour l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)	71
Tableau III.5. Données spectrales du spectre (RMN ¹ H) pour l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)	72
Tableau III.6 : Paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids après un différent temps d'immersion à la température ambiante	75
Tableau III.7. Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentrations	80
Tableau III.8. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur	84
Tableau III.9. Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier XC 38 en milieu 1M HCl en absence et en présence de l'acide DHATSC	91
Tableau III.10. Paramètres calculés de la molécule étudiée obtenus par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p) dans le vide et DMSO.	95
Tableau III.11 : Equations des paramètres de réactivité globale	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.12 : Valeurs calculées de descripteurs de réactivité de la molécule étudiée par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p).	96
Tableau III.13: Paramètre de réactivité locale de la molécule étudiée	98
Tableau 14 : Les distributions de densité d'électrons HOMO et LUMO de l'inhibiteur étudié.	100
Tableau 15. Sorties MCS et descripteurs pour la configuration d'adsorption la plus basse pour le système Fe/inhibiteur(1)/eau(50)/HCl(x) (Toutes les valeurs en Kcal/mol)	100

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure I.1. Représentation Schématique de la corrosion électrochimique.	4
Figure I.2. La corrosion bactérienne	5
Figure I.3. La corrosion uniforme	5
Figure I.4. La corrosion localisée	6
Figure I.5. La corrosion caverneuse	6
Figure I.6. La corrosion par piqures	7
Figure I.7. La corrosion inter granulaire	7
Figure I.8. La corrosion sélective	7
Figure I.9. La corrosion par érosion	8
Figure I.10. La corrosion galvanique	8
Figure I.11. La corrosion sous contrainte	9
Figure I.12. Diagramme potentiel – pH simplifié du fer	12
Figure I.13. Classification des inhibiteurs de corrosion	15
Figure I.14. Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	18
Figure I.15. Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	18
Figure I.16 inhibiteur formant une couche tridimensionnelle	19
Figure I.17. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	21
Figure I.18. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	34
Figure I.19. Structure chimique du 2-(2-méthoxy benzylidène) hydrazine carbothioamide (MBHCA)	36

LISTE DES FIGURES

Figure I.20. Structure moléculaire du FSC..	36
Figure I.21. Structures moléculaires de HM1-HM3.	37
Figure I.22. Structure moléculaire du Diethyl (4-methylphenyl) -N-(phenyl)aminomethylphosphonate (AP).	38
Figure I.23. Structure moléculaire de la 1,3-diphénylprop-2-en-1-one oxime (CO) et de la 4-nitrophényl-1-phénylprop-2-en-1-one.	39
Figure I.24. Structure moléculaire de la 3-(2-méthoxyphényl)-isoxazole-carvone (MIC)	40
Figure I.25. Structure moléculaire de la mono- et de la bis-isoxazoline respectivement	41
Figure I.26. Structure moléculaire du (TBAc) et du (TNAc).	42
Figure I.27. Structure moléculaire de (EMOqA)	43
Figure I.28. Structure moléculaire de P1 et P2	43
Figure I.29. Structure moléculaire de la base de Mannich.	44
Figure I.30. Structure moléculaire des dérivés d'hydroxy acétophénone.	45
Fig.II.1: Analogie électrique du double couche	52
Figure II.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Polarisation Linéaire	53
Figure II.3. Circuit équivalent de Randles	61
Figure.II.4: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.	63
Figure II.5: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.	63
Figure. II.6: Diagramme d'impédance en présence d'effets d'adsorption	64
Figure III.1: Micrographies optiques de l'acier XC38 avec grossissement 200X	69
Figure III.2. Structure moléculaire de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)	70
Figure III.3. Réaction chimique de la formation de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)	70
Figure III.4. Spectre Infra Rouge de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone	72

LISTE DES FIGURES

(DHATSC)	
Figure III.5. Spectre RMN ¹ H de l'acide déhydroacétiquethiosemicarbazone (DHATSC)	73
Figure III.6. Spectre DRX de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)	73
Figure III.7 : L'évolution de la perte de masse en fonction du temps	75
Figure III.8 : l'évolution de la vitesse et l'efficacité de l'inhibition de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.	75
Figure III.9. L'évolution du potentiel de corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M.	78
Figure III.10. Courbes de polarisation de l'acier dans l'HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.	79
Figure III.11. L'évolution de la résistance de polarisation, la densité du courant i_p en fonction de la concentration.	82
Figure III.12. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.	83
Figure III.13. Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte	84
Figure III.14. L'évolution de la résistance en fonction de la concentration de l'inhibiteur	85
Figure. III. 15 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de DHATSC dans la solution HCl 1M pour les trois techniques	86
Figure III.16. (a). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB avant immersion	87
Figure III.16. (b). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h d'immersion	87
Figure III.16. (c). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h d'immersion en présence 200ppm de l'inhibiteur	87
Figure III.17 (a) : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (a) l'acier	89

LISTE DES FIGURES

avant immersion	
Figure III.17 (b) : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (b) l'acier après 72h d'immersion dans l'HCl	89
Figure III.17 (c) : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C (c) l'acier après 72h immersion en présence 200ppm d'inhibiteur DHATSC.	90
Figure III.18. Diagrammes DRX de l'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl à 1M en absence et présence de 200 ppm d'inhibiteur	91
Figure III.19 (a) : Profilomètre de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C avant l'immersion	92
Figure III.19 (b) : Profilomètre de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h immersion	92
Figure III.19 (c) : Profilomètre de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h immersion en présence 200ppm d'inhibiteur DHATSC	93
Figure III.20 : Structure de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone	94
Figure III.21 : Structure optimisée de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone (DHATSC) obtenue par B3LYP / 6-31G (d,p) dans le DMSO.	94
Figure III.22. Les orbitales HOMO, LUMO et leur gap d'énergie (ΔE_{gap}) de la molécule étudiée obtenues par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p)	95
Figure III.23: Potentiel électrostatique moléculaire des densités totales de la molécule étudiée.	99
Figure III.22. Adsorption de la molécule d'inhibiteur sur une surface ferreuse dans une solution eau-HCl	101

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Iso :	Organisation internationale de normalisation
E :	Potentiel
I :	Densité du courant
E_{corr} :	Potentiel de corrosion
I_{corr} :	Courant de corrosion
SIE :	Spectroscopie d'impédance électrochimique
R_p :	Résistance de polarisation
R_s :	Résistance de solution
R_t :	Résistance de transfert de charge
CPE :	Élément à phase constant
η :	Surtension
E% :	Efficacité
W :	Vitesse de corrosion
Δm :	Perte de masse
K :	Constant d'équilibre d'adsorption/désorption
ΔG° :	Energie libre standard d'adsorption
β_a :	La pente de Tafel anodique
β_c :	La pente de Tafel cathodique
Θ	Taux de recouvrement
C_a :	Capacité de la double couche
TC :	Transfert de charge
L :	Inductance
ppm :	Partie par million
E_a :	Energie d'activation
NACE :	National Association of Corrosion Engineers
S :	Surface.

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

CPE: élément à phase constante.

C: Carbone.

Fe: fer.

H₂O: molécule d'eau.

pH: potentiel d'hydrogène.

O₂: oxygène.

H: hydrogène.

Fe (OH) ₂: hydroxyde ferreux.

Kg: kilogramme.

μ: micro.

Ω: Ohm.

cm: centimètre.

g: gramme

l: litre.

E: potentiel.

ΔE: Différence de potentiel.

ΔI: Différence de courant.

I_{corr} : Densité de courant de dissolution.

Ag /AgCl: électrode de référence Argent /chlorure d'argent.

E_{corr} : potentiel de dissolution.

V : Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

V : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

W_{corr} : Mesure de la corrosion en absence de l'inhibiteur (perte de masse).

W_{inh} : Mesure de la corrosion en présence de l'inhibiteur (perte de masse).

V: Volt.

A: Ampère.

Log: logarithme décimal.

mV: millivolt.

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

V_{corr}: vitesse de corrosion.

t: temps.

F: constante de Faraday.

n: valence

T: température.

°C: Degré Celsius.

MEB : microscopies électronique à balayage

MO : microscopie optique

DRX : diffraction des rayons X

IR : Infrarouge

DFT : Densité des fonctions théoriques

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'acier et ces alliages sont les métaux les plus utilisés dans divers domaines de la vie quotidienne des gens dans le monde. En raison de ses excellentes propriétés physiques et mécaniques, [1,2]; il est largement employé dans diverses industries telles que la production et le raffinage du pétrole, les centrales électriques, les processus pétrochimiques et les structures de génie civil. Cette utilisation extensive est principalement liée à sa disponibilité, son prix réduit et sa grande résistance.[3]

La rouille, les écailles et les dépôts calcaires sur les surfaces en acier au carbone sont éliminés à l'aide de solutions acides telles que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Cependant, en raison de leur nature agressive, les solutions acides attaquent les surfaces en acier au carbone soi-disant nettoyées et amorcent la corrosion métallique.

La corrosion est un processus dans lequel la structure des métaux se détériore en raison d'interactions chimiques hétérogènes dans des environnements particuliers.[4] Comme les métaux ont tendance à revenir à leur état fondamental pendant le processus de corrosion, il s'agit d'un problème récurrent et difficile à résoudre.[1]

Par conséquent, de nombreuses méthodes ont été mises en œuvre pour aider à éviter la détérioration des matériaux métalliques induite par l'acide. L'un des moyens pratiques de réduire la corrosion des objets métalliques consiste à utiliser des molécules organiques comme inhibiteurs de corrosion.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif). Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette mémoire rentrent dans cette dernière catégorie.

La mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. [5,6]

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tarte non

uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

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). [7–10].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion de nouveau (bases de Schiff) de type organique **déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)** sur la corrosion de l'acier X38 en milieu d'acide chlorhydrique (1M) à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires et par la méthode de perte de masse (la gravimétrie). Les résultats expérimentaux ont été associés à des méthodes théoriques pour examiner la morphologie de la structure de l'acier dans les différents cas étudiés tels que : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie optique (MO), en plus du reste des caractérisations complémentaires (IR, DRX, UV, PM, EDX), afin d'identifier les produits précipités en surface et la nature du film adsorbé.

Cette mémoire comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons *une synthèse bibliographique qui contient deux parties* :

- Dans la première partie nous exposerons des généralités sur la corrosion et ces aspects thermodynamiques et électrochimiques ;
- *Dans la deuxième partie*, nous le consacrerons pour les inhibiteurs et leurs utilisations ;

Dans le deuxième chapitre, les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Dans le troisième chapitre, nous illustrerons les différents résultats avec discussion des différents paramètres étudiés.

En finalité, nous terminerons avec une **conclusion**, suivie par des perspectives et des recommandations dans le contexte d'étude

- [1] Abd El-Lateef HM, Abo-Riya MA, Tantawy AH. Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes. *Corrosion Science* 2016;108:94–110. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.004>.
- [2] Li X, Deng S. Inhibition effect of *Dendrocalamus brandisii* leaves extract on aluminum in HCl, H₃PO₄ solutions. *Corrosion Science* 2012;65:299–308. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.033>.
- [3] Prajila M, Ammal PR, Joseph A. Comparative studies on the corrosion inhibition characteristics of three different triazine based Schiff's bases, HMMT, DHMMT and MHMMT, for mild steel exposed in sulfuric acid. *Egyptian Journal of Petroleum* 2018;27:467–75. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.011>.
- [4] Sun W, Nestic S. A mechanistic model of H₂S corrosion of mild steel, *Corrosion* 2007, paper n°655 (2007) Kittel et al., Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 1: Characterisation of H₂S reduction on a 316L rotating disc electrode, *Corros. Sci* n.d.:10–1016.
- [5] Kahlouche A, Ferkous H, Delimi A, Djellali S, Yadav KK, Fallatah AM, et al. Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1 M sulfuric acid. *Journal of Molecular Liquids* 2022;347:118397. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118397>.
- [6] Aslam R, Mobin M, Aslam J, Lgaz H, Chung I-M, Zehra S. Synergistic inhibition behavior between rhodamine blue and cationic gemini surfactant on mild steel corrosion in 1 M HCl medium. *Journal of Molecular Structure* 2021;1228:129751. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129751>.
- [7] 10. International Congress on Metallic Corrosion : Proceedings of the 10th International Conference on Metallic Corrosion, Madras, November 1987. (eBook, 1991) [WorldCat.org] n.d. <https://www.worldcat.org/title/10-international-congress-on-metallic-corrosion-proceedings-of-the-10th-international-conference-on-metallic-corrosion-madras-november-1987/oclc/769460713> (accessed June 25, 2022).
- [8] Obot IB, Obi-Egbedi NO. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science* 2010;52:198–204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002>.
- [9] Sadeghi Meresht E, Shahrabi Farahani T, Neshati J. 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution. *Corrosion Science* 2012;54:36–44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.052>.
-

- [10] Machnikova E, Whitmire KH, Hackerman N. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives. *Electrochimica Acta* 2008;53:6024–32.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.021>.
-

CHAPITRE I :
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur la corrosion

D'après NACE International (National Association of Corrosion Engineers) [1] définit la corrosion comme “ *the deterioration of a material, usually a metal that results from a reaction with its environment* ”.

Donc, elle peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

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.

1.1.1. Facteurs qui affectent la vitesse de corrosion

On peut regrouper les facteurs de la corrosion en plusieurs classes selon l'action de milieu la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant (tab.I.1):

Tableau I.1 : Facteurs influençant la corrosion [2]

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

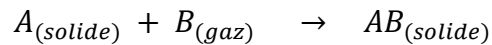
La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif est susceptible d'être activée par deux paramètres : la température et le pH, qui ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production) [2].

I.1.2. types de corrosion

I.1.2.1. Corrosion chimique

Est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées.

La réaction qui se produit est de la forme :



I.1.2.2. Corrosion électrochimique

Est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus (fig.I.1). Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions, les courants ioniques mis en jeu donnent au phénomène de la corrosion un aspect particulier.

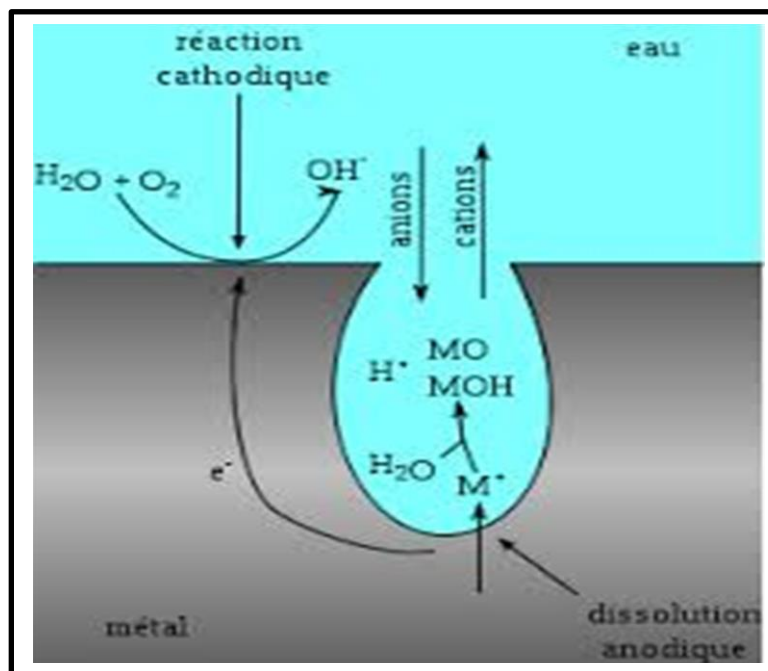


Figure I.1. Représentation Schématique de la corrosion électrochimique.

1.1.2.3. Corrosion bactérienne

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz (fig.I.2).



Figure I.2. La corrosion bactérienne.

1.1.3. Les formes de la corrosion

1.1.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins (fig.I.3).



Figure I.3. La corrosion uniforme.

1.1.3.2. Corrosion localisée

Elle représente 95% des formes d'attaque, c'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'applications.

La corrosion localisée englobe plusieurs classes suivant en commence par les modes qui touche surtout notre acier au carbone (fig.I.4).



Figure I.4. La corrosion localisée.

1.1.3.2.1. corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique, créant ainsi une pile électrochimique (fig.I.5). On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [3].

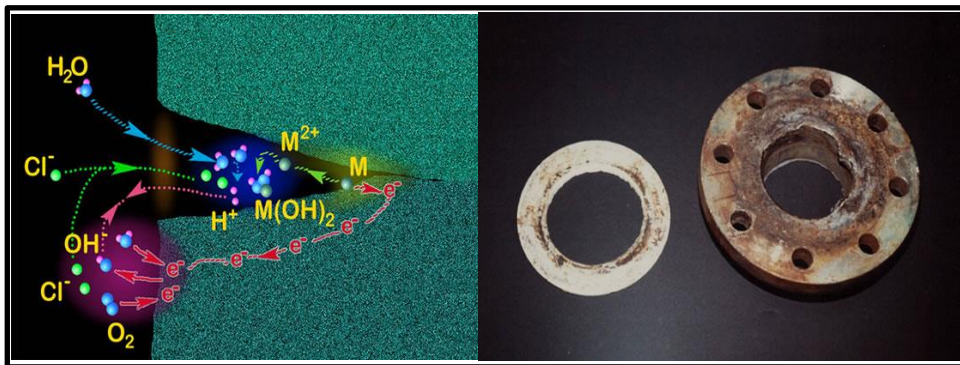


Figure I.5. La corrosion caverneuse.

1.1.3.2.2. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse (fig.I.6). L'attaque se limite des trous de très petit diamètre, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte en poids appréciable de l'ensemble de la structure apparaisse.

Le processus de corrosion par piqûre est constitué de deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

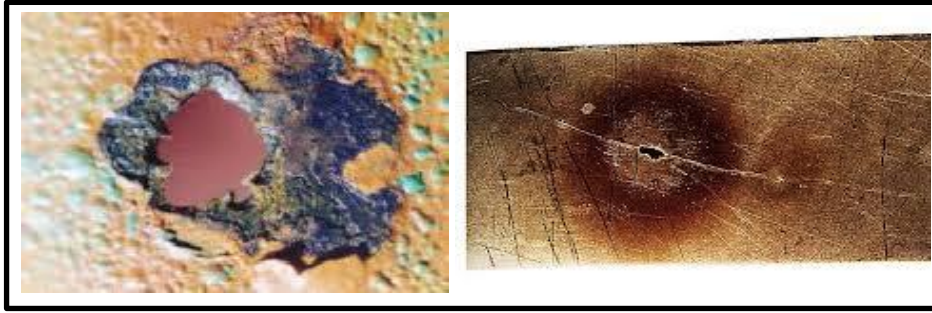


Figure I.6. La corrosion par piques.

1.1.3.2.3. Corrosion inter granulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains (fig.I.7). Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique [4].



Figure I.7. La corrosion inter granulaire.

1.1.3.2.4. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement (fig.I.8). Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [5].

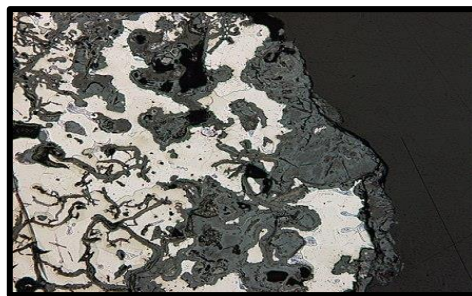


Figure I.8. La corrosion sélective.

I.1.3.2.5. Corrosion par érosion

Les composants du circuit eau-vapeur peuvent être affectés de corrosion érosion (corrosion accélérée par l'écoulement dans la terminologie internationale (fig.I.9). Ce type de dégradation consiste en une solubilisation de la couche d'oxyde et du métal lui-même au cours du temps [3].

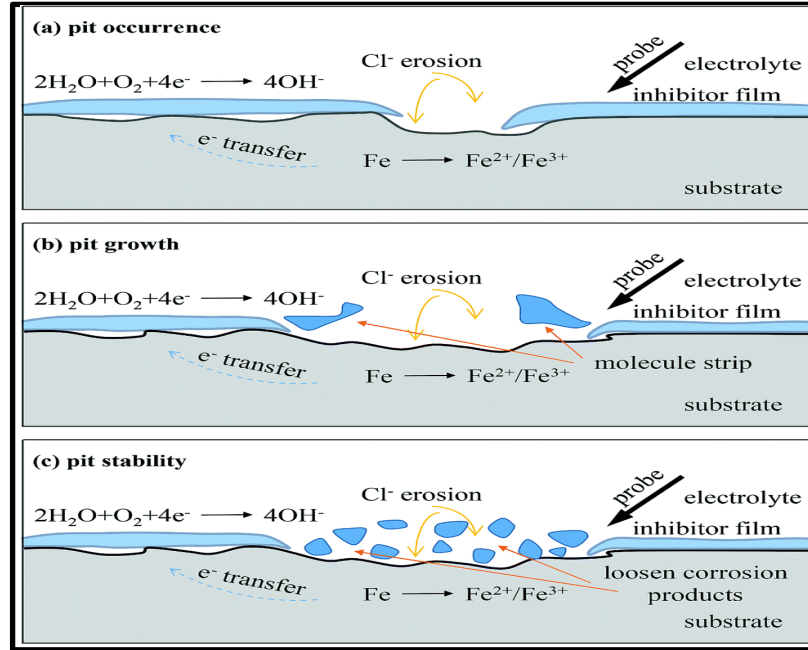


Figure I.9. La corrosion par érosion.

I.1.3.2.6. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique est le résultat d'une réaction électrochimique provoquée par le contact de deux métaux de nature différente en présence d'un électrolyte (fig.I.10). La force de la réaction dépend de plusieurs facteurs, dont la conductivité de l'électrolyte et la différence de potentiel entre les métaux en présence ; le métal le moins résistant joue le rôle d'une anode alors que le plus résistant constitue la cathode.



Figure I.10. La corrosion galvanique.

1.1.3.2.7. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses (fig.I.11).

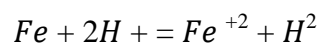
Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier.



Figure I.11. La corrosion sous contrainte.

1.1.4. Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique

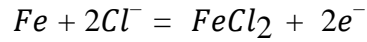
L'acier au carbone est largement utilisé, son application touche un vaste secteur industriel, son inconvénient majeur est sa vulnérabilité à la corrosion, surtout lorsqu'il est en contact avec un milieu agressif tel que l'acide chlorhydrique. Dans un tel milieu, le métal subit une attaque immédiate avec formation d'ions ferreux (dissolution anodique) et évolution du gaz d'hydrogène (réduction cathodique). Autrement dit, la corrosion de l'acier au carbone est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant (H^+), comme le montre la réaction globale suivante :



1.1.5. Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu

compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction[3]. Généralement, en milieu acide chlorhydrique, les anions Cl^- peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit :

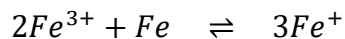


FeCl_2 est un produit instable, il sera oxydé en FeOOH , et Cl^- se libère à nouveau, pour redémarrer un nouveau cycle[6].

Le FeOOH peut se transformer en Fe_2O_3 (hématite), en présence d'oxygène et en Fe_3O_4 (magnétite) si l'oxygène est insuffisant. En général, en milieu acide, l'acier subit une corrosion généralisée induite par les protons solvates H^+ et il se forme une couche de produit de corrosion composée principalement de Fe_2O_3 [7].

1.1.6. Types de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique

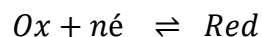
En plus de la corrosion généralisée, qu'est la forme la plus commune pour les aciers au carbone en milieu acide, la corrosion localisée peut avoir lieu en présence d'oxydants métalliques comme F^{+3} . L'effet est plus mauvais avec l'acide chlorhydrique (présence des ions Cl^-). La corrosion a lieu lorsque les oxydes de fer précipités sur la surface s'exposent à une aération pendant la procédure de nettoyage à l'acide, ce qui produit des ions ferriques qui corrodent l'acier au carbone selon l'équation suivante :



1.1.7. Aspect thermodynamique de la corrosion

1.1.7.1. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)

Considérons maintenant un système dans lequel une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équilibre suivant :



Le potentiel d'équilibre d'une électrode E_{eq} est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Red]} \quad (I.1)$$

C'est l'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre.

Avec :

E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V) ;

E° : potentiel standard associé en (V) ;

R : constante des gaz parfait (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T : température absolue (K) ;

F : constante de faraday (96500 C. mol⁻¹) ;

n : la valence (nombre d'électrons échangés) ;

[ox] et **[Red]** : activités chimique des espèces oxydante et réductrice.

1.1.7.2. Diagrammes d'équilibre thermodynamiques

De nombreuses espèces sont susceptibles de participer à des réactions avec le métal. En effet, le métal peut exister en solutions sous des valences différentes. Pour étudier les équilibres de ces réactions, on trace un diagramme appelé diagramme de **Pourbaix**. Les droites **E=f (pH)**, calculé de l'équation de Nernst, correspondant aux équilibres qui définissent ainsi le domaine de stabilité des différentes espèces dans le solvant considéré [8].

Pourbaix [1]a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système tel que l'eau à 25 °C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Les digrammes potentiels pH permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques. Ils apportent donc un élément de compréhension des mécanismes de la corrosion.

Selon la figure I.12 qui représente le diagramme potentiel-pH simplifié du fer, on distingue trois principaux domaines :

- Domaine d'immunité où le métal est stable et où toute possibilité de corrosion est écartée ;
- Domaine de passivation où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion stable susceptible de jouer un rôle protecteur ;
- Domaine de corrosion acide ou basique où ce sont les ions métalliques ou complexes qui sont stables.

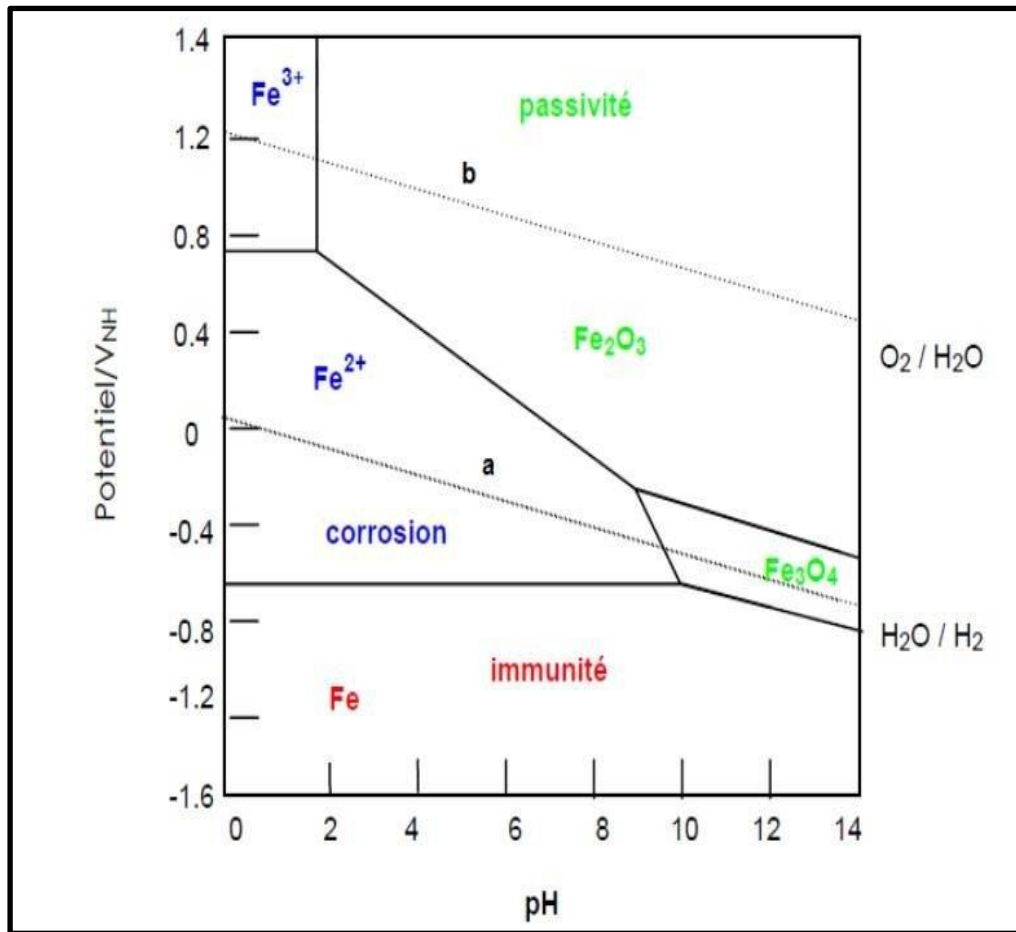


Figure I.12. Diagramme potentiel – pH simplifié du fer.

Partie 2 : Les inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

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. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. 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 contrario, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. 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. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) [1] est la suivante : «*An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents there action of the metal with the environment* » (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) [9].

Un inhibiteur de corrosion est reconnu s'il est stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration et compatible avec les normes de non-toxicité, il doit essentiellement abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter ses caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique [10].

1.2.1.1. Conditions d'utilisations

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection:

-Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [11].

-Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

1.2.1.2. Fonctions essentielles

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

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

-Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

1.2.1.3. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels ...) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

1.2.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières (fig. I.13) [11].

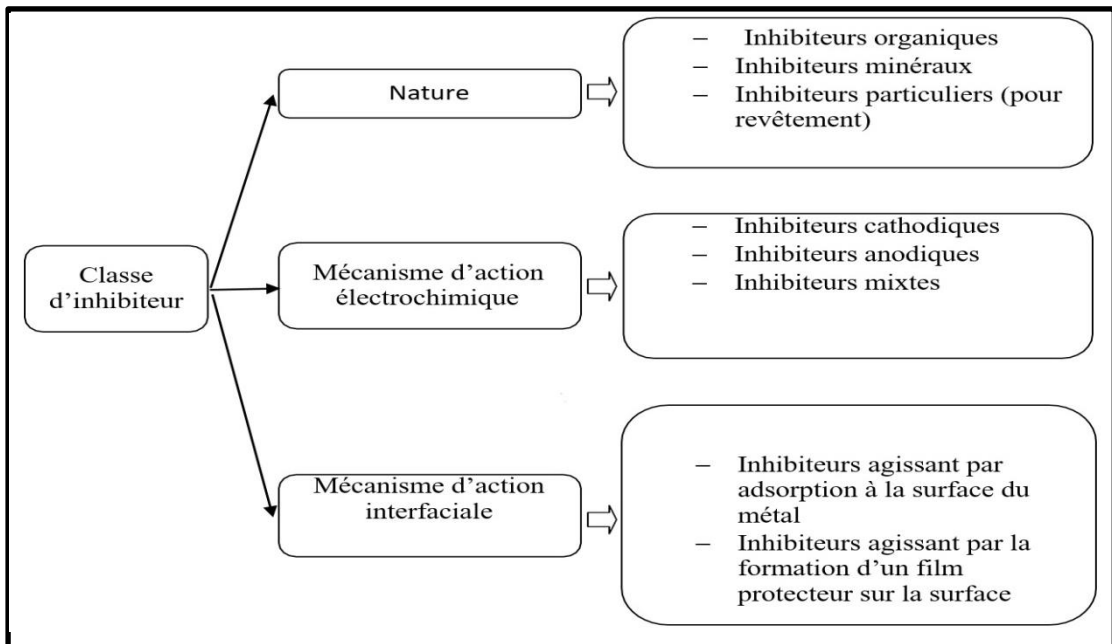


Figure I.13. Classification des inhibiteurs de corrosion.

1.2.2.1. Classement des inhibiteurs selon la nature

➤ *Les inhibiteurs organiques*

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. 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 par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

➤ *Les inhibiteurs minéraux*

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates,.... [12,13].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés[14].

➤ ***Les inhibiteurs verts***

Les inhibiteurs verts sont souvent des huiles ou bien des extraits obtenus par des plantes : des écorces, des racines, des feuilles, des graines, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de produit comme les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc... Ces inhibiteurs à base d'extraits de plantes ont un caractère non toxique.

1.2.2.2. Classement des inhibiteurs selon le mécanisme d'action

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide).

a) *Les inhibiteurs anodiques*

Ces inhibiteurs protègent le métal par passivation et formation d'un film insoluble dans les zones de surface anodiques par adsorption sur le métal (Fig. I.14) comme les chromates, les nitrites, les molybdates, alkali phosphates, silicates et carbonates. Certains de ces inhibiteurs comme les nitrites, peuvent provoquer une corrosion accélérée s'ils sont utilisés en concentrations insuffisantes [14].

Ils agissent sur la dissolution de l'acier et ils réduisent le taux de la corrosion par une augmentation dans le potentiel de corrosion de l'acier. Aussi, ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut en outre conduire à un processus de corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier (Fig. I.14). L'inhibiteur anodique le plus utilisé est le nitrite de calcium ($Ca(NO_2)_2$). Les nitrites de Sodium, benzoate du sodium et chromate du sodium peuvent aussi être utilisés [15].

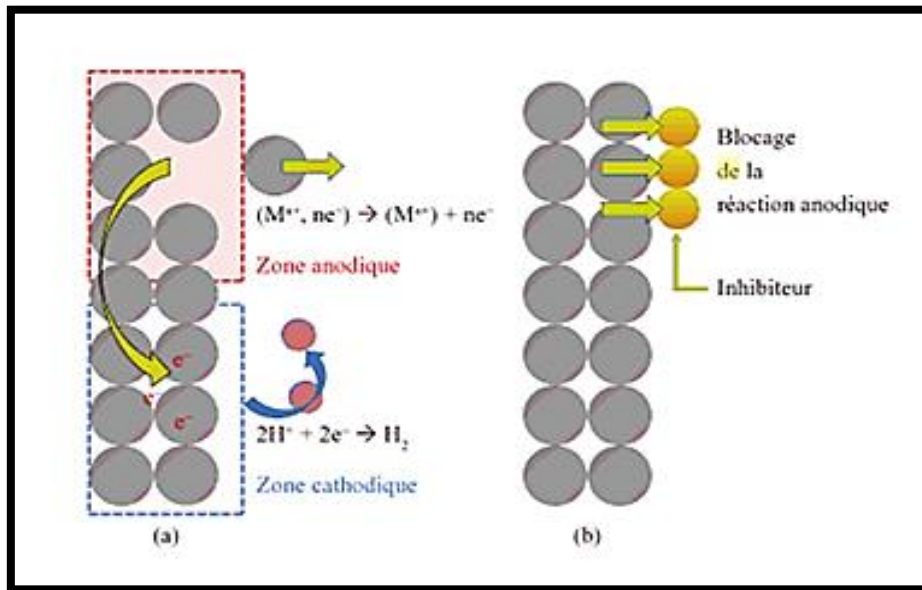


Figure I.14. Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique :
(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

b) Les inhibiteurs cathodiques

Ils sont généralement moins effectifs et moins dangereux que les inhibiteurs anodiques, ils agissent sur la réaction de l'oxygène sur la surface de l'acier par formation d'un film insoluble ou adsorbé sur les zones cathodiques; ils induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion [14]. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les cathodes (fig.I.15).

Les inhibiteurs cathodiques les plus communément utilisés sont l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium qui sont supposées augmenter le pH près de l'acier et réduisent le transport de l'oxygène en couvrant la surface de l'acier. Le zinc, magnésium, manganèse et Nickel sont aussi utilisés.

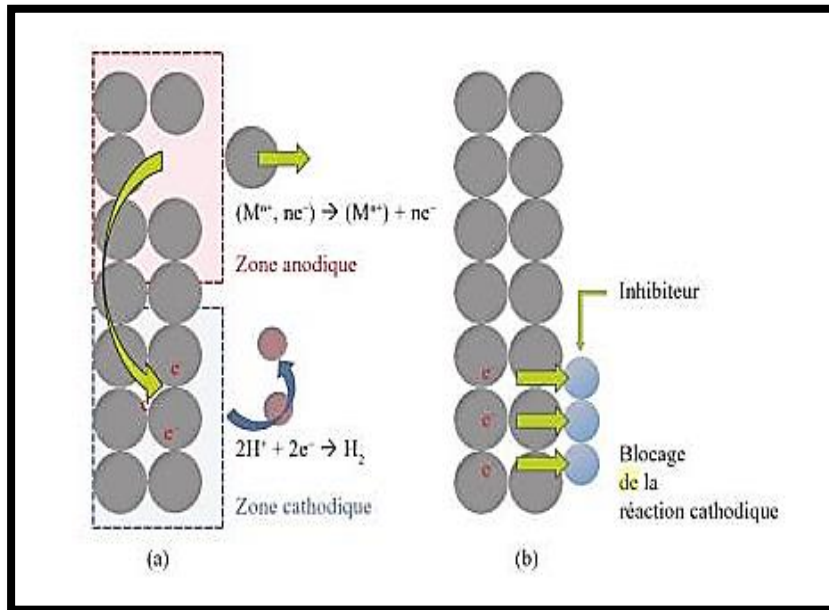


Figure I.15. Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

c) Les inhibiteurs mixtes

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Ils agissent sur la partie anodique et les emplacements cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans un changement considérable du potentiel de corrosion, généralement par adsorption sur la surface de l'acier et par conséquent l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton en milieu acide) (fig.I.16).

Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH. Le polymère organique composé tel que l'amine et aminoalcool (AMA) est aussi utilisé [15].

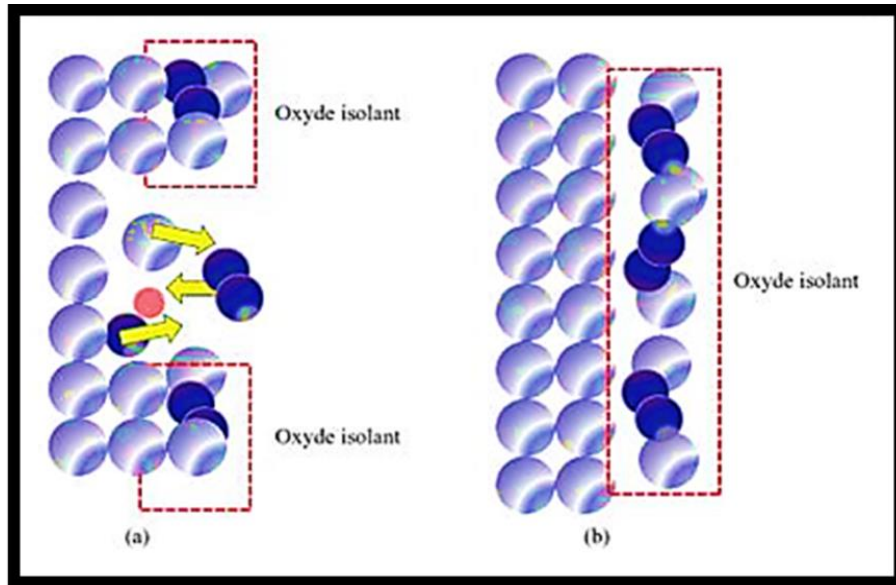


Figure I.16 inhibiteur formant une couche tridimensionnelle [15].

1.2.2.3. Classement des inhibiteurs selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire 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, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

I.2.3. Mécanismes d'action inter faciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

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 (formation de liaisons faibles) 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 [16] L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.17.

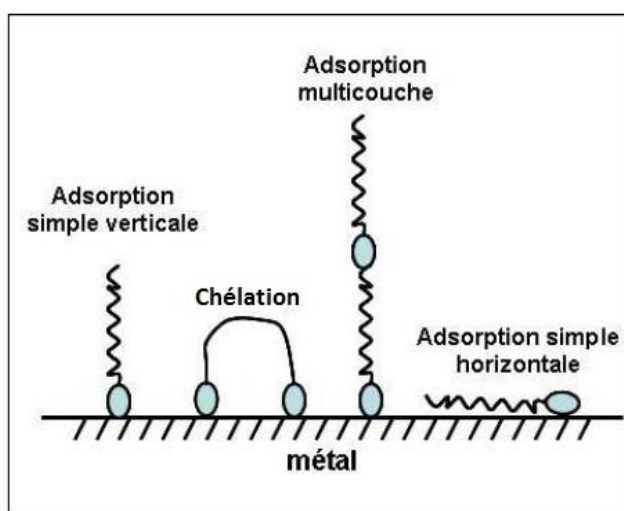


Figure I.17. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.2.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal à une valeur inférieure à E_0 .

L'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions Cl^- dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires $(RNH_4)^+$ en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions $(RNH_4)^+$ ne pourront pas s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. L'addition d'ions Cl^- qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions $(RNH_4)^+$ deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

1.2.3.2. Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons [39] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons) ou négativement (cation).

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. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$.

Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [17] Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou les 2 en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration (l'influence de la concentration fait l'objet d'un paragraphe ultérieur).

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

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 [18] ;

-L'influence exercée par le poids moléculaire ;

-L'importance de la configuration moléculaire [19] ;

-L'influence de la nature des substituants.

1.2.3.3. Relation entre l'efficacité inhibitrice et l'adsorption

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique elle dépend de la vitesse d'écoulement (ou diffusion des inhibiteurs), de la chimie de la solution, de la température et de la pression. A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules. Les études de Mansfeld [20] précisent que l'inhibition d'interface présume une forte interaction entre le matériau métallique et l'inhibiteur de corrosion. La couche bidimensionnelle d'adsorbant peut affecter les réactions de base de la corrosion de diverses manières ; soit que l'inhibition vient de la réduction de réaction sur la surface du métal corrodant, ou bien, les effets d'inhibitions sont dus aux variations de l'énergie d'activation dans les réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion [20].

En utilisant des méthodes électrochimiques Cao [21].a étudié le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition et il a montré que si le décalage du potentiel de corrosion est dû a l'addition d'un inhibiteur de corrosion, l'inhibition est provoquée le plus probablement par un effet de blocage géométrique de l'espèce prohibitive adsorbée sur la surface du métal corrodant. Les différentes lois qui régissent l'adsorption des molécules sur la surface du métal seront précisées en détail dans l'étude des isothermes d'adsorption.

1.2.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

L'influence de la concentration d'adsorption par les inhibiteur sur le métal peut être étudié par des lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur en utilisant les différents modèles d'isothermes classiques comme : Langmuir, Frumkin ,Temkin et Freundlich...

1.2.4.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrivant le phénomène d'adsorption de l'adsorbat (A) sur la surface de l'adsorbante (S), il a prouvé que l'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, et à la fonction des sites d'adsorption non occupé $(1-\theta)$.

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire ;
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption ;
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

Donc, le modèle d'adsorption de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de sites énergiquement identiques. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables.

L'équation de Langmuir cité comme suite :

$$\log\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right) = \frac{1}{K} + \log C \quad (I.2)$$

C_{inh}: la concentration de l'inhibiteur ;

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion ;

K : la constante d'équilibre de l'inhibiteur plus les valeurs de K est grandes plus l'efficacité d'inhibition est meilleur, c'est-à-dire forte interaction électrique entre l'inhibiteur et l'acier.

1.2.4.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

De cette équation Temkin a écrit l'équation qu'on l'utilise pour le tracé de graphe [22]

$$\theta = \frac{-2,303 \cdot \log(K)}{2a} - \frac{-2,303 \cdot \log(C_{inh})}{2a} \quad (I.3)$$

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ; a : le coefficient d'attraction ;

a > 0 cela indique que il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal ;

a < 0 cela indique que il y a une répulsion. [23]

1.2.4.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich a posé une équation de la forme logarithmique entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\ln(\theta) = \ln(K) + n \ln(C_{inh}) \quad (I.4)$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

n : intensité d'adsorption, reflétant la tendance de l'isotherme ; [24]

2 < n < 10 l'adsorption est importante.

0,5 < n < 2 l'adsorption est faible.

n < 0,5 l'adsorption est très difficile.

En effet, contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement et on a:

$$\Delta_{ads}H = \Delta_{ads}H_0 - \alpha \ln \theta \quad (I.5)$$

α : constante

θ: taux de recouvrement de la surface du solide.

Δ_{ads} H: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide

Δ_{ads} H₀: l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand θ tend vers zéro.

Cependant, l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich (ou de type Langmuir) ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interaction aux interfaces liquide solide faisant intervenir aussi des interactions latérales.

1.2.4.4. Isotherme de Frumkin

Frumkin [25] a étudié pour la première fois l'influence exercée par les corps tensioactifs sur la structure de la double couche électrique et sur l'allure des courbes électro capillaires. L'électrode considérée dans ce cas est une électrode en mercure.

Un principe important de la théorie de Frumkin a trait au choix de l'isotherme d'adsorption. Frumkin s'inspire de l'hypothèse selon laquelle l'adsorption de tout corps organique obéit à l'équation de Langmuir. Cette équation ainsi que l'équation fondamentale de l'électrocapillarité (Eq I.5):

$$d\sigma = -qd\phi - RT\Gamma d \ln C = -qd\phi - RT\Gamma\theta d \ln C \quad (I.6)$$

Font ressortir que l'abaissement de la tension superficielle σ sous l'effet de l'adsorption ducorps organique, à un potentiel E donné est égal à :

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma\theta \ln(1 - \theta) \quad (I.7)$$

Où :

q : charge à l'interface mercure – solution

ϕ : Différence du potentiel E et du potentiel Em.c.é correspondant au maximum de la courbe électro capillaire ($\phi = E - E_{m.c.é}$)

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température de l'électrolyte

$\Gamma\theta$: Adsorption limite correspondant à $C \rightarrow \infty$.

Frumkin a *introduit* un terme additionnel $RT\Gamma\theta a\theta^2$ qui fait entrer l'interaction entre lesmolécules adsorbées du corps organique.

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma\theta[\ln(1 - \theta) + a\theta^2] \quad (I.8)$$

Ou a est la constante d'interaction par attraction ou répulsion.

En résolvant les équations ci-dessus Eq (1.10), Eq (1.11) et Eq (1.12), après en avoir éliminé E,on trouve une isotherme nouvelle :

$$KC_{inh} = \frac{\theta e^{-2a\theta}}{1-\theta} \quad (I.9)$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ :Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de taux de recouvrement,

a > 0 : cela indique que il y a une répulsion entre les molécules absorbantes et le métal ;

a < 0 : cela indique que il y a une attraction entre les molécules absorbantes et le métal.

Sous le nom d'isotherme de Frumkin. Cette équation qui à l'origine a été trouvée pour une électrode de mercure, s'est étendue par la suite à toutes les électrodes métalliques.

Le tableau 2.1 présente une synthèse bibliographique sur les différentes isothermes utilisées dans différentes études, le modèle de Langmuir est le plus adapté par rapport aux autres différents modèles. Nous remarquons aussi que le coefficient d'adsorption K varie avec la variation de la température d'essai, le milieu étudié et le type d'inhibiteur. qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger (Tab.I.2).

Tableau I.2 : Synthèse bibliographique sur les isothermes d'adsorption.

Référence	L'inhibiteur	Milieu étudié	Le modèle d'adsorption	T (°C)	Paramètres	
					Coefficient d'adsorption K	Autre coefficient
(Badiea et Kikkeri, 2008)	Sodium Benzoate	Eau industrielle	Freundlich	30 à 80	97-114,9 l/mol	—
(Joseph et Vincent, 2012)	Extrait de Vernonia amygdalina	H ₂ SO ₄ 0.2 M	Frumkin	30 à 50	5 à 4 x10 ⁻⁵ l/mg	a =3,23 à 3,52
(Ormellese, et al., 2010)	Sodium Benzoate	NaCl 0.1M	Temkin	25	4,7 10 ⁵ l/mol	a=-14,278
(Azooz, 2016)	EDTA	0.5 MHCl		30 à 60	3.9 à 5.1 x10 ⁴ l/mol	a= -1,84 à -2,64
(Muthukrishnan, et al., 2013)	Extrait de Hyptis suaveolens leaf	H ₂ SO ₄ 1M	Langmuir	35 à55	14,4 à 4,6 l/mg	—
(Messaoudi, 2014)	Extrait de caféine	NaCl3,5%		20	3,02 10 ³ l/mol	—
(Verma et Khan, 2015)	Feuilles Kalanchoe pinnata	HCL 0.5M		25-55	2.05 à 6.66 l/mol	—
(Ating, et al., 2010)	Extrait d'ananas	HCL 1M		30 à 60	0,029 à 0,142 l/mg	—
(Ichchou, 2011)	dérivé de la thiourée	HCL 1M		25	3,07 10 ⁻⁵ l/mol	—
(Zohdy, 2015)	EDTA	HCl 0,5M		25-60	0,94 à 1,85x10 ⁴ l/mol	—

Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

1.2.5. Energie d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (II.9).

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(K) \quad (I.10)$$

Les paramètres thermodynamiques (ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [22,26].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (I.11)$$

Avec (ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption. [27,28].

1.2.6. Effet de température sur l'inhibition de la corrosion

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. Dans la plus part des cas, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier.[29].

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles ; lors de décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs sont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides.

Gomma [30] a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartarique et / ou malique en présence ou non de cations fer dans l'intervalle (35-55°C), soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle(30-65°C).

Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température.

Chetouani et al .ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer pur en milieu acide dans l'intervalle de température (20-80°C).

Dans ces études, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation [27].

$$i_{\text{Corr}} = \lambda \exp (-E_a/RT) \quad (\text{I.12})$$

Avec: i_{Corr} : densité de courant de corrosion ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).
 λ : facteur pré exponentiel.
 E_a : énergie d'activation ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 R : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) T : température absolue (K)

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^i) ou non (E_a) d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue:

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) .ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que, pour Machu les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. putilova et al considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.
3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Les études portant sur l'influence de la température sur les films inhibiteurs par spectroscopie d'impédance sont peu nombreuses.

Seul popova a réellement exploité cette technique lors de ses essais sur des dérivés du benzimidazole. Il a, en particulier, mis en évidence que la diminution du pouvoir protecteur avec la température était liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption / désorption. Néanmoins malgré cette évolution, il montra qu'un pouvoir protecteur satisfaisant pouvait être atteint à température élevée (60°C) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

1.2.7. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

1.2.8. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

➤ **Composés organiques azotés**

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C) ;
- Les arylamines (dérivés de l'aniline) ;
- Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C) ;

Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$) ;

- Les pyridines ;
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

-Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif : la plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide) [31].

-Action filmante à la surface du métal : cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

-Hydrophobisation de la surface du métal : l'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique [29]

On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice [30].

➤ *Composés organiques soufrés*

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène (H₂S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

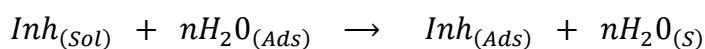
Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N-CS-NH₂). Sont également utilisés :

- Les mercaptans (RSR') ;
- Les composés sulfonium (RR'R''S) ;
- Les sulfoxydes (RR'SO) ;
- Les thiocyanates (RSCN) ;
- Les thiazoles (C₃H₃NS).

➤ *Composés organiques oxygénés*

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer.

Pour leurs mécanismes d'action, Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.18). D'après **Bockris**, l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre (n) est indépendant du recouvrement et de la

charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

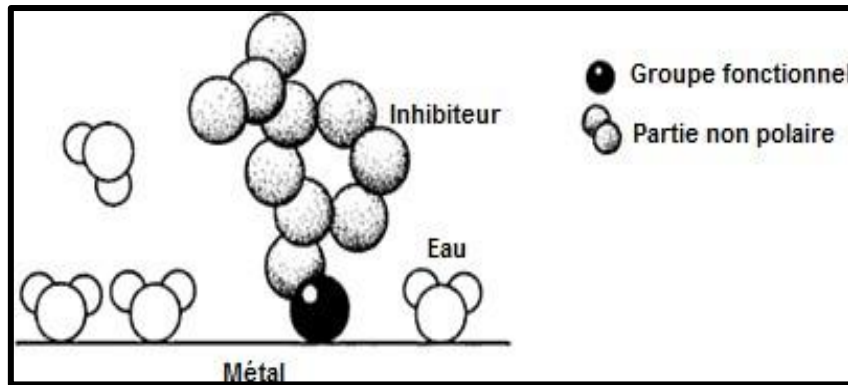


Figure I.18. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

-L'étude des isothermes d'adsorption ;

-L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

➤ *Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux*

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions. 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. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de

répertorier dans le tableau I.3 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu (tab.I.3).

Tableau I.3. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composé	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[32]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[33]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[34,35]
	Dérivés du bipyrazole	[28,29]
	Oxadiazoles	[36]
	Dérivés de la quinoléine	[36,37]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[38]
	Dérivés de la pyridine	[39]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[30,40]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[16,34]
	Thiadiazole et ses dérivés	[15,40]
Oxygénés	Lactones	[41]
	Acides carboxyliques (succinique,β indolacétique,...)	[29,42]

Parmi les travaux les plus répondus, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés organiques :

L'effet d'inhibition de la corrosion de la 2-(2-méthoxybenzylidène) hydrazine-1-carbothioamide (MBHCA) pour l'acier doux en milieu acide (HCl/1 M) est évalué par **Ferkous et al.**[43]. en utilisant des tests de polarisation (potentiodynamique), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la méthode gravimétrique. Les paramètres d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal sont déterminés et la morphologie externe du métal est examinée par SEM. Les résultats montrent que la vitesse de corrosion de l'acier est significativement réduite avec l'augmentation de la concentration de la base de Schiff où l'efficacité d'inhibition du MBHCA atteint une valeur maximale de 97.8% à 200 ppm. Les mesures de polarisation révèlent que la présence du MBHCA diminue considérablement le courant et déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus élevées, indiquant que cette base de Schiff agit comme un inhibiteur de type mixte avec une dominance cathodique. D'après les résultats thermodynamiques, l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier via le mécanisme

de chimisorption est confirmée et le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption du MBHCA (fig.I.19).

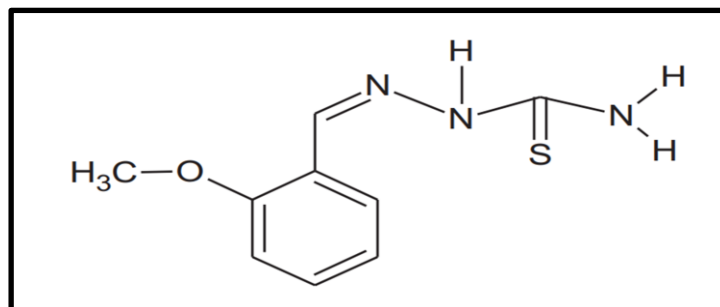


Figure I.19. Structure chimique du 2-(2-méthoxy benzylidène) hydrazine carbothioamide (MBHCA).

Boulechfar *et al.*, [44]. synthétisent le 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC), une base de Schiff sans danger pour l'environnement, et le testent pour la première fois comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone XC38 dans un environnement acide. Les propriétés anticorrosion de ce composé sont évaluées à l'aide de techniques électrochimiques, analytiques et de caractérisation (fig.I.20). À 293 K et à une concentration de FSC de 500 ppm, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de FSC, atteignant un maximum d'environ 91,5 %. En outre, une augmentation de la température de 303 à 323 K a augmenté la vitesse de corrosion, très probablement en raison de la désorption de l'agent inhibiteur de la surface de l'acier. L'examen de la surface métallique au microscope électronique à balayage (MEB) et par fluorescence X (XRF) a révélé que la présence de FSC entraîne le développement d'une couche protectrice. Nous avons également découvert que cette base de Schiff (inhibiteur) est un type mixte d'inhibiteur (anodique/cathodique).

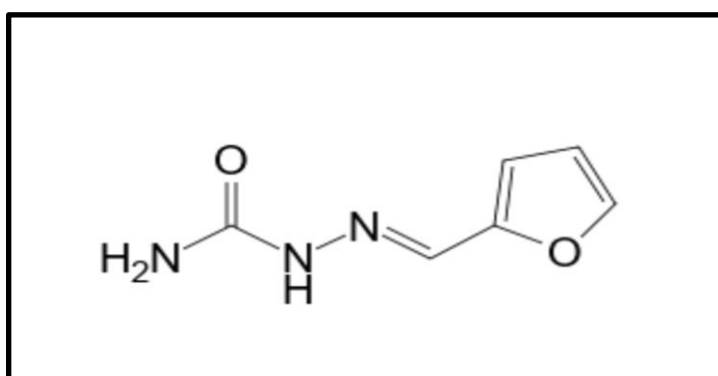


Figure I.20. Structure moléculaire du FSC.

Une autre expérience de la puissance anti-corrosion de trois dérivés de 8-hydroxyquinoline synthétisés, à savoir le 5-(azidométhyl)-7-(morpholinométhyl)quinolin-8-ol (HM1), le 2-(8-hydroxy-7-(morpholinométhyl)quinolin-5-yl)acétonitrile (HM2), 5-(azidométhyl)-7-(pipéridin-1-ylméthyl) quinoléine-8-ol (HM3) dans l'acide chlorhydrique pour l'acier doux a été étudié par **Dhaybia Douche et al.**, [45]. en utilisant la perte de poids et les techniques électrochimiques. Les données de polarisation potentiodynamique (PDP) révèlent que les trois composés sont des inhibiteurs cathodiques, le HM3 présentant un effet de type mixte significatif à des concentrations élevées d'inhibiteur (10⁻³ M). Les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) révèlent une meilleure adsorption des espèces de composés sur la surface du MS à des concentrations d'inhibiteurs plus élevées, HM1, HM2 et HM3 atteignant une efficacité maximale de 90, 89 et 88%.

Les trois composés HM1, HM2 et HM3 étaient inclinés vers l'isotherme d'adsorption de Langmuir par des adsorptions chimico-physiques spontanées d'inhibiteurs sur la surface de l'acier doux. La corrélation entre les propriétés électroniques et les efficacités d'inhibition des inhibiteurs inclinés a été déterminée en utilisant une technique de régression linéaire simple. Les sites actifs adsorbés de HM1-HM3 sur la surface du métal ont été déterminés en analysant leurs potentiels électrostatiques de surface (ESP) correspondants. En outre, des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées pour illustrer la configuration d'adsorption la plus concevable entre les inhibiteurs et la surface métallique (fig.I.21).

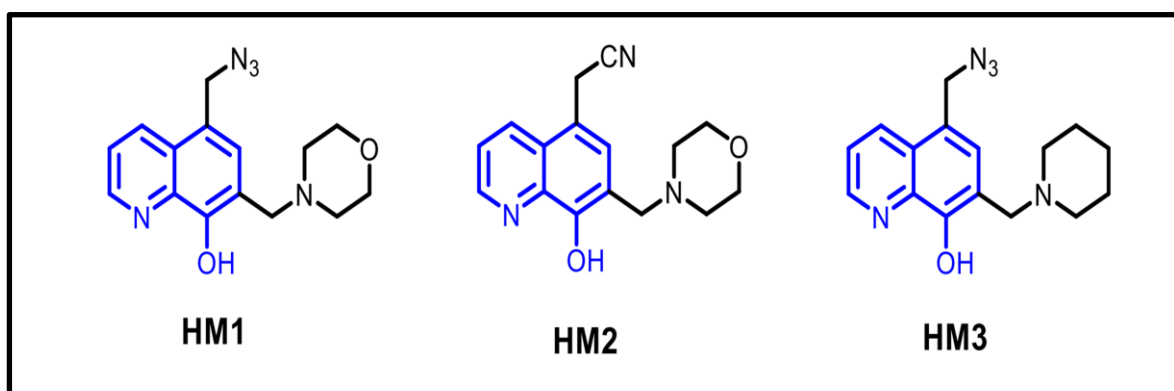


Figure I.21. Structures moléculaires de HM1-HM3.

Dans l'étude de **A Thoume *et al.***, [46] un nouvel inhibiteur de corrosion nommé diethyl(4-methylphenyl)-N-(phenyl) aminomethylphosphonate (AP) a été exploité contre la corrosion de l'acier de carbone (CS) dans 0.5 M de H₂SO₄ (fig.I.22). L'effet de l'inhibiteur AP sur la corrosion du CS a été étudié à l'aide de courbes de polarisation potentiodynamique (PDP) et de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à 298 K. Les résultats ont montré que l'AP agissait comme un inhibiteur mixte à prédominance anodique, dont l'action inhibitrice était améliorée en augmentant sa concentration. La performance d'inhibition (I.E) a été améliorée par l'introduction de l'ion halogénure (KI) dans le processus. L'effet synergique entre AP et KI a été évalué en estimant le paramètre de synergisme. L'adsorption du composé AP sur la surface de l'acier au carbone a obéi à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les calculs quantiques ont été effectués en utilisant la théorie de la fonction de densité (DFT).

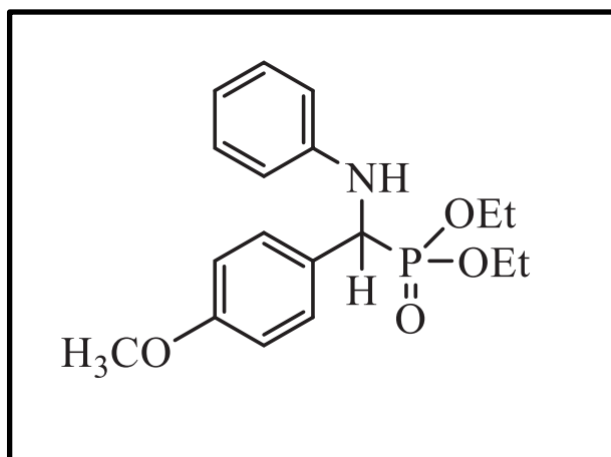


Figure I.22. Structure moléculaire du Diethyl (4-méthylphényl) -N-(phényl)aminométhylphosphonate (AP).

Thoume *et al.*, [47]. synthétisent la 1,3-diphénylprop-2-en-1-one oxime (CO) et la 4-nitrophényl-1-phénylprop-2-en-1-one (CO-NO₂) et évaluent leurs propriétés d'adsorption et leur capacité d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (CS) dans 1 M HCl à une température de 293-323 K en utilisant des techniques chimiques et électrochimiques telles que les mesures de perte de poids (WL), la polarisation potentiodynamique (PDP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats montrent que l'activité d'inhibition (IE%) augmente avec la concentration des composés et peut atteindre un maximum de 95 et 91% pour CO et CO-NO₂, respectivement à 293 K. En accord avec les résultats de la PDP, les composés testés agissent comme des inhibiteurs de type mixte. L'étude de l'effet de la température révèle

que la molécule inhibitrice est chimisorbée sur le substrat en acier au carbone. L'adsorption de CO et de CO-NO₂ se produit conformément à l'isotherme de Langmuir. La microscopie électronique à balayage (SEM) et l'UV-visible ont révélé le développement d'un film barrière empêchant l'accès des ions agressifs à la surface de l'acier. Les résultats théoriques suggérés par les simulations informatiques électroniques/atomiques soutiennent l'adsorption interfaciale des produits chimiques inhibiteurs par le biais de centres réactifs (fig.I.23).

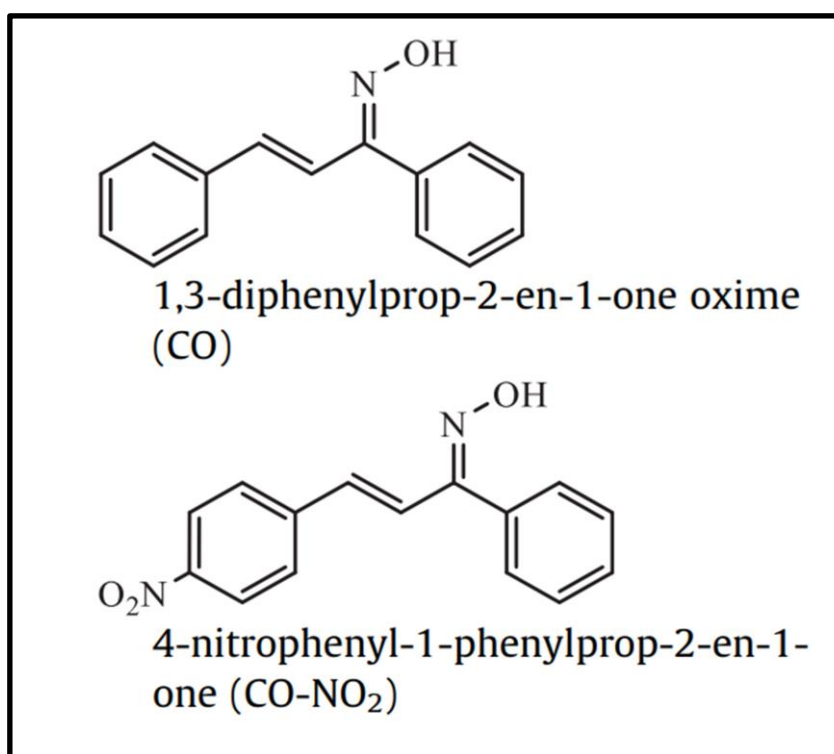


Figure I.23. Structure moléculaire de la 1,3-diphénylprop-2-en-1-one oxime (CO) et de la 4-nitrophényl-1-phénylprop-2-en-1-one.

Un nouveau mono-isoxazole a été synthétisé par **Esseddik Elqars *et al.***, [48] . à partir de (R)-Carvone et de O-méthoxy-benzaldoxime, via une réaction de cycloaddition [3 + 2]. Le mono-isoxazole nouvellement obtenu a été entièrement caractérisé par HRMS et par spectroscopie RMN. 3-(2-méthoxyphényl)-isoxazole-carvone (MIC) a été synthétisé et étudié pour son effet anti-corrosion sur l'acier au carbone dans 1 M HCl à 298 K. L'étude a été réalisée en utilisant la perte de poids, les tests électrochimiques et l'analyse de surface. Il a été trouvé que la 3-(2-méthoxyphényl)-isoxazole-carvone (MIC) a la meilleure performance d'inhibition atteignant 94% à 1.34 mM, les courbes de

polarisation démontrent que la molécule étudiée agit comme un inhibiteur de type mixte avec une prédominance cathodique. Le MIC s'est adsorbé chimiquement et physiquement sur la surface de l'acier au carbone et a suivi le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. La méthode DFT a été utilisée pour étudier la réactivité globale et locale du composé ainsi que son comportement lorsqu'il est complexé avec un atome de fer (fig.I.24).

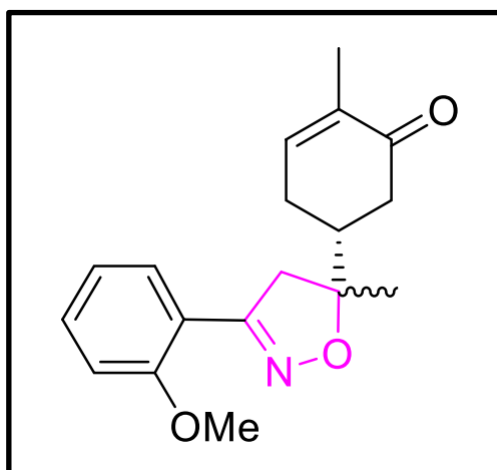


Figure I.24. Structure moléculaire de la 3-(2-méthoxyphényl)-isoxazole-carvone (MIC).

Esseddik Elqars *et al.*, [48]. ont effectué une autre recherche sur les inhibiteurs de corrosion, dans cette étude ils ont préparé une série d'isoxazoline C(3)-mono-substituée de type mono- et bis-isoxazoline, à partir de (R)-carvone 1 dans une procédure en deux étapes (fig.I.25). Tout d'abord, la (R)-carvone a été traitée avec du O-méthoxy-benzaldoxime via une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire. La mono-isoxazoline 2 résultante a ensuite été convertie en bisisoxazoline(3), suivie d'une étude d'optimisation du rendement en faisant varier le nombre d'équivalent de O-méthoxy-benzaldoxime. Les structures des mono- et bis-isoxazoline(3) nouvellement synthétisées ont été entièrement identifiées sur la base de leurs données spectrales HRMS et NMR. Le composé bis-isoxazoline a été utilisé pour évaluer l'effet anticorrosion. Les propriétés inhibitrices de la bis-isoxazoline-carvone(3) ont été évaluées à l'aide de diverses méthodes, notamment la perte de poids (wl), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP), l'analyse de la morphologie de surface (SEM), les calculs de chimie quantique (DFT) et la simulation Monte Carlo (MC). Les résultats de (PDP) montrent que le composé(3), qui est un inhibiteur de type mixte, réduit significativement la vitesse de corrosion de l'acier au

carbone (CS) par la création d'un film protecteur sur la surface du métal. Selon les études EIS, SEM et théoriques, un bis-isoxazoline-carvone(3) est un meilleur inhibiteur de corrosion avec des taux de corrosion plus élevés d'environ 92% à 298 K. Le modèle isotherme de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption du bis-isoxazoline-carvone(3) sur la surface était mixte (chimisorption et physisorption).

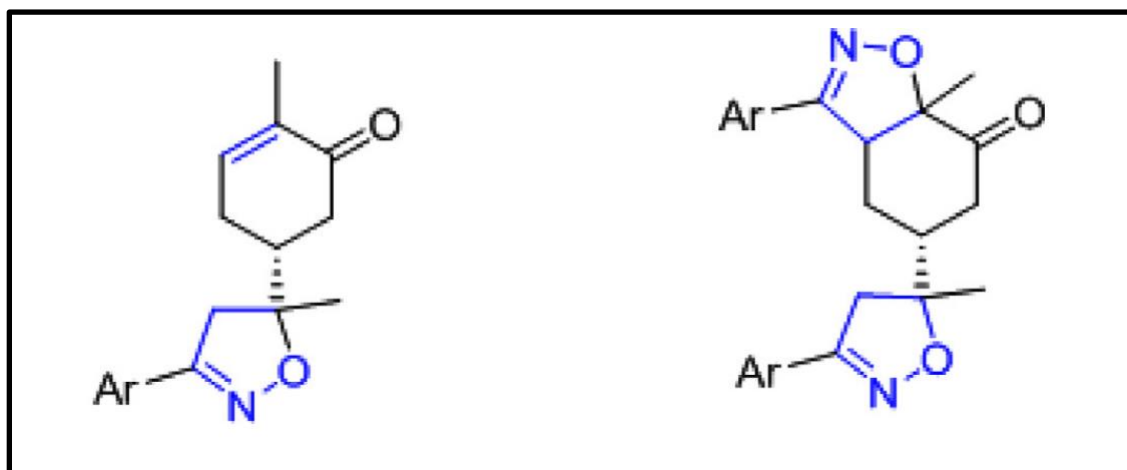


Figure I.25. Structure moléculaire de la mono- et de la bis-isoxazoline.

La recherche de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces et écologiques semble être une tâche sans fin pour les applications pratiques. C'est pourquoi **Hassane Lgaz et al.**, [49], étudient l'effet d'inhibition de la corrosion de nouveaux nucléosides 1,2,3-triazolyl, à savoir le diacétate de 2-(acétoxyméthyl)-5-(3-((1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)-2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)tétrahydrofuran-3,4-diyl diacétate (TBAC) et 2-(acétoxyméthyl)-5-(3-((1-(naphthalen-2-yl)méthyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthyl)-2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)tétrahydrofuran-3,4-diyl diacétate (TNAC) pour l'acier doux (MS) dans une solution HCl (fig.I.26). Différentes quantités d'inhibiteurs TBAC et TNAC ont été préparées dans un milieu HCl 1,0 mol/L, et leur effet d'inhibition a été étudié par des mesures électrochimiques, la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), des calculs de chimie quantique (DFT) et la modélisation de la dynamique moléculaire (MD). De plus, nous avons examiné l'effet des ions iodure sur l'efficacité de l'inhibition, et les données obtenues ont été comparées et discutées. Les résultats ont montré que ces composés verts présentaient des performances d'inhibition élevées grâce à leurs excellentes propriétés moléculaires et électroniques. Ils indiquent que le TNAC et le TBAC ont montré des efficacités d'inhibition de la corrosion élevées à 5×10^{-3} mol/L avec 0,1 mmol/L de KI. L'efficacité

d'inhibition du TNAc et du TBAc a atteint 85% et 79% à 5×10^{-3} mol/L, tandis qu'elle s'est améliorée à 94% et 91% en présence de KI, respectivement. Les tests électrochimiques ont révélé que les molécules étudiées agissaient comme des inhibiteurs de type mixte et qu'elles avaient un effet significatif sur la résistance à la polarisation de l'acier doux. De plus, l'analyse de la morphologie de surface a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) et de XPS.

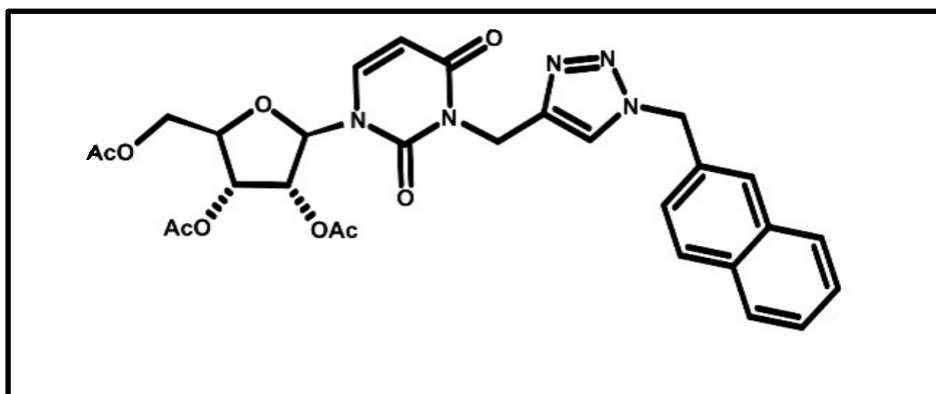


Figure I.26. Structure moléculaire du (TBAc) et du (TNAc).

Dans le présent travail, un composé nouvellement synthétisé, nommé 2-(3-méthyl-2-oxo-1,2-dihydroquinaxalin-1-yl) acétate d'éthyle (EMOqA) a été synthétisé avec succès et caractérisé par ^1H NMR, ^{13}C NMR et spectroscopie FTIR par **Mohcine Missioui et al.**, [50] (fig.I.27). La cristallographie aux rayons X monocristalline a été utilisée pour établir la structure moléculaire et cristalline de l'EMOqA, et CrystalExplorer a été utilisé pour effectuer des analyses de surface Hirshfeld (HS). Sa performance d'inhibition pour l'acier doux (MS) dans un milieu acide 1 M HCl a été étudiée en utilisant une combinaison de méthodes expérimentales et computationnelles. Les techniques électrochimiques ont été réalisées par une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), et des mesures de courbes de polarisation (PC). L'EMOqA présente une efficacité élevée d'inhibition de la corrosion de 90,9 % avec 1 mM à 298 K. L'adsorption de l'EMOqA sur la surface de l'acier doux a suivi l'isotherme de Langmuir. La mesure des courbes de polarisation illustre le comportement de type mixte de l'EMOqA. Des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de dynamique moléculaire (MDs) de l'EMOqA ont été utilisés pour mieux comprendre les impacts structurels et électroniques sur les capacités anticorrosion, ainsi que pour envisager les interactions de l'inhibiteur étudié avec les atomes de la surface métallique et les espèces corrosives.

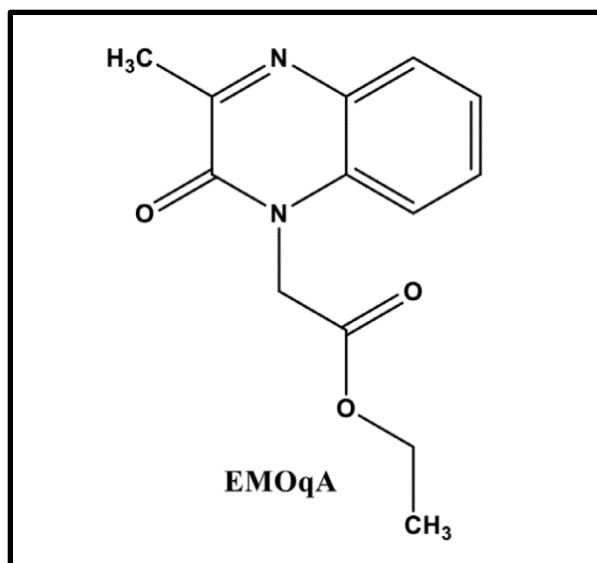


Figure I.27. Structure moléculaire de (EMOqA).

L'étude de **Ghailan *et al.***, [51] examine l'effet d'inhibition de nouveaux composés hétérocycliques, à savoir le 2-aryl-benzothiazin-3-one (P1) et le 3-arylbenzothiazin-2-one (P2) sur la corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl en utilisant des mesures électrochimiques. Les résultats indiquent que l'efficacité de l'inhibition dépend de la concentration et de la structure moléculaire des composés étudiés. Il est également constaté que l'inhibition de P1 est supérieure à celle de P2. L'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion a été étudié à l'aide de calculs DFT. Les paramètres structuraux et électroniques ont été calculés et discutés. Les résultats obtenus montrent que les études expérimentales et théoriques concordent bien et confirment que P1 est le meilleur inhibiteur (fig.I.28).

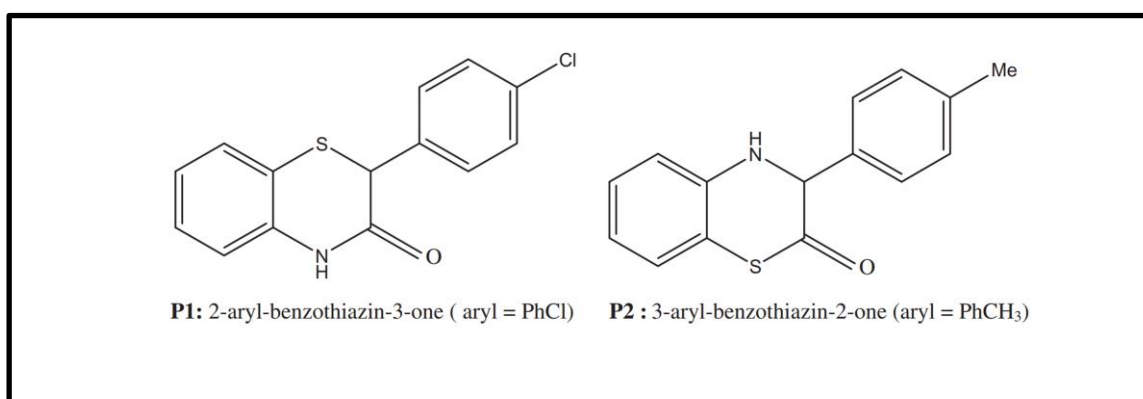


Figure I.28. Structure moléculaire de P1 et P2.

Mani Jeeva, et al., [14] synthétisent et caractérisent et examinent sur la base de structure moléculaire de Mannich (Fig. 12) de nouvelles bases rentables 1-(pyridin-4-yl)(pyrrolidin-1-yl)méthyl)urée (UPyP), 1-(morpholino-(pyridin-4-yl)méthyl)urée (UMP), et 1-(piperidin-1-yl-(pyridin-4-yl)méthyl)urée (UPP) comme inhibiteurs de corrosion pour la corrosion d'une surface d'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 1.0 M d'acide chlorhydrique (HCl) en utilisant des mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (fig.I.29). Les structures aux rayons X de l'UMP et de l'UPP sont rapportées. L'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Les mesures de polarisation potentiodynamique ont montré que tous les inhibiteurs sont de type mixte. Les valeurs des paramètres thermodynamiques et d'activation ont été calculées et discutées. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier doux en présence de HCl suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La relation entre la structure moléculaire et leurs efficacités d'inhibition a été étudiée en utilisant des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats expérimentaux et théoriques sont en bon accord.

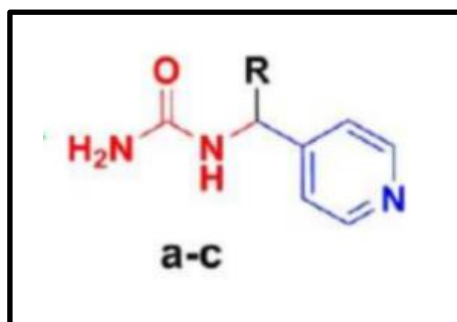


Figure I.29. Structure moléculaire de la base de Mannich.

Cette étude a été préparée par **Ashish Kumar Singha et al., [52]** et elle présente la synthèse d'inhibiteurs de corrosion inoffensifs pour l'environnement, des dérivés d'hydroxy acétophénone à savoir, N'-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) acétohydrazide (ATOH), N'-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) benzohydrazide (BZOH), N'-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) benzohydrazide (BZOH), 2-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) hydrazine-1-carbothioamide (TSCOH) et N'-(1-(2-hydroxyphényl) éthylidène) hydrazinecarbothiohydrazide (TCBOH) et une étude complète de leur capacité de protection contre la corrosion du MS dans un milieu HCl 1 M. Une variété de techniques électrochimiques expérimentales, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique, couplées à différentes techniques

microscopiques, à savoir la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la spectroscopie photoélectronique à rayons X, ont été utilisées pour évaluer le comportement de résistance à la corrosion des inhibiteurs. Les caractéristiques de la surface de l'acier doux ont été analysées en mesurant l'angle de contact dans différentes solutions électrolytiques. En outre, ces résultats expérimentaux de chimie humide sont bien complétés par les résultats analysés à partir de l'étude *ab initio* DFT et de la simulation MD (fig.I.30).

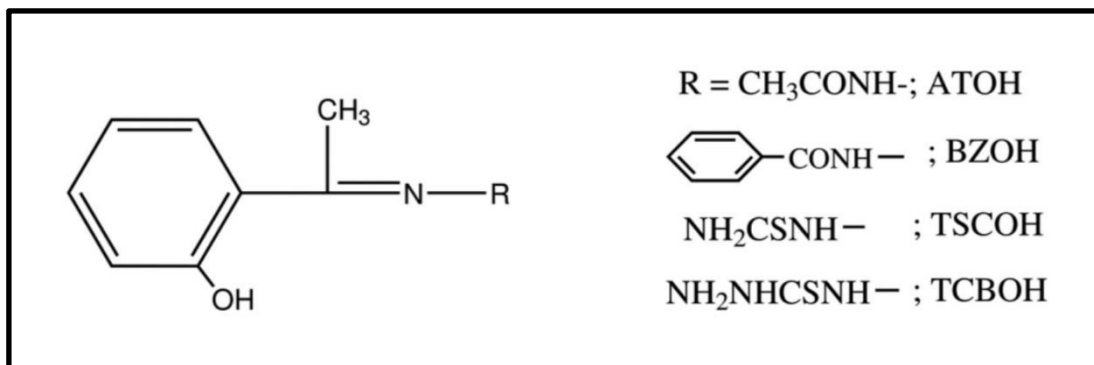


Figure I.30. Structure moléculaire des dérivés d'hydroxy acétophénone.

L'inhibition rentable de la corrosion de l'acier doux en utilisant des matériaux écologiques est un sujet prioritaire pour les industries de nos jours. Par conséquent, dans ce travail, **Bhawna Chugh et al.**, [53] explorent une série de N(benzo[d]thiazole-2-yl)-1-phenylethan-1-imines [N-(benzo-[d]thiazole-2-yl)-1-phenylethan-1-imine (BTPEI), N-(benzo-[d]thiazole-2-yl)-1-(3-chlorophenyl) ethan-1-imine (BTCPEI), N-(benzo[d]thiazole-2-yl)-1-(m-tolyl) éthan-1-imine (BTTEI), et N-(benzo[d]thiazole-2-ylimino) éthyl) aniline (BTPIA)] pour la protection de l'acier doux dans 1 M HCl en adoptant des méthodes comme l'analyse gravimétrique, les isothermes d'adsorption et les méthodes électrochimiques. Différentes méthodes de caractérisation spectrale telles que l'IRTF et la RMN 1H ont été utilisées pour confirmer les dérivés synthétisés. Les résultats expérimentaux ont affirmé que tous les inhibiteurs se sont avérés très efficaces pour combattre la corrosion de l'acier doux en milieu acide. Les paramètres thermodynamiques et d'activations déterminées ont été utilisés pour mieux comprendre le mécanisme de l'activité inhibitrice. Les données de polarisation potentiodynamique ont expliqué la nature de type mixte de tous les inhibiteurs. Les mesures d'impédance indiquent qu'un film protecteur se dépose sur l'acier doux en présence des inhibiteurs. Des études telles que le microscope électronique à balayage (MEB) avec la

spectroscopie à dispersion d'électrons (EDS), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont confirmé le mécanisme d'inhibition par adsorption.

1.2.9. Estimation de l'efficacité d'un inhibiteur

L'évaluation de pouvoir inhibiteur d'un produit, passe par l'estimation de l'efficacité inhibitrice déduit à partir du calcul de la vitesse de corrosion.

$$V_{inh} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad \left(\frac{mg}{h} \times Cm^2 \right) \quad (I.13)$$

La valeur de L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante (Sail, et al. 2013):

$$EI(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr1}}{V_{corr}} \times 100 \quad (I.14)$$

Où

V_{cor} : vitesses de corrosion sans inhibiteur ;

V_{cor1} : vitesses de corrosion avec inhibiteur.

- [1] ISO - NACE - NACE International n.d. <https://www.iso.org/fr/organization/7651901.html> (accessed June 23, 2022).
 - [2] Khoukhi F. Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz). Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des Sciences, 2008.
 - [3] Landolt D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. PPUR presses polytechniques; 2003.
 - [4] Amel O. NOUVELLES VOIES D'INHIBITION DE LA CORROSION DES ACIERS PLUS RESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMENT. University of Souk Ahras, 2013.
 - [5] P.E PAS. Corrosion Engineering Handbook, Second Edition - 3 Volume Set. CRC Press; 1996.
 - [6] Zhang X, Xiao K, Dong C, Wu J, Li X, Huang Y. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. *Engineering Failure Analysis* 2011;18:1981–9. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.007>.
 - [7] Pagitsas M, Pavlidou M, Sazou D. Localized passivity breakdown of iron in chlorate- and perchlorate-containing sulphuric acid solutions: A study based on current oscillations and a point defect model. *Electrochimica Acta* 2008;53:4784–95. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.065>.
 - [8] Bourbia W, Kerrouchi R, Bensabra H (Encadreur), Sferdjellah S (Co-encadreur). Effet des traitements thermiques sur le comportement microstructural, mécanique et électrochimique de l'alliage d'aluminium 2017A. Thesis. Université de Jijel, 2021.
 - [9] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J-P, Normand B. Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 2006;51:4011–8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.020>.
 - [10] Pascale B. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques n.d.:154.
 - [11] Bouali I. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications. phdthesis. Université de Lorraine ; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), 2018.
-

- [12] Sanyal B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review. *Progress in Organic Coatings* 1981;9:165–236. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80009-X).
- [13] Assessment UENC for E. CORROSION INHIBITORS IN PETROLEUM PRODUCTION PRIMARY RECOVERY 2009. https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/8740204 (accessed June 29, 2022).
- [14] Virmani YP, Clemeña GG, United States. Department of Transportation. Federal Highway Administration. Turner-Fairbank Highway Research Center. Corrosion Protection: Concrete Bridges. 1998.
- [15] Lebrini M. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. These de doctorat. Lille 1, 2005.
- [16] Bentiss F, Lagrenee M, Traisnel M, Mernari B, Elattari H. 3,5-bis(n-Hydroxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles and 3,5-bis(n-aminophenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles: a new class of corrosion inhibitors for mild steel in 1m HCl medium. *Journal of Applied Electrochemistry* 1999;29:1073–8. <https://doi.org/10.1023/A:1003421111890>.
- [17] Hashemi T, Hogarth CA. The mechanism of corrosion inhibition of copper in NaCl solution by benzotriazole studied by electron spectroscopy. *Electrochimica Acta* 1988;33:1123–7. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)80203-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)80203-2).
- [18] Annand RR, Hurd RM, Hackerman N. Adsorption of Monomeric and Polymeric Amino Corrosion Inhibitors on Steel. *J Electrochem Soc* 1965;112:138. <https://doi.org/10.1149/1.2423482>.
- [19] Tang L, Li X, Si Y, Mu G, Liu G. The synergistic inhibition between 8-hydroxyquinoline and chloride ion for the corrosion of cold rolled steel in 0.5M sulfuric acid. *Materials Chemistry and Physics* 2006;95:29–38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.064>.
- [20] Mansfeld F, Kendig MW, Lorenz WJ. Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media. *J Electrochem Soc* 1985;132:290. <https://doi.org/10.1149/1.2113820>.
- [21] Cao C. On electrochemical techniques for interface inhibitor research. *Corrosion Science* 1996;38:2073–82. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00034-0).
- [22] Nwabanne JT, Okafor VN. Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel In H₂SO₄ Medium Using *Vernonia Amygdalina*. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2012;11:885.

- [23] Azooz RE. EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 2016;6:235–51. <https://doi.org/10.5599/jese.300>.
- [24] Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif - TEL - Thèses en ligne n.d. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00845070/> (accessed June 29, 2022).
- [25] Hammett LP. *Some Relations between Reaction Rates and Equilibrium Constants*. ACS Publications 2002. <https://doi.org/10.1021/cr60056a010>.
- [26] Benali O, Larabi L, Traisnel M, Gengembre L, Harek Y. Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1M HClO₄. *Applied Surface Science* 2007;253:6130–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.075>.
- [27] Izumi Y, Chibata I, Itoh T. *Production and Utilization of Amino Acids*. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1978;17:176–83. <https://doi.org/10.1002/anie.197801761>.
- [28] Outirite M, Lagrenée M, Lebrini M, Traisnel M, Jama C, Vezin H, et al. ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta* 2010;55:1670–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.048>.
- [29] Rafiquee MZA, Saxena N, Khan S, Quraishi MA. Influence of surfactants on the corrosion inhibition behaviour of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel. *Materials Chemistry and Physics* 2008;107:528–33. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.08.022>.
- [30] Martin JA, Valone FW. The Existence of Imidazoline Corrosion Inhibitors. *Corrosion* 1985;41:281–7. <https://doi.org/10.5006/1.3582003>.
- [31] Donahue FM, Nobe K. Theory of Organic Corrosion Inhibitors: Adsorption and Linear Free Energy Relationships. *J Electrochem Soc* 1965;112:886. <https://doi.org/10.1149/1.2423723>.
- [32] Bayol E, Kayakırlmaz K, Erbil M. The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel. *Materials Chemistry and Physics* 2007;104:74–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.073>.
- [33] Aljourani J, Raeissi K, Golozar MA. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion Science* 2009;51:1836–43. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.011>.

- [34] Singh A, Lin Y, Obot IB, Ebenso EE, Ansari KR, Quraishi MA. Corrosion mitigation of J55 steel in 3.5% NaCl solution by a macrocyclic inhibitor. *Applied Surface Science* 2015;356:341–7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.094>.
- [35] Al-Uqaily RAH, Al-Bayat SAH, Khadom AA, Kadhim MM. Inhibitive performance of 4-Methoxyphenethylamine on low-carbon steel in 1 M hydrochloric acid: Kinetics, theoretical, and mathematical views. *Journal of Molecular Liquids* 2022;350:118523. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118523>.
- [36] Saliyan VR, Adhikari AV. Quinolin-5-ylmethylene-3-[8-(trifluoromethyl)quinolin-4-yl]thio}propanohydrazide as an effective inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution. *Corrosion Science* 2008;50:55–61. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.035>.
- [37] Abboud Y, Abourriche A, Saffaj T, Berrada M, Charrouf M, Bennamara A, et al. 2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Materials Chemistry and Physics* 2007;105:1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.03.037>.
- [38] Abd El-Maksoud SA, Fouda AS. Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. *Materials Chemistry and Physics* 2005;93:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.020>.
- [39] Soltani N, Behpour M, Ghoreishi SM, Naeimi H. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases. *Corrosion Science* 2010;52:1351–61. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.045>.
- [40] Ebenso EE, Ekpe UJ, Ita BI, Offiong OE, Ibok UJ. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. This paper is based on part of a contribution to the 31st Annual Conference of the Nigeria Mining and Geosciences Society (NMGS) held at Calabar, Nigeria, 12–16 March, 1995. *Materials Chemistry and Physics* 1999;60:79–90. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00074-7).
- [41] Surov AO, Volkova TV, Churakov AV, Proshin AN, Terekhova IV, Perlovich GL. Cocrystal formation, crystal structure, solubility and permeability studies for novel 1,2,4-thiadiazole derivative as a potent neuroprotector. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2017;109:31–9. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.07.025>.
- [42] Elsharif AM, Abubshait SA, Abdulazeez I, Abubshait HA. Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of polyunsaturated fatty acid derivatives on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids* 2020;319:114162. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114162>.

- [43] Ferkous H, Djellali S, Sahraoui R, Benguerba Y, Behloul H, Çukurovali A. Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Liquids* 2020;307:112957. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>.
- [44] Boulechfar C, Ferkous H, Djellali S, Amin MA, Boufas S, Djedouani A, et al. DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium. *Journal of Molecular Liquids* 2021;344:117874. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117874>.
- [45] Douche D, Elmsellem H, Anouar EH, Guo L, Hafez B, Tüzün B, et al. Anti-corrosion performance of 8-hydroxyquinoline derivatives for mild steel in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, DFT and molecular dynamics simulation investigations. *Journal of Molecular Liquids* 2020;308:113042. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113042>.
- [46] Thoume A, Benmessaoud Left D, Elmakssoudi A, Benhiba F, Zarrouk A, Benzbiria N, et al. Chalcone oxime derivatives as new inhibitors corrosion of carbon steel in 1 M HCl solution. *Journal of Molecular Liquids* 2021;337:116398. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116398>.
- [47] Thoume A, Elmakssoudi A, Left DB, Benzbiria N, Benhiba F, Dakir M, et al. Amino acid structure analog as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: Electrochemical, synergistic effect and theoretical studies. *Chemical Data Collections* 2020;30:100586. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100586>.
- [48] Elqars E, Oubella A, Byadi S, Hachim ME, auhmani aziz, Guennoun M, et al. Synthesis, spectroscopic characterization, and prevention of carbon steel corrosion in hydrochloric acid of a new bis-isoxazoline-carvone. *Journal of Molecular Structure* 2022;1256:132526. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132526>.
- [49] Lgaz H, Chaouiki A, Chafiq M, Salghi R, Tachallait H, Bougrin K, et al. Evaluating the corrosion inhibition properties of novel 1,2,3-triazolyl nucleosides and their synergistic effect with iodide ions against mild steel corrosion in HCl: A combined experimental and computational exploration. *Journal of Molecular Liquids* 2021;338:116522. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116522>.
- [50] Missioui M, Bouziani Idrissi M, Benhiba F, Atioğlu Z, Akkurt M, Oudda H, et al. Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis and anti-corrosion on mild
-

- steel in 1M HCl of ethyl 2-(3-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxaline-1-yl)acetate. *Journal of Molecular Structure* 2022;1251:132047. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132047>.
- [51] Sadeghi Meresht E, Shahrabi Farahani T, Neshati J. 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution. *Corrosion Science* 2012;54:36–44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.052>.
- [52] Chugh B, Thakur S, Pani B, Murmu M, Banerjee P, Al-Mohaimed AM, et al. Investigation of phenol-formaldehyde resins as corrosion impeding agent in acid solution. *Journal of Molecular Liquids* 2021;330:115649. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115649>.
- [53] Chugh B, Singh AK, Poddar D, Thakur S, Pani B, Jain P. Relation of degree of substitution and metal protecting ability of cinnamaldehyde modified chitosan. *Carbohydrate Polymers* 2020;234:115945. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115945>.
-

CHAPITRE II :
METHODES ET
MATERIELS

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Les méthodes d'étude de la corrosion sont nombreuses et font appel à différentes propriétés physicochimiques des échantillons concernés. Il est souvent important de porter une appréciation qualitative sur le type de corrosion qui se produit, ceci requiert une simple observation visuelle, éventuellement à l'aide de microscopes. Selon le type de corrosion mis en jeu, en fonction des conditions d'utilisation de l'échantillon, du degré de précision demandée, l'évaluation quantitative de la corrosion peut mettre en œuvre différentes méthodes, citons :

- ✓ La gravimétrie qui est d'une mise en œuvre facile et qui a l'avantage de permettre une mesure directe,
- ✓ L'analyse chimique du milieu corrodant, notamment par les méthodes électrochimiques d'analyse des solutions, puisque la corrosion en milieu humide est de nature électrochimique. Les méthodes électrochimiques sont alors des méthodes de choix pour l'étude de ce phénomène. Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories:
 - ✓ Méthodes stationnaires (courbes de polarisation),
 - ✓ Méthodes transitoires parmi les quelles, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée. La vitesse de corrosion peut être déduite de l'enregistrement des courbes intensité-potentiel relatives au comportement de l'échantillon dans le milieu corrodant.

On peut en effet représenter les variations des intensités qui correspondent à la réduction cathodique de l'oxydant et à l'oxydation anodique du métal [1].

Aussi l'étude de la topographie de surface fait appel à différentes méthodes, afin de fournir des informations supplémentaires au niveau microscopique, dans cette étude nous avons utilisé deux méthodes :

- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB)
- ✓ Analyse de surface (EDX).
- ✓ Spectroscopie infrarouge (IR).

- ✓ RMN ^1H
- ✓ Diffraction des rayons X (DRX)
- ✓ Profilomètre.
- ✓ Densité des fonctions théoriques (DFT)
- ✓ Caractérisation par Monte Carlo

II.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

II.1.1. Méthodes gravimétriques

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important. Ces mesures de perte de masse nous donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier.

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [2], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque expérience. [3].

La vitesse de corrosion qu'elle est calculé dans (Eq.II.1) est déterminée après 24 heures d'immersion à température constante égale à 25°C . Après dans des températures variées entre 30°C , 40°C , et 50°C dans un temps d'immersion variée entre 1 heure, 2 heures, et 3 heures.

$$V = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad \left(\frac{\text{mg}}{\text{h}} \times \text{cm}^2 \right) \quad (\text{II.1})$$

Où : $\Delta m = m_1 - m_2$

ΔM : représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t constant dans chaque expérience.

S : est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$EI_G \% = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \quad (II.2)$$

Où V et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur dans les conditions de travail variées (t et T).

II.1.2. Méthode électrochimique

La technique de perte de masse nous donnent une mesure directe de l'évolution des vitesses de corrosion et ainsi l'efficacité inhibitrice du produit testé, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. Ces techniques s'avèrent nécessaires afin de déterminer les différents paramètres de corrosion (E_{corr} , I_{corr} , R_{ct} ,...) et le mécanisme de l'inhibition.

L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...). [3].

II.1.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [4]. Cette méthode décrite par les standards américaines ASTM C 876 est largement utilisée à cause de sa simplicité.

A) Potentiel à circuit ouvert

La surface de l'acier est constituée d'une multitude de micro piles, elles même constituées de zones anodiques et des zones cathodiques. Le potentiel à Circuit Ouvert (OCP) consiste en une période pendant laquelle aucun potentiel ou courant n'est appliqué à l'électrode active. Sur la cellule, la mesure du potentiel est disponible. Donc l'évolution du reste du potentiel peut être enregistré. Cette période est utilisée comme un temps préconditionné ou pour l'équilibration de la cellule électrochimique. L(OCP) est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$ [5].

Ce potentiel, exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence.

Cette méthode affiche l'OCP de l'échantillon dans le temps. Il est aussi appelé " Potentiel Libre " ou " Reste potentiel". Le nombre maximal de points (OCP mesuré, temps) qui peut être enregistré atteint 8000 ou égal à la durée de la période.

La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte qui est son milieu corrosif, crée une différence de potentiel entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence qui a un potentiel stable et invariable; elle représente le potentiel mixte résultant de l'interaction d'un ou de plusieurs systèmes électrochimiques.

Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la « réactivité » ou à la « passivité ». Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de sa concentration et de sa température [6].

B) Méthodes stationnaires (courbes de polarisation)

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps de (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (ou électrode auxiliaire) [7].

Une réaction électrochimique se déroulant à la surface d'une électrode est gouvernée par la surtension appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E (potentiel libre de la réaction). L'intensité du courant qui traverse ce matériau est fonction du potentiel E , représentée par une courbe $I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

Le tracé des courbes stationnaires intensités – potentiel permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodiques et cathodique de l'électrode de travail. Le tracé est délicat car l'état stationnaire est dans la plupart des cas, assez lent à s'établir surtout dans le domaine anodique. [8].

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte des possibilités suivantes:

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode. Le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué. Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon [9].
- La mesure de la résistance de polarisation consiste à la réalisation d'un balayage de potentiel dans un domaine de ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion de l'électrode de travail et de déterminer le courant (i) correspondant. Le sens du balayage se fait du domaine cathodique vers l'anodique à une vitesse de balayage bien déterminée. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu.
- La technique de la résistance de polarisation est une méthode électrochimique non - destructrice de mesure de la densité du courant de corrosion instantanée I_{corr} de l'acier; elle est utilisée dans le suivi de la corrosion. Elle est surtout conçue pour la détermination de la résistance de polarisation R_p d'un matériau et I_{corr} à travers les différences de potentiels autour du potentiel de corrosion.

La méthode implique l'augmentation ou bien la diminution du potentiel à circuit ouvert par une valeur fixe ΔE tout en contrôlant les valeurs du courant Δi dans les plages du potentiel à circuit ouvert (10 à 30 mV). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary (Eq.II.3) Stern - Geary [10].

$$R_p = \left\{ \frac{\Delta M}{\Delta i} \right\} \Delta E \rightarrow 0 \quad (\text{II.3})$$

C) Description des réactions agissant dans l'électrolyte :

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. La distribution des charges électriques à l'interface dépend alors de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal.

La charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée. La double couche correspond par définition à l'interface électrode-électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C_{dl} (capacité de double couche) en parallèle avec une résistance R_{ct} (appelée résistance de transfert de charge) selon le schéma simple ci dessous (Fig. II.1).

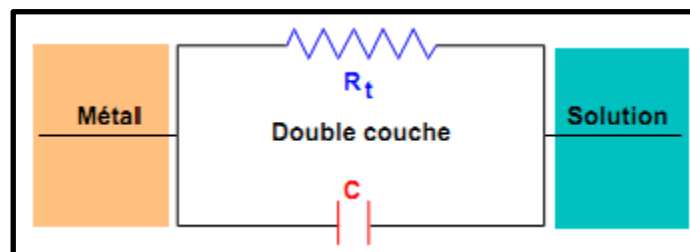


Fig.II.1: Analogie électrique du double couche [11].

II.1.2.2. Droites de Tafel

Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} , a été réalisée précédemment [12]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité du courant et le potentiel $\log i$ (densité de courant) = f (E) (Fig.II.2); l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité du courant de corrosion I_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^2$) [13].

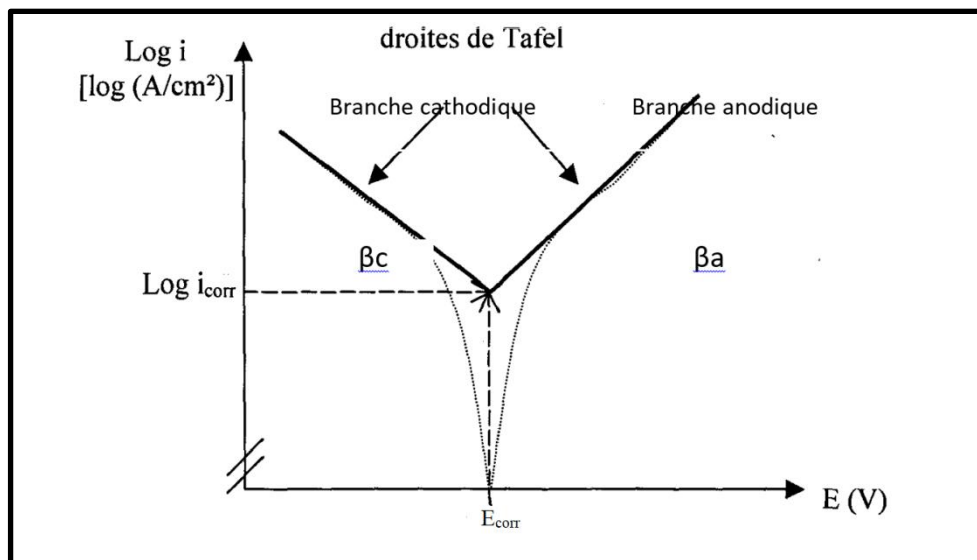


Figure II.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode de Polarisation Linéaire [14]

β_c et β_a représentent respectivement les constantes de Tafel des branches cathodiques et anodiques.

Le domaine de Tafel anodique correspond à :

$$i = i_a = i_0 \exp \frac{\eta}{\beta_a} \quad (\text{II.4})$$

Sachant que : $\eta/\beta_a \gg 1$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{II.5})$$

Le passage au logarithme décimal et la définition des constantes de Tafel anodique a_a et cathodique b_a permet d'obtenir la droite de Tafel anodique :

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad (\text{II.6})$$

Avec $a_a = -2.303 \beta_a \ln i_0$

$$b_a = -2.303 \beta_a$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i = i_c = i_0 \exp \frac{\eta}{\beta_c} \quad (\text{II.7})$$

Sachant que : $\eta/\beta_c \gg 1$

Donc : $\eta = a_c + b_c \log i \quad (\text{II.8})$

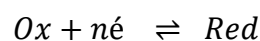
Avec $a_c = -2.303 \beta_c \ln i_0$

$$b_c = -2.303 \beta_c$$

Les deux équations de Tafel anodique et cathodique décrivent les limites de l'équation de Butler - Volmer [15]

II.1.2.3. L'équation de BUTLER-VOLMER

Pour une électrode simple, dans le cas où les réactions sont limitées par la vitesse de transfert de charge, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité du courant. Pour une réaction chimique générale :



D'après la loi de Faraday, la densité de courant i est proportionnelle à la vitesse de réaction v ($\text{mol}^2/\text{s}^{-1}$) :

$$V(t) = \frac{i(t)}{nFS} \quad (\text{II.9})$$

La densité de courant démontrée auparavant est donnée par l'expression suivante l'idée est de faire apparaître une expression mathématique qui relie la densité de courant i et le potentiel E à partir de cette relation

$$i = nSFv \quad (\text{II.10})$$

$$i = nSFv = nF(V_a - V_c) \quad (\text{II.11})$$

D'autre part il est possible d'exprimer les vitesses anodique et cathodique en fonction de la concentration des espèces Ox et Red présentes au voisinage de l'électrode. Les constantes de vitesses électrochimiques « K_a » et « K_c » peuvent être exprimées en fonction de l'enthalpie d'activation selon l'expression suivante :

$$V_a = K_a \times C_{Ox} \quad \text{et} \quad V_c = K_c \times C_{Red}$$

Ou :

$$K = K_0 \exp \frac{\Delta G}{RT}$$

Ces constantes vont finalement dépendre du potentiel appliqué à l'électrode ainsi que le potentiel d'équilibre du couple considéré et un coefficient α appelé coefficient de transfert de charge ou : $0 < \alpha < 1$ généralement $\alpha = 0.5$

Donc :

$$K_a = k_0 e^{\frac{(1-\alpha)(E-E^0)}{RT}} \quad \text{et} \quad K_c = k_0 e^{\frac{\alpha(E-E^0)}{RT}}$$

La densité de courant i est la somme d'une densité de courant anodique (i_a) et une densité de courant cathodique (i_c) : $i = i_a + i_c$, $B_{Ox} + ne = B_{Red}$

L'équation de Butler-Volmer qui entraîne un transfert de n électrons s'écrit :

$$I = i_a + i_c = nFSK_a C_{red,S} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFSK_c C_{ox,S} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (\text{II.12})$$

Dans cette équation C_{Ox} et C_{Red} représentent respectivement la concentration de B_{Ox} et B_{Red} à la surface de l'électrode, α est appelé coefficient de transfert de charge. A l'équilibre la vitesse de réaction est nulle :

$$i = i_a + i_c = 0, \quad E = E_{eq}$$

Par conséquent :

$i_a = -i_c = i_0$ Où i_0 définit la densité de courant d'échange d'une réaction à l'électrode. Cette grandeur caractérise la vitesse du transfert de charge à l'équilibre.

Sous ces conditions d'équilibre, la concentration des espèces B_{ox} , B_{red} impliquées dans la réaction de transfert de charge est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b).

$$i_a = nFSK_a C_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{eq}\right) = nFSK_c C_{ox,b} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{eq}\right) \quad (II.13)$$

Si on introduit cette équation dans l'équation (I-3), on obtient encore une autre forme de l'équation de Butler-Volmer :

$$I = i_0 \frac{C_{red,S}}{C_{red,b}} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq})\right] - i_0 \frac{C_{ox,S}}{C_{ox,b}} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq})\right] \quad (II.14)$$

On peut introduire dans cette équation la surtension $\eta = E - E_{eq}$ et les coefficients de Tafel anodique et cathodique $\beta_a = RT/nF$, $\beta_c = RT/(1-\alpha)nF$

Ceci donne :

$$I = i_0 \frac{C_{red,S}}{C_{red,b}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \frac{C_{ox,S}}{C_{ox,b}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (II.15)$$

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte la dernière relation devient :

$$I = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (II.16)$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler –Volmer. Elle s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par un transfert de charge.

II.1.2.4. Méthodes transitoires: La spectroscopie d'impédance électrochimique

En plus des techniques stationnaires qui permettent d'étudier les processus les plus simples, les techniques non stationnaires sont nécessaires pour analyser des systèmes électrochimiques plus complexes. L'utilisation de ces dernières repose sur des principes analogues à ceux qui justifient l'emploi des méthodes de relaxation en cinétique chimique à l'équilibre. Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures

impédancimétriques a été introduite en 1960 par Sluyters [16]. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation [17].

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir les méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et les méthodes de faible amplitude (Impédancimétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [18] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S I E) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E est employée actuellement dans l'étude de la corrosion et son inhibition.

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charge, diffusion, adsorption...) est bien élucidé. Les valeurs de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation permettent de calculer 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,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [19].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La SIE permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition [20]; l'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$EI_{Rct} \% = \frac{R_{Rct} - R_{Rct}^0}{R_{Rct}} \times 100 \quad (\text{II.17})$$

Où R_{ct} et R_{Rct}^0 représentent respectivement les résistances de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteurs.

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Le transfert de charge lors d'une réaction électrochimique se produisant à l'interface électrode /électrolyte fait partie d'une succession d'étapes élémentaires:

- Transport des espèces réactives au sein de la solution, souvent associé avec des réactions chimiques en volume,
- Adsorption des espèces réactives sur l'électrode,
- Réactions inter faciales électrochimiques et chimiques.

L'adsorption et les réactions inter faciales sont propres à la surface de l'électrode, mais le transport de matière est un phénomène qui se déroule en phase homogène [20]

La technique de mesures d'impédances électrochimiques consiste à mesurer la réponse d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes et qui permet de confirmer le comportement du système à celui d'un système linéaire. Ce procédé de linéarisation du système permet de définir l'interface électrochimique entièrement en termes linéaires et de modifier celle-ci, c'est à dire d'en donner une représentation sous la forme d'un circuit électrique équivalent [21].

Lorsqu'on impose à une électrode, en équilibre, une tension sinusoïdale de fréquence (ω), la réponse enregistrée est un courant sinusoïdal déphasé d'un angle (θ) par rapport à la tension. L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdal par une impédance complexe qui est en partie ohmique et en partie capacitive. L'impédance Z de l'interface électrode/solution dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacitance de la double couche électrique et de la fréquence (ω) de la tension électrique sinusoïdale. La polarisation réduit la conductivité électrique du système et les propriétés à l'interface métal/solution changent aussi. Le comportement électrochimique du système électrode/solution est évalué par des mesures électrochimiques et électriques [22].

II.1.2.4.1. Définition de l'impédance électrochimique

L'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire, c'est une fonction de transfert. Cette quantité est utilisée en l'extrapolant aux systèmes non-linéaires tels que les interfaces électrochimiques.

L'impédance Z représente le rapport entre le potentiel et le courant, comme défini par la loi d'ohm :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{II.18})$$

Avec $\omega = 2\pi f (\text{rad.s}^{-1})$

f : La fréquence en Hertz (Hz).

Lorsque la fréquence tend vers zéro ($f = 0$), la valeur de l'impédance Z tend vers une résistance pure : $Z = R$ [23].

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage (θ).

$$E = E_0 \times \sin \omega t \quad (\text{II.18})$$

Sachant que :

- E_0 : est l'amplitude du signal,
- ω : La fréquence angulaire ou pulsation
- t : Le temps en secondes.

La réponse à ce signal est donc :

$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (\text{II.19})$$

Où :

- θ : est l'angle de déphasage entre la tension et le courant
- I_0 : est l'amplitude du signal résultant.

L'impédance est une quantité caractérisée par le module $|Z|$ et un angle θ :

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m(\omega) \quad (\text{II.20})$$

$$Z = Z' - jZ'' \quad (\text{II.21})$$

Tel que : $j^2 = -1$

L'impédance Z est composée de deux parties : une partie réelle soit Z' et l'autre Imaginaire $-Z''$.

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur.

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z|. \cos \theta \quad (\text{II.22})$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z|. \sin \theta \quad (\text{II.23})$$

- Impédance résistive : $Z' = R$ et $Z'' = 0$.
- Impédance capacitive : $Z' = 0$ et $Z'' = 1/-j\omega C$

- Impédance inductive : $Z' = 0$ et $Z'' = j\omega L$

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique selon la méthode décrite, nous utilisons un potentiostat /galvanostat Digital (DAC : Numérique à Convertisseur Analogique) de marque VSP à deux canaux muni d'un logiciel EC- Lab. Le DAC délivre un potentiel dans la gamme de fréquences ± 10 v avec une résolution égale à son LSB (LSB= 305, 18 μ V) et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournit par un générateur programmable incorporé à l'analyseur de fonction de transfert. Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et l'intensité du courant. [23].

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisses et $-Z_i(\omega)$ en ordonnées (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats à hautes fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques [24].

II.1.2.4.2. Circuits équivalents

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, etc. Les analyses de l'impédance électrochimique sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [25].

En faisant l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique, les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier.

Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié [26].

Sous certaines conditions, le circuit équivalent, composé d'une capacité C_{dl} correspondant à la capacité de la double couche et d'une résistance R_{ct} , résistance de transfert de charge, branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode-solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance R_s en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de référence et de travail.

Un circuit équivalent plus réaliste comporte toujours la chute ohmique R_s et la capacité de la double couche C_{dl} , par contre la résistance de transfert est remplacée par l'impédance faradique Z_F composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion Z_D . Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction [27]. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg.

Ces circuits électriques sont donc représentatifs des processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/solution.

a. Circuit équivalent de Randles :

Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance finie de l'électrolyte R_s (Fig. II.3).

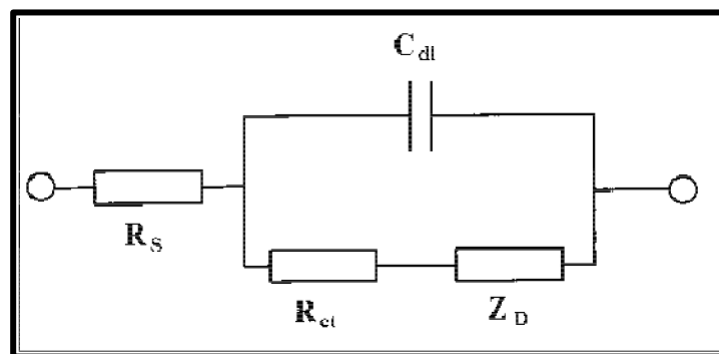


Figure II.3. Circuit équivalent de Randles

L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1mHz et 100 KHz) et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence.

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalisé) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme une dispersion de capacités ou un changement de capacité en fonction de la fréquence.

Le diagramme de Nyquist permet donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple).

Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenus d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus réactionnel reste difficile à déduire [28].

Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

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 [29].

b. Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{ct} sont introduites en parallèle (Fig. II.4) 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. En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence.

Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle [30].

La résistance de transfert de charges 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 (Fig. II.4)

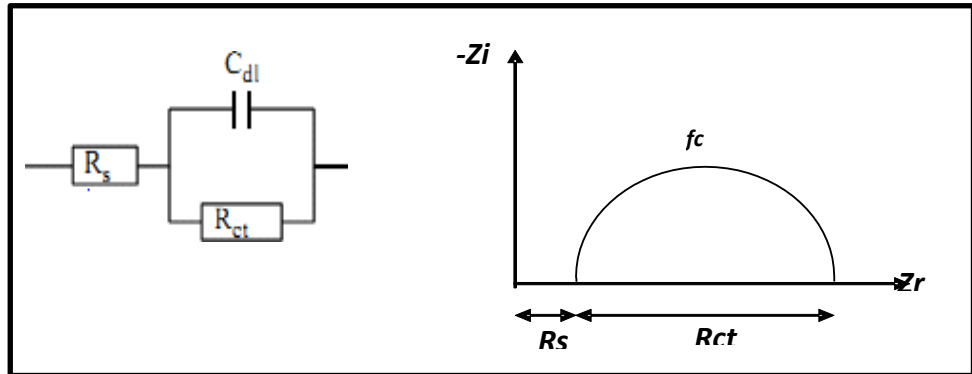


Figure.II.4: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.

c. La diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance de transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est donnée par l'équation II.24:

$$Z_w = (i - j) \sigma 2\pi f c^{-1} \quad (\text{II.24})$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. L'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Fig.II.5).

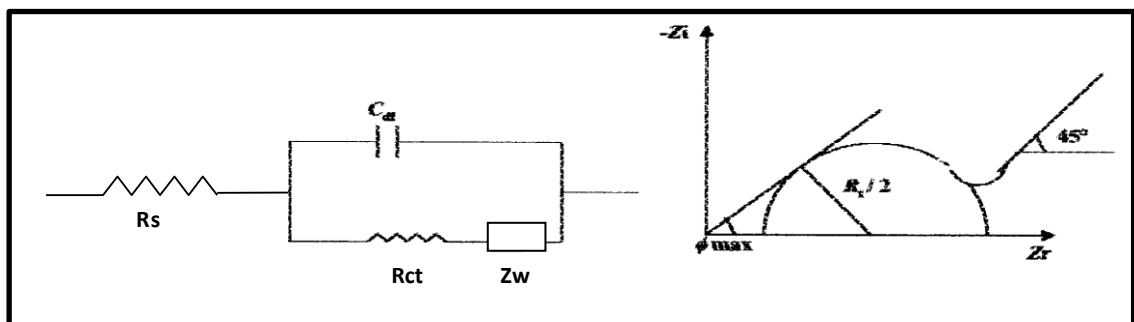


Figure II.5: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec diffusion.

avec transfert de charge et diffusion avec diagramme d'impédance correspondant.

Rs: résistance de l'électrolyte,
Rct : résistance de transfert de charges,
Cdl: capacité de la double couche,
Zw: impédance de Warburg.

d. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Fig. II.6). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [31].

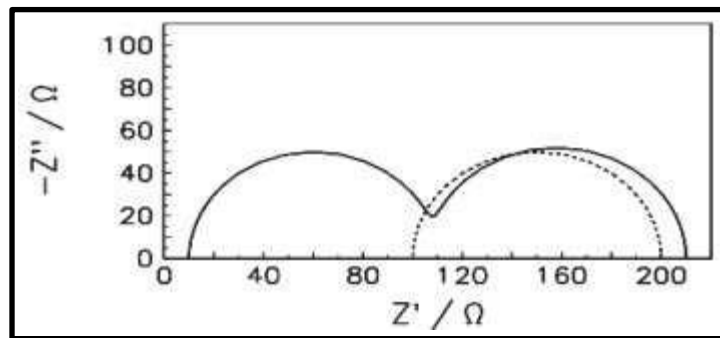


Figure. II.6: Diagramme d'impédance en présence d'effets d'adsorption

II.2. Techniques d'Analyse de Surface :

La corrosion est un phénomène électrochimique, de ce fait, les méthodes d'analyse de surface rendent compte de l'état du métal (dissolution, immunité ou passivité) sont nécessaires pour compléter l'interprétation des résultats obtenus par mesures électrochimiques. On distingue une multitude d'essais, parmi ceux qui ont été effectués au sein de notre laboratoire.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Cette méthode d'analyse permet de déterminer la structure des composés minéraux. Ce système d'analyse, utilisant un faisceau incident de rayons X, est basé sur la loi de diffraction de Bragg, Eq (II.25).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.25})$$

Il fournit donc une information sur la distance d entre les plans réticulaires du composé à analyser à partir de la longueur d'onde λ du faisceau diffracté.

Ce type d'analyse est aussi utilisé pour la détermination des contraintes résiduelles présentes à la surface d'un matériau (dues par exemple à sa mise en forme), par la variation de la distance réticulaire qu'elles entraînent.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [31]. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible; aucun détail de dimension supérieure à 0,2 μm ne peut être observé.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [32].

II.2.3. Microscopie optique (MO) :

La microscopie est un ensemble de techniques permettant d'obtenir une image des structures et des objets de petites dimensions invisibles à l'œil nu en rendant possible l'imagerie jusqu'à l'échelle atomique, la microscopie est aujourd'hui utilisée dans de nombreuses disciplines scientifiques tel que la chimie analytique, l'électrochimie et la biologie.

Le principe est dans tous les cas le même : une onde est envoyée sur la préparation ou émise par la préparation. Cette onde est captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui crée une image observable. Cette image est soit observée à l'œil nu, soit photographiée, soit enregistrée par caméra CCD et stocké sur ordinateur pour retraitement.

Dans l'étude électrochimique et corrosive la microscopie permet:

- Le suivi de la formation des films passifs des aciers inoxydables dans un milieu électrolytique
- D'imager les surfaces immergées dans un milieu liquide et caractériser leur réactivité chimique (SECM)
- La compréhension des mécanismes réactionnels
- Réactivité redox de diverses interfaces physico-chimiques
- de voir les zones corrodées des matériaux (S optique)

II.2.4. Spectroscopie Infrarouge (IR) :

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio-ultracourtes.

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 μm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 μm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [33].

II.2.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis) :

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie

de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_1 + E_2 = h\nu \quad (\text{II.26})$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon LC \quad (\text{II.27})$$

ε : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve.

C : Concentration du substrat.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

II.2.6. Profilomètre:

Le profilomètre optique est un système de mesure sans contact utilisé pour évaluer avec une extrême précision l'état de surface (profilage et topographie), la rugosité et le contour d'une pièce donnée, quelle que soit sa forme (plane, bombée ; convexe...), sa texture, sa taille ou son poids.

La majorité des profilomètres sans munis d'un contrôleur intégré (compact), afin de permettre une mesure « sous tous les angles ». La facilité de déplacement et de positionnement aide à l'obtention d'une topographie 3D (4D sur certains modules) à l'échelle micro-nanométrique.

Plusieurs technologies sont utilisées en profilometrie optique mais les plus répandues auprès des fabricants sont la variation focale, la microscopie confocale, l'interférométrie en lumière blanche, l'holographie, et la réflectométrie par projection de lumière structurée.

- [1] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. Electrochem. Soc. Vol 134.1989.
 - [2] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
 - [3] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
 - [4] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009 .
 - [5]. Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, 1993.
 - [6] H.H.Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2007.
 - [7] C.Gabrielli H.Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaire, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris 2010.
 - [8]J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley , Sons, 2005
 - [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner; Electrochimie: méthodes et application, édition Masson, Paris (1983).
 - [10] K. S. Cole et R. H. Cole : Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys.,vol 9.1941 .
 - [11] B. Sapoval : Linear and non-linear behavior of fractal and irregular electrodes. Solid State Ionics, vol 75.1995.
 - [12] R. de Levie : Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, volume VI. Wiley, New York, 1967 .
-

- [13] A. Lasia : Modern aspects of electrochemistry. Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 1999.
- [14] C. A. Schiller et W. Strunz : The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. *Electrochim. Acta*, 46(24-25), 2001.
- [15] J. Newman : Resistance for flow of current to a disk. *J. Electrochem. Soc.*, vol 113.1966.
- [16] M. Znini, et all . Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol 5, 2012.
- [17] M. Hazwan, et all . The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. *Arabian Journal of Chemistry* .2011 .
- [18] A. Howida ,et all. Novel Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for 7075-T6 Aluminium Alloy in an Aqueous Medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* vol 9 .2014.
- [19] A .Singh et M.A, Quraishi . *Azwain (Trachyspermum coticum)* seed extract as an efficient corrosion Inhibitor for Aluminium in NaOH solution. *Research Journal of Recent Sciences* Vol. 1.2012.
-

CHAPITRE III :
RESULTATS ET
DISCUSSION

III. Résultat et discussion

Partie 1. Matériau utilisé

III.1.1. Le métal utilisé

III.1.1.1. Composition chimique de l'acier utilisé

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est une pièce parallélépipède en acier au carbone non allié pour traitement thermique de nuance C35 (XC38 ancienne dénomination classique) (0,28 cm²) dont la composition chimique et massique est donnée dans le tableau III.1 :

Tableau III.1. Teneurs en masse des impuretés présentes dans l'acier.

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
%massique	0.30- 0.35	0.5- 1.0	0.15- 0.35	0.035	0.035	balance

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Mn, Si, S, P, (quelques millièmes de %) sont relativement faibles. La faible proportion de ces éléments permet de se baser sur le diagramme Fer-Carbone ; les frontières seront très peu déplacées par leur présence. Toutefois, malgré leurs basses teneurs, les éléments "résiduels" affectent considérablement le comportement mécanique de l'acier.

III.1.1.2. Essais de traction et dureté

Les résultats des essais de traction et de dureté réalisés à la température ambiante sur des éprouvettes d'un tronçon en acier XC38 sont représentés respectivement dans le tableau III.2 :

Tableau III.2. Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé).

Rm N/mm ²	Re N/mm ²	A %	Dureté HB
550	280	19	130

III.1.1.3. Observation métallographique

L'examen au microscope optique de sections polies prélevées du cœur d'échantillons du clapet sous différents grossissements dans différentes zones a révélé une structure de prédominance ferrito-perlitique fine relativement homogène.

Une analyse au microscope optique révèle les deux phases en présence. Comme le présente la figure III.1, la ferrite ou phase α apparaît bien plus claire que la perlite, constituée de ferrite α et cémentite (Fe_3C).

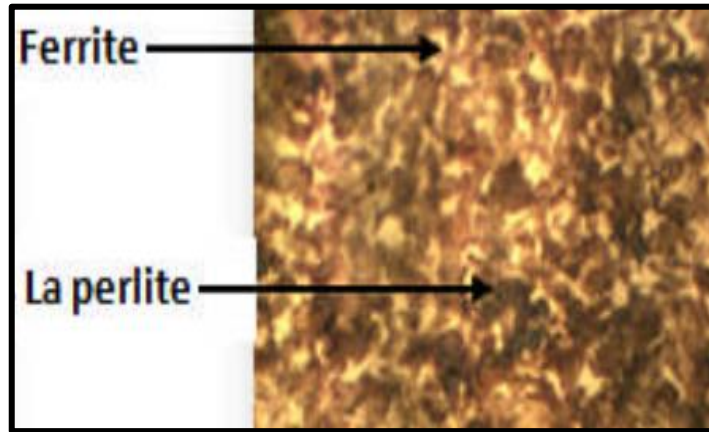


Figure III.1: Micrographies optiques de l'acier XC38 avec grossissement 200X.

III.1.1.4. Préparation des surfaces

Puisque la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée par un polissage mécanique.

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries (400-2500), afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été rincés avec l'eau distillée, nettoyés avec l'acétone et en fin séchés à l'air.

III.1.2. Inhibiteur utilisé

III.1.2.1. Nom scientifique de la base Schiff (Inhibiteurs testés)

L'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC)

III.1.2.2. Structure moléculaire (fig.III.1)

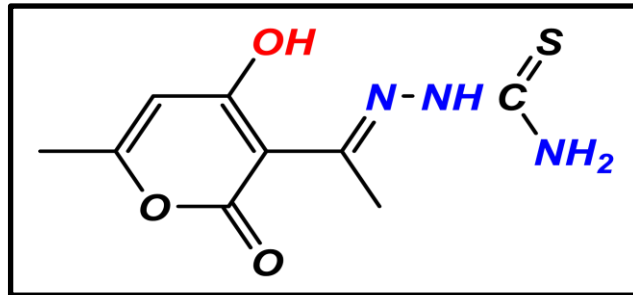


Figure III.2. Structure moléculaire de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

III.1.2.3. Synthèse

La DHATSC est préparée par réaction d'un mélange équimolaire de (0.01 mol) d'acide déhydroacétique et du thiosemicarbazide. Nous avons fait réagir la thiosemicarbazide (2.41g) avec l'acide déhydroacétique (1.68g) dans 30 ml d'éthanol absolue et 10 ml d'eau distillée (Fig.IV.2). Sous agitation, le mélange est porté à reflux pendant trois heures. Après un refroidissement à température ambiante, un produit cristallin de couleur jaunâtre s'est déposé, après filtration et lavage à l'eau distillée. Des cristaux de forme parallélépipédiques de couleur jaune convenant à une analyse au RX, ont été isolé à partir d'un mélange (méthanol / eau) : 60/40.

III.1.2.4. Réaction de la synthèse : présenté dans la figure III.3 :

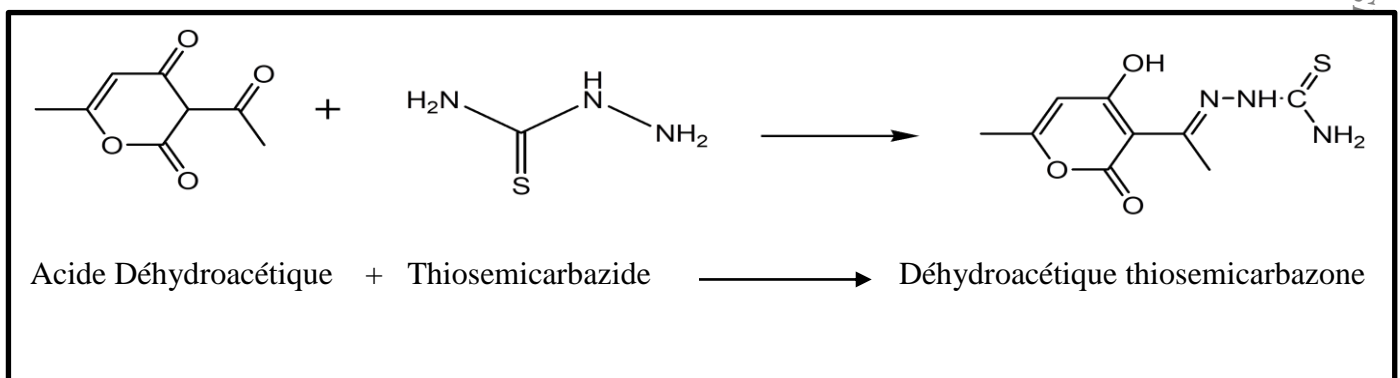


Figure III.3. Réaction chimique de la formation de (DHATSC).

Le tableau III.3 résumant les principes caractéristiques de nos ligands :

Tableau III.3. Données analytique des ligans.

Composé	Formule brute	Rendement (%)	T _f (°C)	Analyse élémentaire expérimentale (calculée)		
				C (%)	H (%)	N (%)
DHATSC	C ₉ H ₁₁ O ₃ N ₃ S	57	199	36.10 (35.40)	3.98 (3.60)	14.02 (13.77)

III.1.2.5. Etude Spectrale

La structure de composé synthétisé a été confirmée par l'étude spectrale avec les méthodes suivantes :

III.1.2.5.1. Spectre infra rouge : les résultats sont présentées dans le tableau III.4

Tableau III.4. Données spectrales du spectre (IR) pour l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

$\nu(NH_2)_s$	3310 cm^{-1}	$\nu(NH_2)_s$	3310 cm^{-1}
$\nu(NH_2)_a$	3290 cm^{-1}	$\nu(C = N)$	1683 cm^{-1}
Respiration de cycle	1029 cm^{-1}	$\nu(NH)_{hydrazine}$	3130 cm^{-1}

En infra-rouge (fig.III.4), la structure est caractérisée par deux bandes vers 3300 et 3100 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux deux groupements amine NH et NH₂. La bande du groupement imine C=N apparait vers 1600 cm^{-1} , les doubles liaisons du cycle aromatique, on les trouve vers 1400 cm^{-1} et une bande intense du groupement C=S à 1250 cm^{-1} .

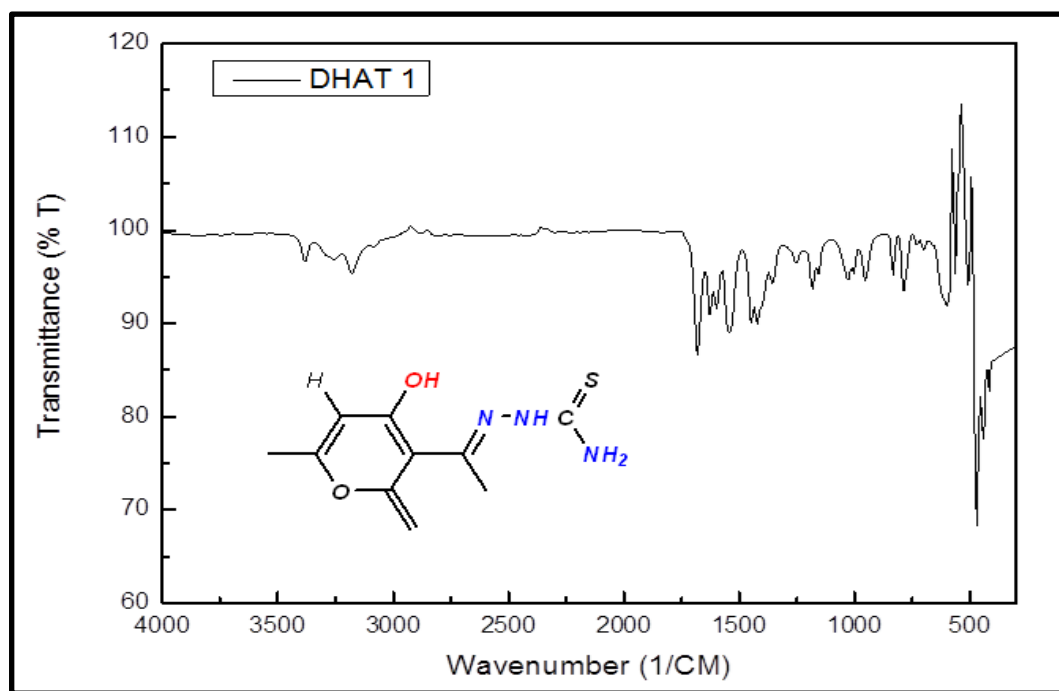


Figure III.4. Spectre Infra Rouge de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

III.1.2.5.2. Spectre RMN ¹H : les résultats sont présentés dans le tableau III.5

Tableau III.5. Données spectrales du spectre (RMN ¹H) pour l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

Spectre RMN ¹ H (déplacement chimique) :			
δHa	= 2.10 ppm (s)	δHc	= 2.51 ppm (s)
δHa	= 6 ppm (s)	δHc	= 9.50 ppm (s)
δHa	= 7.89 ppm (s)	δHa	= 7.89 ppm (s)

En RMN du proton (fig.III.5), on remarque un singulet vers 11,3 ppm correspond au proton porté par l'azote. Le proton du groupement OH résonne sous forme de singulet à 6.7 ppm. Les deux protons portés par le deuxième azote résonnent sous forme de singulet vers 7,7 ppm, le proton du cycle aromatique sort à 6.2 ppm et les deux radicaux methyl apparaît vers 2.1 et 2.2 ppm.

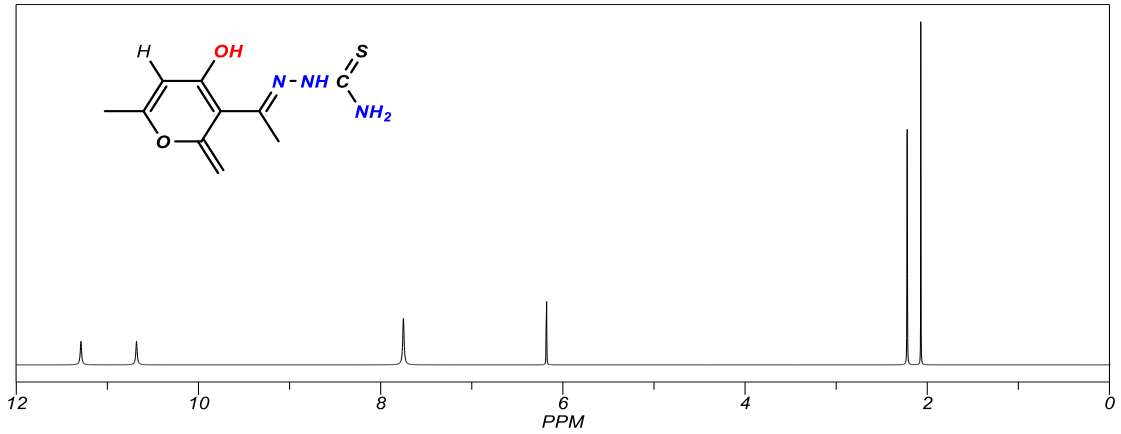


Figure III.5. Spectre RMN ^1H de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

III.1.2.5.3. Spectre DRX

Les diagrammes DRX en poudre ont été observés pour l'inhibiteur dans la figure III.6.

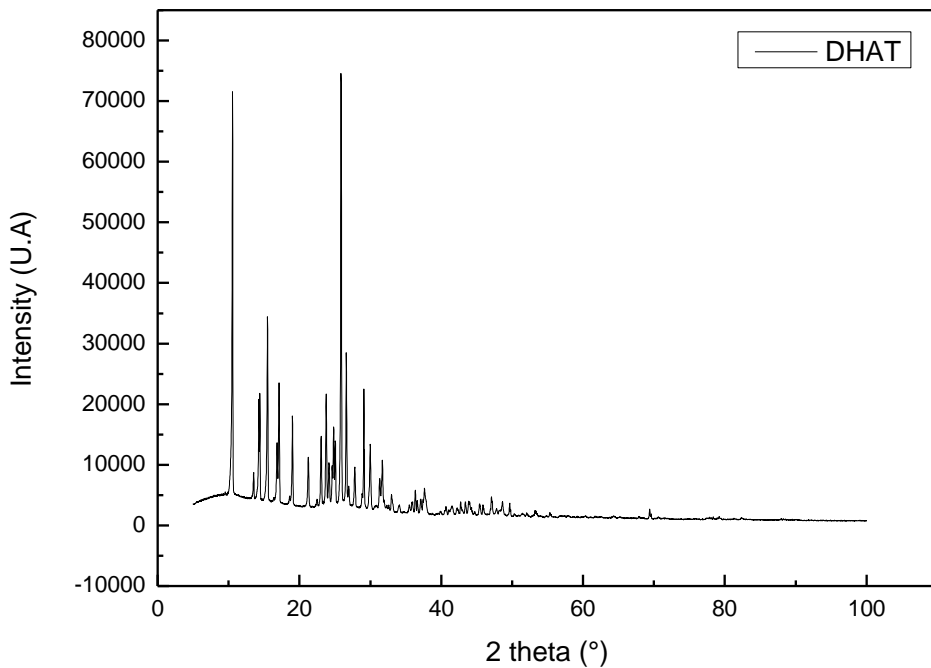


Figure III.6. Spectre DRX de l'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC).

Il est clair d'après le diagramme DRX de notre composé, que ce matériau était sous forme cristalline [1, 2].

III.1.2.6. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37% dans laquelle l'inhibiteur est dissous. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 60, 80, 100, et 200ppm.

Partie 2: Effet de la concentration sur l'influence de L'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC) sur la corrosion de l'acier

III.2.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique, cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de nécessite pas un appareillage important.

Les essais gravimétriques ont été réalisé dans un tube à essai de 100 ml, le volume de l'électrolyte est de 10 ml et les échantillons d'acier sont de forme parallélépipède, ils sont immergés en position vertical, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papier abrasif décroissante allant jusqu'à 2000, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage à l'air avant l'immersion pendant une durée de temps (14 jours), les résultats sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids après un différent temps d'immersion à la température ambiante.

C (PPM)	$\Delta M(G)$	W (MG.CM ² .H ⁻¹)	E%
HCL	0,2685	$6,15 \times 10^{-5}$	/
60PPM	0,08399	$1,92 \times 10^{-5}$	68,78
80PPM	0,0588	$1,35 \times 10^{-5}$	78,05
100PPM	0,043	$0,984 \times 10^{-5}$	84
200PPM	0,0119	$0,2675 \times 10^{-5}$	95,7

D'après le tableau III.6 et la figure III.7, on a constaté que :

En l'absence d'inhibiteur, la perte de masse de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion, c'est-à- dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu agressif, par contre on remarque que l'addition de l'inhibiteur diminue considérablement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion.

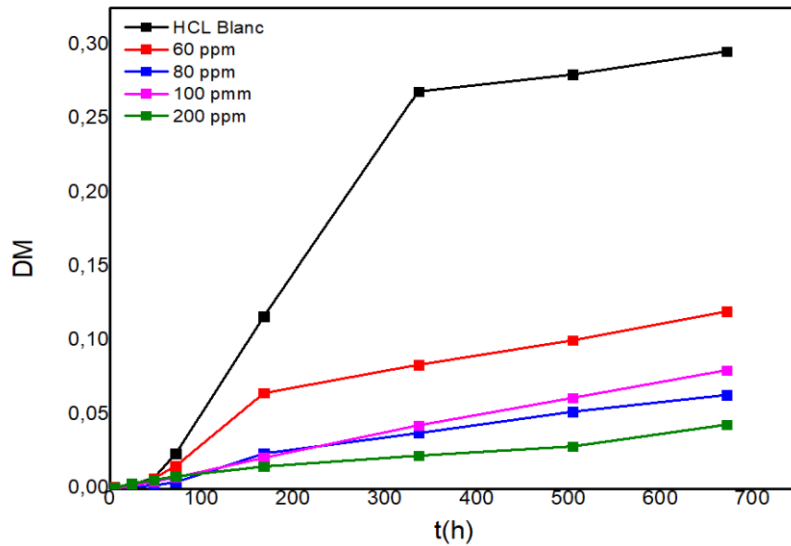


Figure III.7 : L'évolution de la perte de masse en fonction du temps.

La figure (III.8) représente la variation de la vitesse et l'efficacité de l'inhibition de corrosion en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, dans HCl 1M.

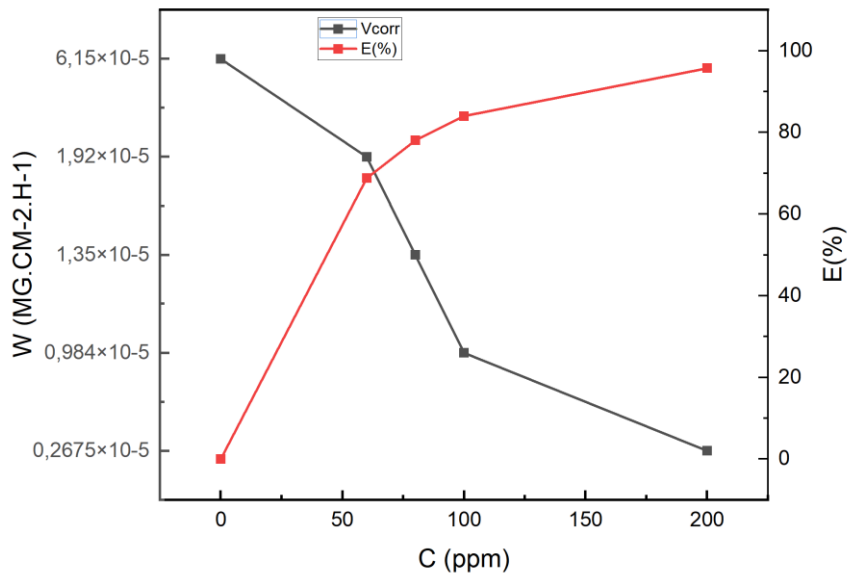


Figure III.8 : l'évolution de la vitesse et l'efficacité de l'inhibition de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

L'analyse des résultats présentés dans la figure III.8. montre que la vitesse de corrosion diminue ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, qui atteint une valeur maximale de 95,7 %, pour concentration de 200 ppm.

Cette diminution de la vitesse de corrosion peut être attribuée à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, qui résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal des résultats similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs [3-5].

III.2.2. Les mesures électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes piloté par un potentiostat-galvanostat (SP 300) le tout est connecté à un ordinateur :

- L'électrode de référence : Ag/AgCl /KCl saturée
- L'électrode auxiliaire : La contre électrode, est en platine.
- L'électrode de travail : une tige en acier.

Pour une meilleure reproductibilité des résultats obtenus, les électrodes de travail et de référence sont toujours immergées à la même hauteur tout en respectant la même distance entre elles. Le potentiel de l'électrode de travail (l'acier) est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

III.2.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'information directe sur la cinétique de la corrosion. Ils fournissent des informations thermodynamiques qualitatives [6,7].

La figure III.9 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier (E_{corr}) durant 30 min d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur, les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

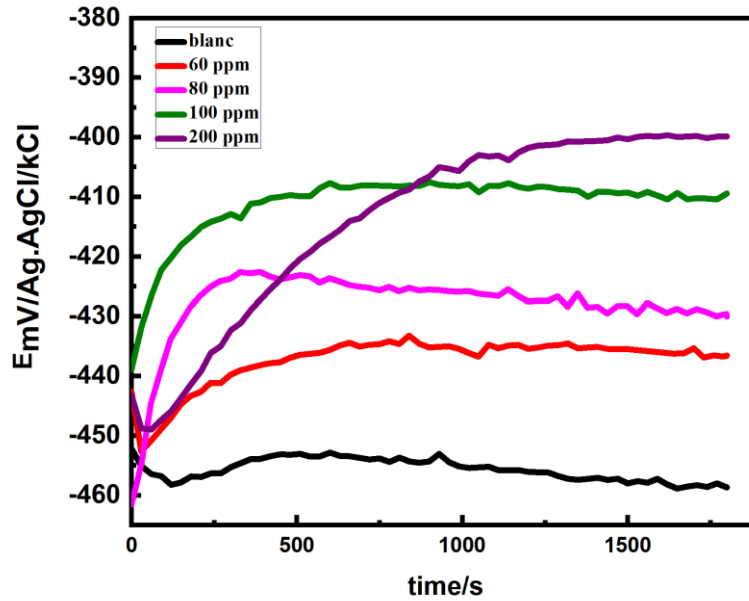


Figure III.9. L'évolution du potentiel de corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M.

D'après la figure III.8 nous remarquons que, le potentiel se déplace vers des valeurs plus électropositives en l'absence d'inhibiteur ce processus peut être attribué à dissolutions de l'acier.

La présence de l'inhibiteur a une influence sur les valeurs du potentiel avec toutes les différentes concentrations en déplaçant le potentiel vers des valeurs plus électropositives, ce décalage de potentiel indique la couverture de la surface du métal avec des certains composés de l'inhibiteur, des résultats similaires ont été trouvé par d'autres chercheurs [8].

III.2.2.2. Les courbes de polarisations :

Les courbes de polarisation ont également obtenues pour différentes concentration à la température ambiante. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -200 à +200 mV, avec une vitesse de balayage de 0.5mV/sec. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes.

La figure III.10 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25°C en absence et en présence des inhibiteurs à différentes concentration, les mesures sont réalisées après la stabilité du potentiel d'abandon.

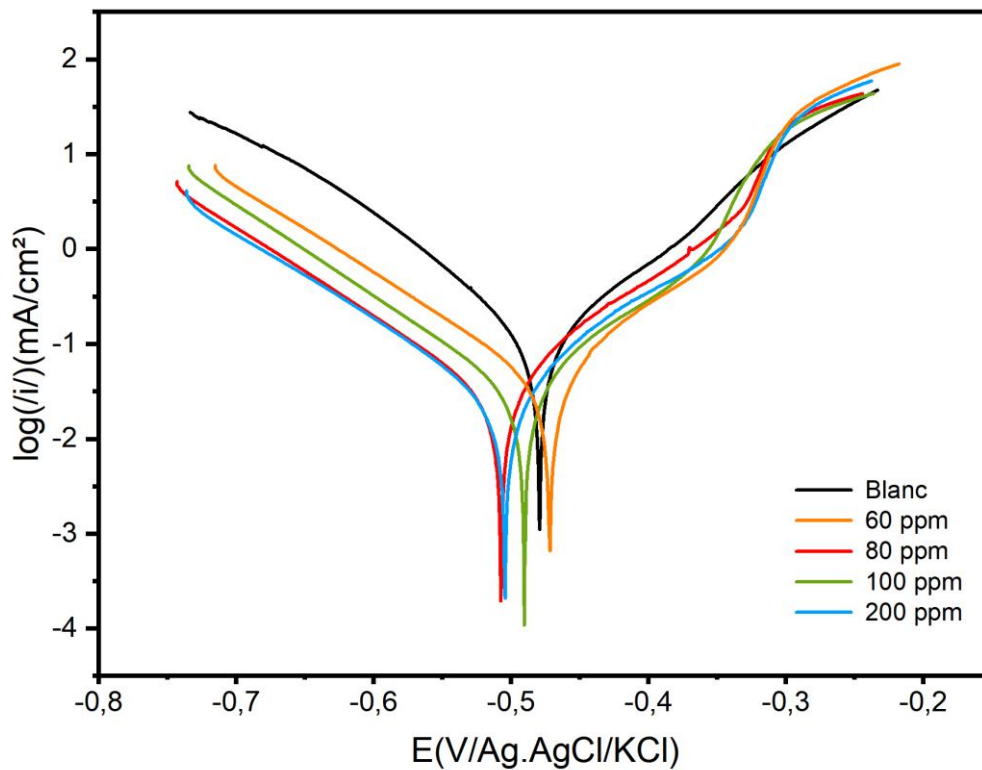


Figure III.10. Courbes de polarisation de l'acier dans l'HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques Le tableau III.7 déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenus, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion (E).

Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

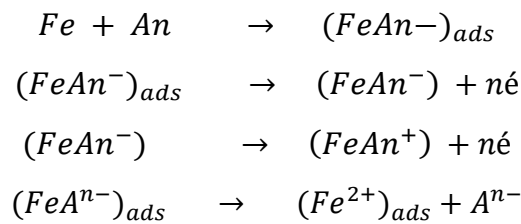
Tableau III.7. Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentrations.

<i>C</i> (ppm)	$E_{corr/Ag/AgCl}$ (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm.cm ²)	$E\%$ (I)	$E\% R$
Blanc	-436,55	353,45	175 .5	869.9	1,34	/	/
60	-471,94	79,86	97.6	254.68	71	77,41	81,13
80	-507,42	32,58	81.6	300.04	104	90,78	87,12
100	-490,41	37,68	273 .6	583.6	136	89,34	90,147
200	-504,46	27,69	82 .9	192 .9	189	92,18	92,91

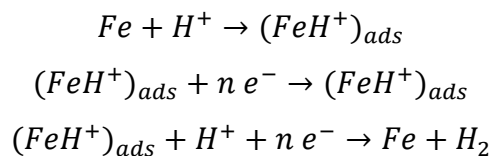
L'analyse du tableau III.7 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

L'addition de l'inhibiteur provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques.

Dans le domaine anodique : correspondant à la cinétique de dissolution de l'acier dans des milieux acides peuvent être décrite par le mécanisme suivant [9-11]:



Dans le domaine cathodique : correspondant à la réduction des protons :



L'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif se traduit par une légère modification de la pente de droite de Tafel cathodique, ce qui montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pur.

L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites en diminuant la surface active disponible pour la réduction du proton. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux. Citons dans ce contexte, à titre d'exemple le comportement de l'acier XC38 dans l'acide sulfurique en présence du 2-Mercapto-1-méthyl Imidazole [12].

Pour pouvoir classer les inhibiteurs de corrosion comme inhibiteur anodique, cathodique ou mixte Selon plusieurs chercheurs [13-15] :

- Si le déplacement du potentiel de corrosion doit être supérieure à 85mV par rapport au potentiel de corrosion du blanc le type de l'inhibiteur cathodique ou anodique ;
- Si le déplacement doit être inférieur à 85 mV, l'inhibiteur considéré comme inhibiteur de type mixte Et selon N. Djeddi et al [16] ;
- Si Les valeurs de β_a et β_c ne change pas de manière régulière, l'inhibiteur considéré comme de type mixte.

D'après ces données on a confirmé que les molécules de l'inhibiteur DHATSC sous investigation peuvent être classées comme inhibiteur mixte.

Le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation de l'acier et la densité du courant dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des notions importantes sur l'efficacité de film formé lors du phénomène d'inhibition.

Les résultats obtenus par la technique de RPL montrent que la résistance de polarisation de l'acier augmente et la densité du courant diminue au fur et à mesure de l'augmentation de concentration en inhibiteur de corrosion dans la solution (figure III.11).

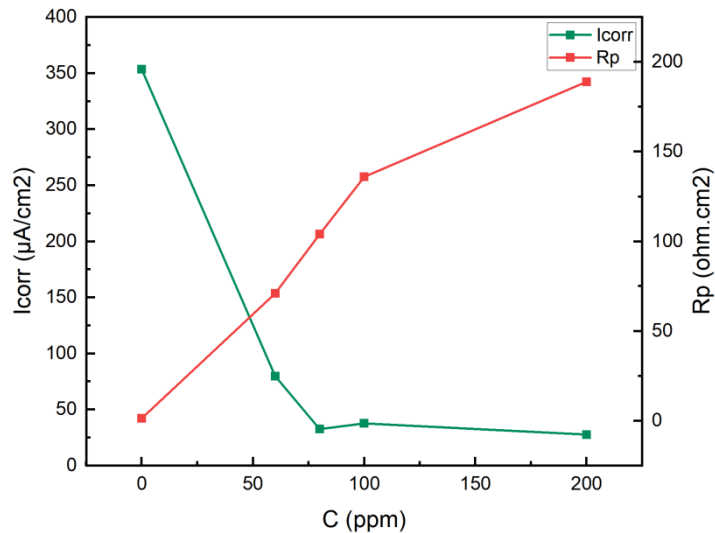


Figure III.11. L'évolution de la résistance de polarisation, et la densité du courant en fonction de la concentration.

L'élévation de la résistance de polarisation est provoquée par le blocage des sites actifs anodique ou cathodique de la surface métallique de l'acier par suite à la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbé [17].

III.2.2.3. Les impédances électrochimiques :

De nombreux travaux [18,19] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection. Des travaux antérieurs menés au laboratoire [20,21] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimique, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés, nous accédons à R_p , à C_{dl} et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, pour différentes concentration. Les mesures ont été effectuée dans la gamme de fréquence 50KHz- 10mHz et une amplitude de 10mV.

La figure III.12. présente les diagrammes de Nyquist de l'interface acier /solution, obtenus au potentiel d'abandon dans HCl 1M à différentes concentration en inhibiteur :

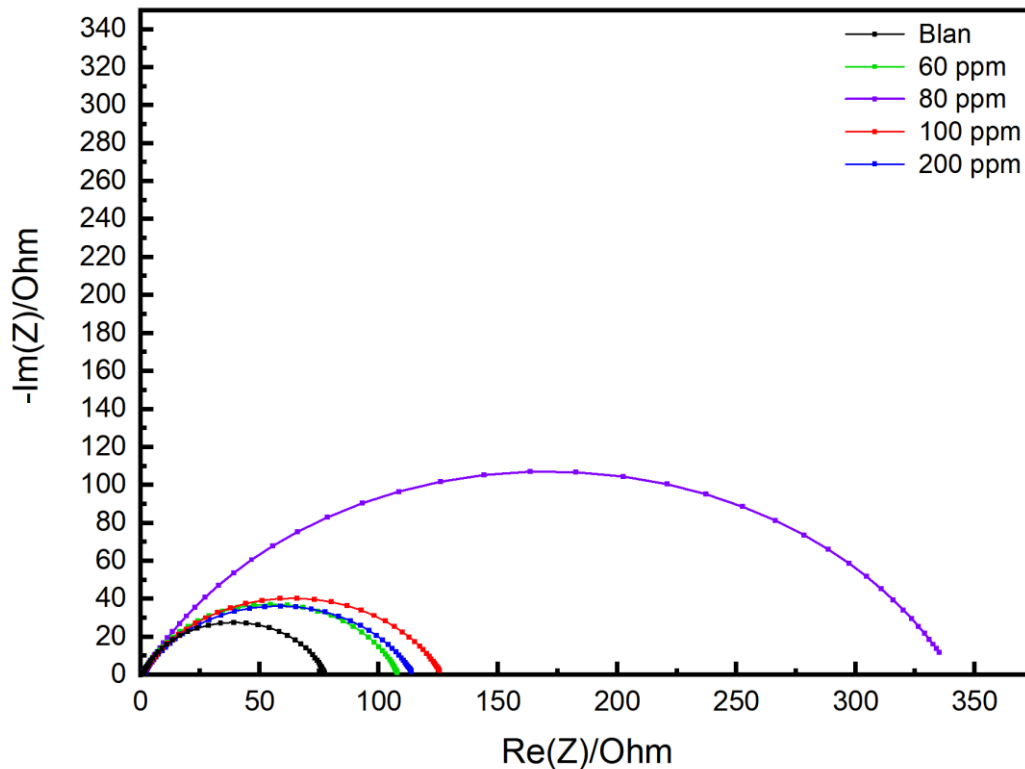


Figure III.12. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.

Nous remarquons pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive. Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec la concentration en inhibiteur, ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal / solution. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres est donné dans la figure III.13. Un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faibles valeurs correspondantes à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s).

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par un logiciel Zsimpwin, le circuit électrique équivalent proposé est présenté sur la figure III.13 :

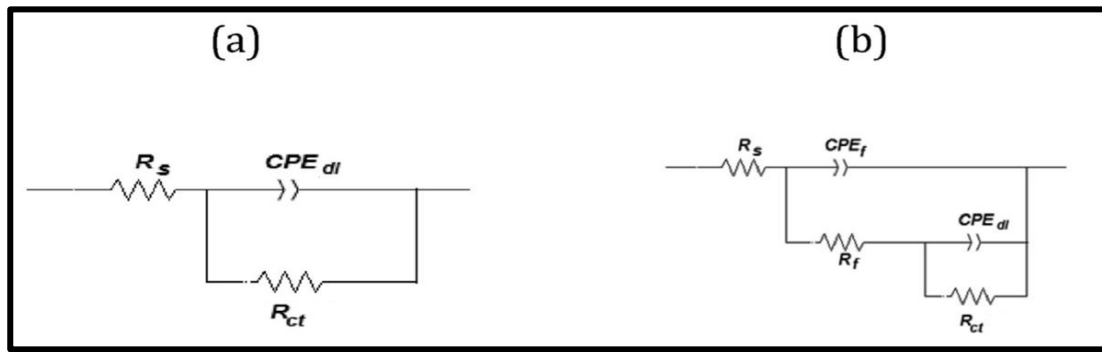


Figure III.13. Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et sont réunies dans le tableau III.8.

Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge comme suit :

$$E (\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t^0}{R_t^{inh}} \quad (III.1)$$

Tableau III.8. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur.

C (ppm)	R _S (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	CPE (μF.cm ²)	E%
blanc	0.597	28.54	0.745×10 ⁻³	/
60 ppm	0.943	72.35	1.107×10 ⁻³	60.55
80 ppm	1.231	81.98	1.385×10 ⁻³	65.18
100 ppm	0.924	117.67	0.938×10 ⁻³	75.74
200 ppm	0.761	148.6	1.035×10 ⁻³	80.79

A partir de ce tableau, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Avec l'addition de l'inhibiteur, les valeurs (CPE) varient passe de **0.745×10⁻³ μF.cm⁻²**, pour le blanc, à **1.035×10⁻³ μF.cm⁻²** pour la concentration 200ppm de l'inhibiteur. Cette variation est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [22,23].

L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de 80.79 % à 200 ppm (figure III.14). Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de la courbe polarisation :

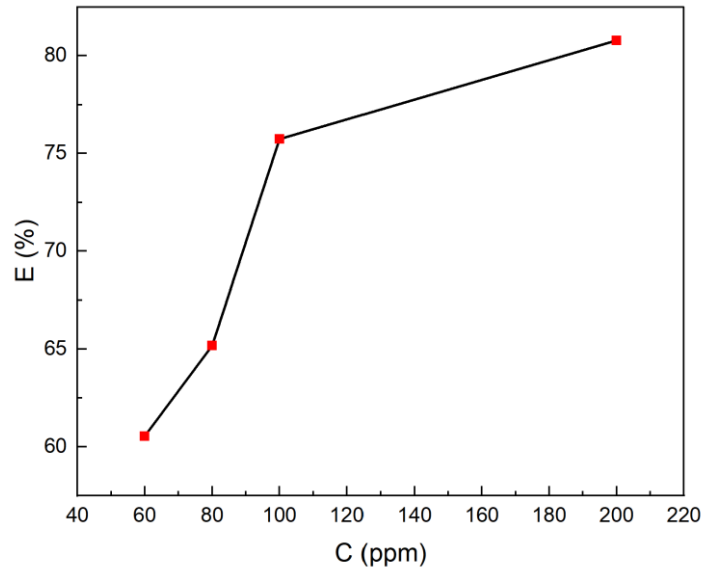


Figure III.14. L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une augmentation de R_t et une diminution de CPE. Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. En effet, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal, le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui protège efficacement contre la corrosion. D'une manière générale, plus la concentration de l'inhibiteur augmente, plus le recouvrement de la surface et donc l'épaisseur du film croît. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de double couche est faible [5,24].

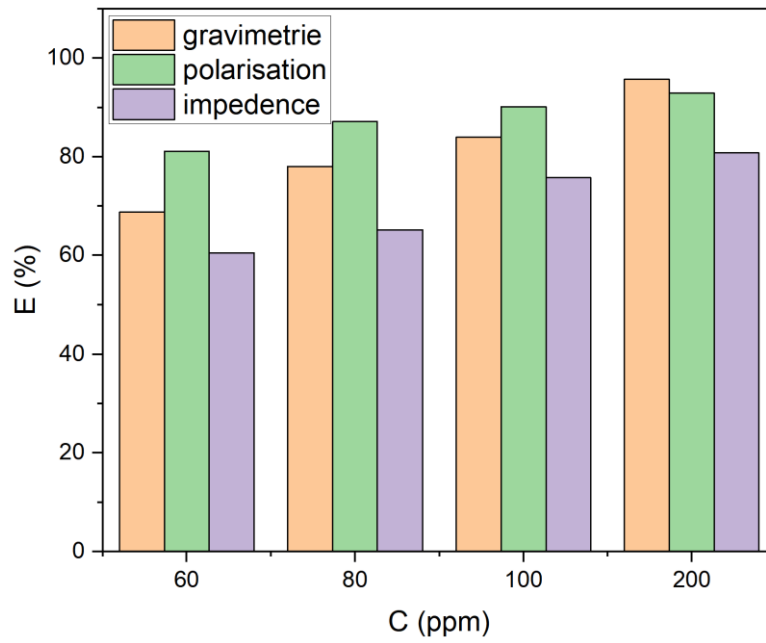


Figure. III. 15 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de DHATSC dans la solution HCl 1M pour les trois techniques.

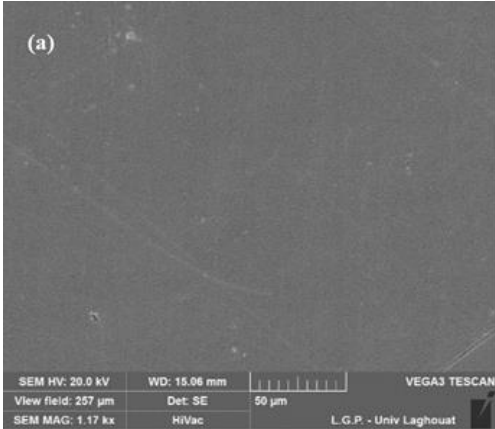
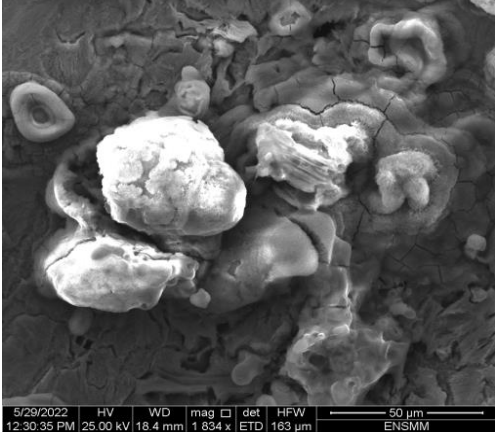
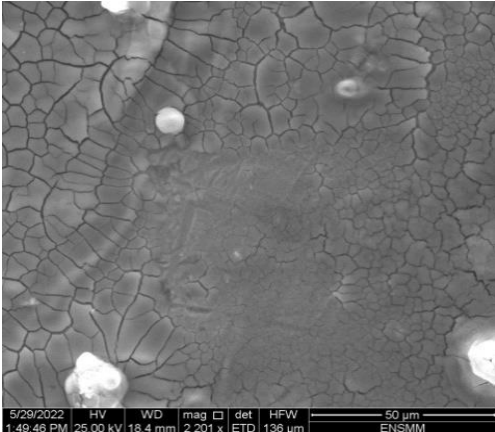
Les résultats obtenus par l'impédance, valident les résultats des mesures gravimétriques et des courbes de polarisation et ils sont en bonne concordance.

Partie 3: Caractérisation du surface de l'acier

III.3.1. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3.1.1. Analyse de la surface de l'acier par le MEB en milieu HCl

Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier C38 avant l'immersion (Figure III.16 (a)), après 72h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (Figure III.16 (b)) et avec addition de 200 ppm d'acide DHATSC dans l'électrolyte (figure III.16(c)).

 <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 15.06 mm VEGA3 TESCAN View field: 257 µm Det: SE 50 µm SEM MAG: 1.17 kx HVVac L.G.P. - Univ Laghouat</p>	<p>Figure III.16. (a). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB avant immersion.</p>
 <p>5/29/2022 HV WD mag det HFW 12:30:35 PM 25.00 kV 18.4 mm 1.834 x ETD 163 µm 50 µm ENSMM</p>	<p>Figure III.16. (b). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h d'immersion.</p>
 <p>5/29/2022 HV WD mag det HFW 1:49:46 PM 25.00 kV 18.4 mm 2.201 x ETD 136 µm 50 µm ENSMM</p>	<p>Figure III.16. (b). Morphologie de la corrosion de l'acier XC38 par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, après 72h immersion en présence 200ppm d'inhibiteur DHATSC.</p>

Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 72 h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (figure III.16 (b)) que cette dernière est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris et de quelques piqûres. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones endommagées correspondent aux pellicules d'oxyde de fer.

La figure III.16 (c), montre une surface lisse en présence de l'acide DHATSC dans la solution HCl 1M. Par comparaison avec les images obtenues sans inhibiteur nous pouvons conclure que la surface de l'acier est presque exempte de corrosion en présence de l'inhibiteur. Ceci est dû à la formation d'une couche adsorbée d'acide DHATSC sur la surface de l'acier. Ces observations montrent que notre inhibiteur empêche la corrosion de l'acier XC38 en limitant l'accès de l'électrolyte sur la surface.

III.3.1.2. Interprétation des spectres EDX

La figure III.17 (a), présente, les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier XC38 avant l'immersion, les figure III.17 (b) et (c) sont réalisés après 72 heures d'immersion dans l'HCl et dans le system (DHATSC + HCl 1M) à 25 °C respectivement. La comparaison des spectres montre bien la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M, comme en témoigne, l'apparition du pic d'oxygène sur le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M. On remarque également, après 72 heures d'immersion, la présence du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément sur la surface.

La figure III.17 (c) montre les spectres EDX général réalisé sur la surface de l'acier C38 après 72 heures d'immersion dans une solution contenant HCl 1M + 200 ppm de l'acide DHATSC avec la présence des pics d'azote et de soufre.

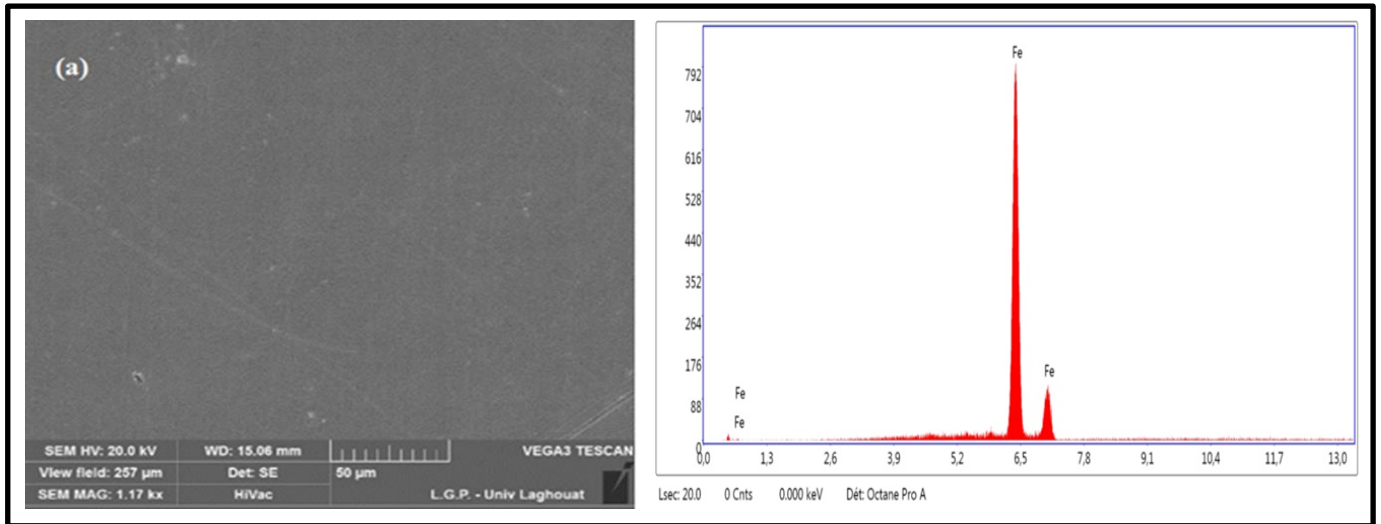


Figure III.17 (a) : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C avant immersion.

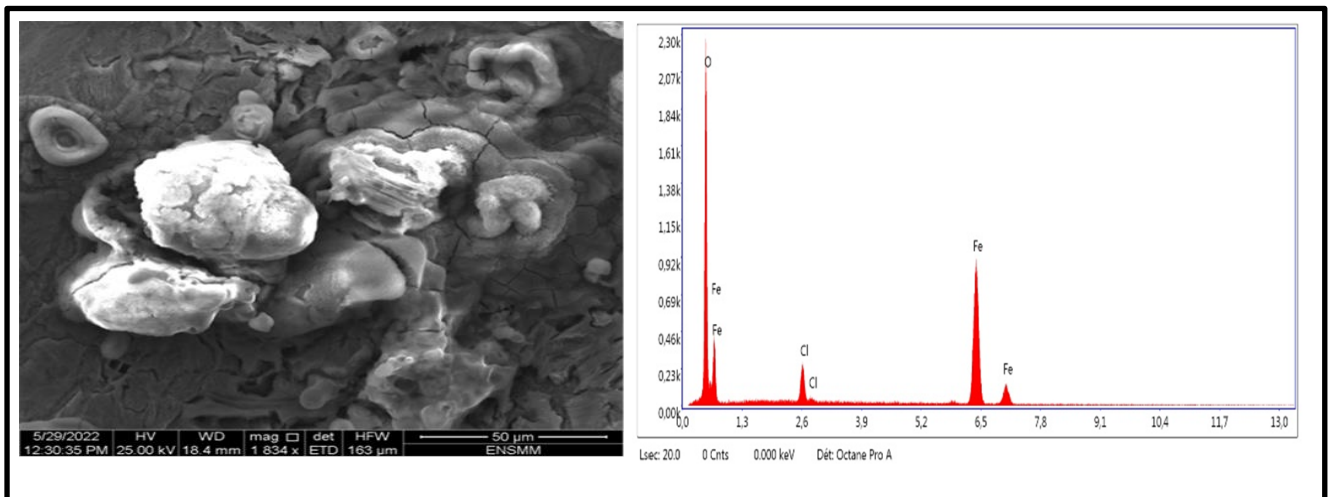


Figure III.17 (b) : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h d'immersion dans l'HCl.

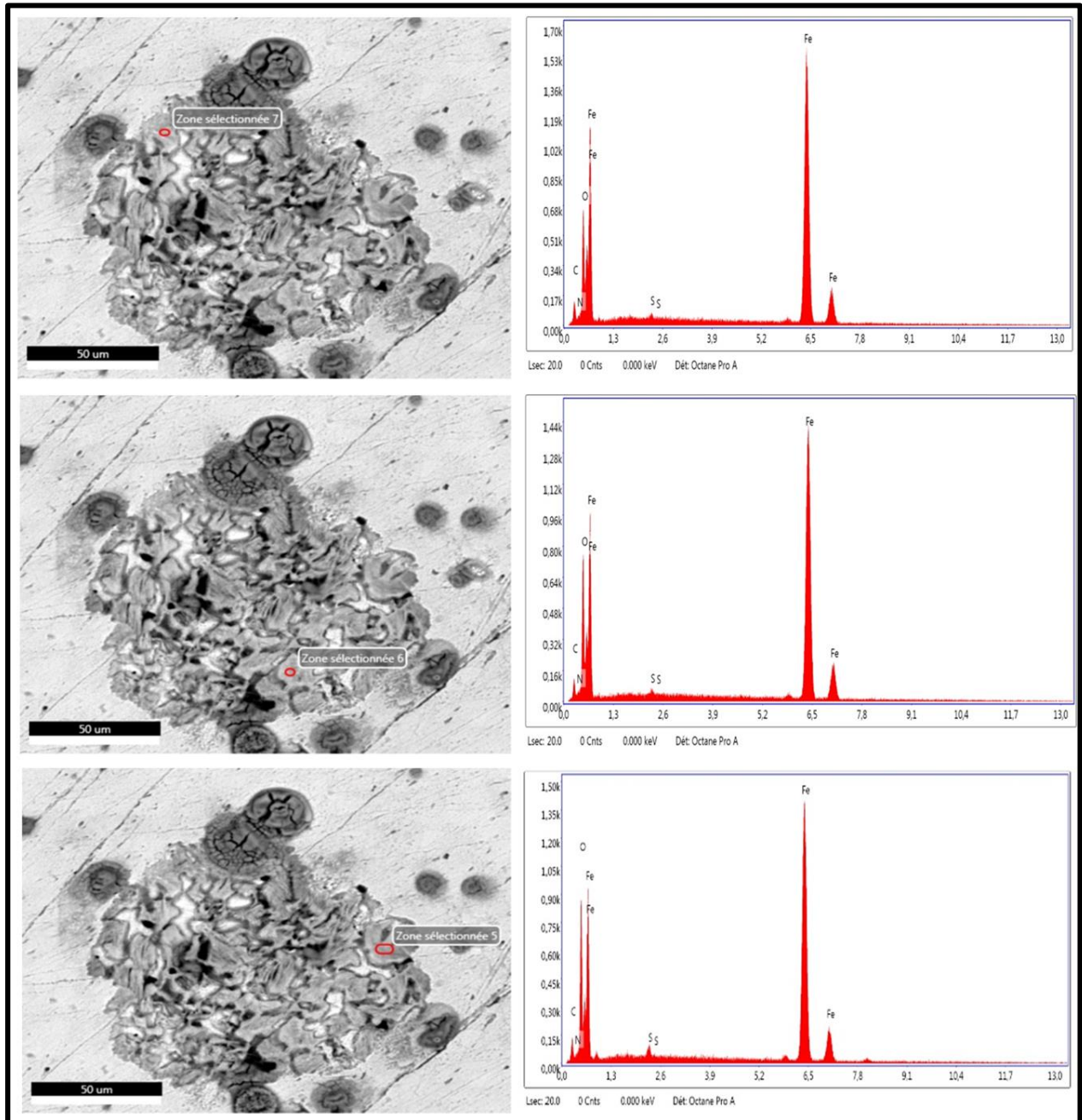


Figure III.17 (c) : MEB-EDX de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h immersion en présence 200ppm d'inhibiteur DHATSC.

Les spectres sont tout à fait comparables avec la présence des pics du fer et d'oxygène. Pour les pics de fer le pourcentage atomique a été 100%, 56% et 47 % et pour les pics d'oxygène le pourcentage atomique a été 0%, 39.5% et 30% pour l'échantillon témoin, l'acier en milieu 1M de HCl et en milieu HCl + inhibiteur respectivement (Tableau III.9).

Les spectres (Figure III.17 (c)) de l'acier corrodé dans HCl 1M montre clairement que le pic du chlore et de l'oxygène diminue fortement avec la présence des deux pics de soufre et

d'azote. Ces observations confirment que l'acide DHATSC semble stopper corrosion de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface. La présence d'azote (3.5%) et de soufre (0.4%) attribuées à l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier.

Tableau III.9. Pourcentages atomiques des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier XC 38 en milieu 1M HCl en absence et en présence de l'acide DHATSC.

Éléments	% atome de XC38	% atome XC38+HCl	% atom XC38 + HCl + Inhibiteur		
Fe	100	55.98	49.56	47.78	42.65
O	-	39.58	25.26	29.88	32.51
C	-	-	22.04	18.47	20.50
Cl	-	4.44	-	-	-
N	-	-	2.84	3.50	3.47
S	-	-	0.30	0.37	0.87

III.3.2. Diffraction des rayons X :

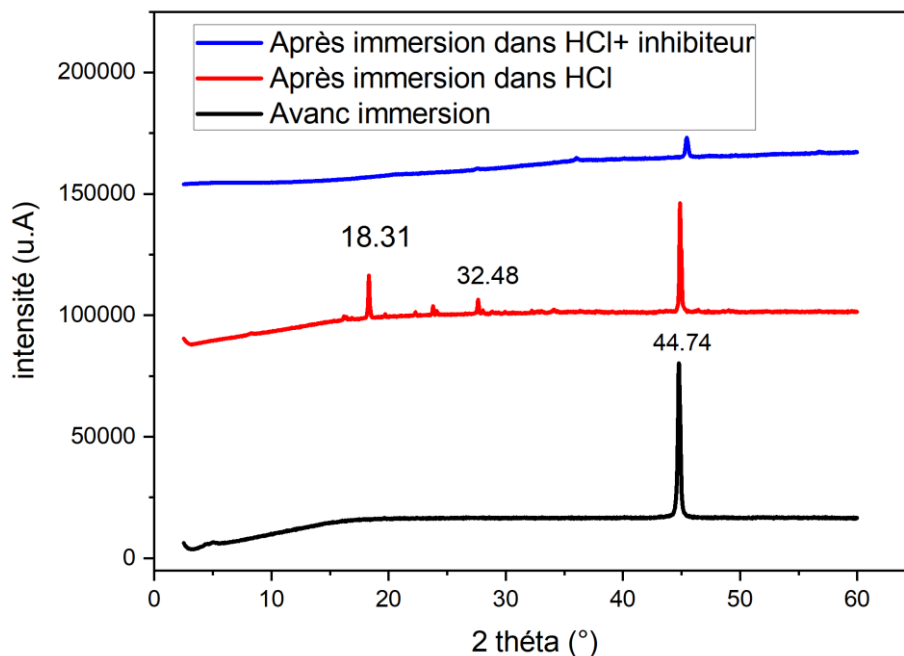


Figure III.18. Diagrammes DRX de l'acier XC38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl à 1M en absence et présence de 200 ppm d'inhibiteur.

Le spectre (fig III.18) de métal nouvellement poli (avant immersion) présente un pic à 2θ

de $44,74^\circ$, qui lié à la structure cristalline du fer métallique.

Le diffractogramme obtenu pour la surface du métal après 24 heures d'immersion dans une solution de HCl à 1M en l'absence et en présence d'inhibiteurs est montré dans la figure III.18.

L'échantillon d'acier XC38 s'est corrodé dans la solution acide (sans inhibiteurs), ce qui a conduit au développement des oxydes de fer tels que Fe_3O_4 , Fe_2O_3 et $FeOOH$ ils sont apparus à $2\theta = 18.31^\circ$ et 32.48° [25, 26].

Le spectre DRX de l'acier au carbone immergé dans une solution HCl à 1M contenant de l'inhibiteur (200 ppm), présente un seul pic à $2\theta = 45.52^\circ$, qui est typique du fer [27, 28].

L'absence de pics d'oxyde de fer s'explique par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier XC38, entraînant la création d'une couche protectrice sur la surface de l'acier [29, 30, 31].

III.3.3. Profilomètre

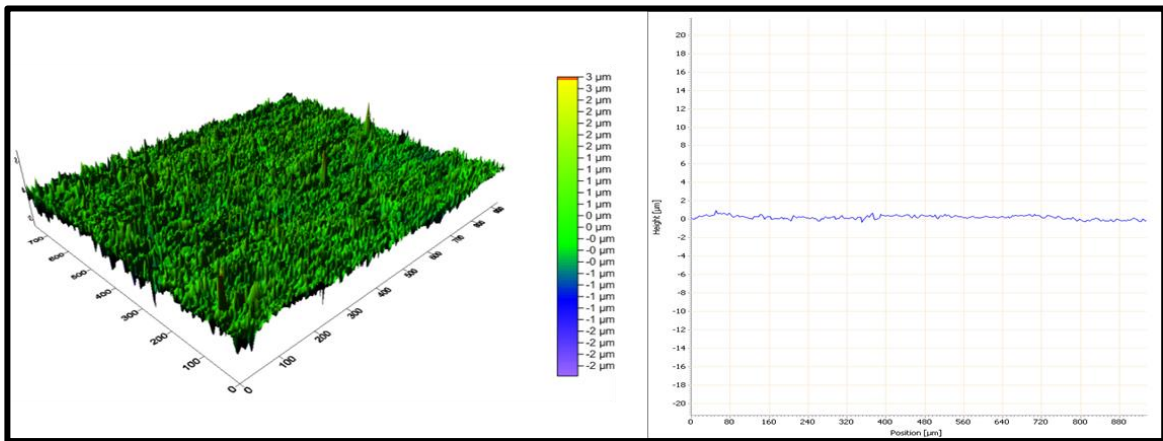


Figure III.19 (a) : Profilomètre de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20°C avant l'immersion.

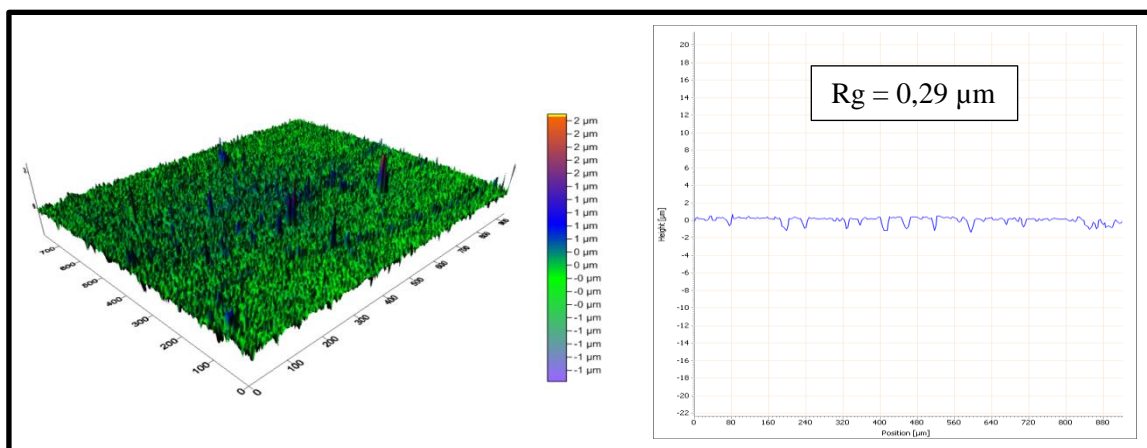


Figure III.19 (b) : Profilomètre de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20°C après 72h immersion.

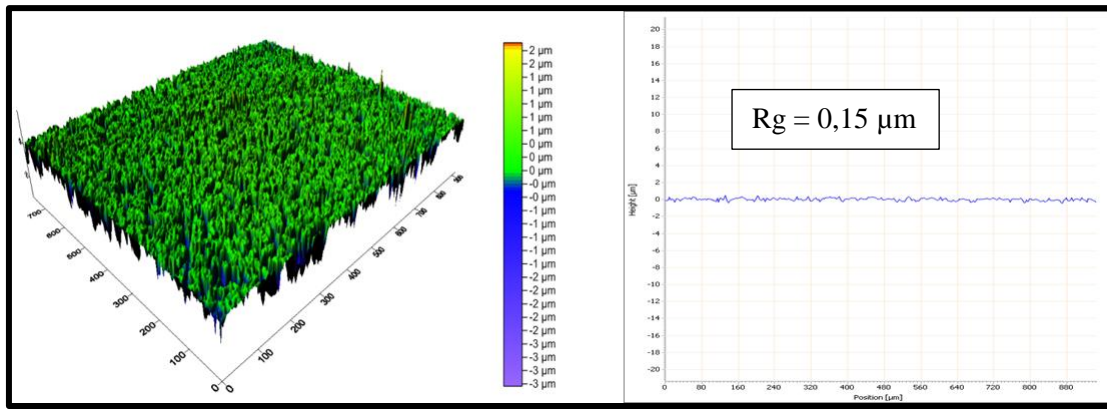


Figure III.19 (c) : Profilomètre de l'acier XC38 en milieu 1M HCl à 20 °C après 72h immersion en présence 200ppm d'inhibiteur DHATSC.

Afin de démontrer davantage que le DHATSC agit comme un inhibiteur de corrosion également après une période d'immersion plus longue, des tests d'immersion pendant 14 jours dans une solution de HCl 1M avec et sans 200 ppm de DHATSC ont été réalisés. Cette période de temps est relativement longue et suffisante pour induire l'action de corrosion du milieu utilisé (sans perturbation électrochimique) et montre donc clairement si le DHATSC agit comme un inhibiteur de corrosion [32-34]. La topographie de ces échantillons avant et après immersion a été testée en utilisant la profilométrie 3D. Les mesures de topographie ont été effectuées sur une taille de point plus petite (5 µm par 5 µm) à l'aide d'un profilomètre 3D (figure III.19 a-b). Les mesures de la surface de l'acier après la procédure de préparation (avant immersion) sont données à titre de comparaison dans la Figure III.19 (a). Un effet d'inhibition de la corrosion élevé peut être observé. Une surface significativement plus rugueuse s'est formée en raison de la corrosion dans une solution de HCl 1M.

D'autre part, la surface de l'échantillon de l'acier traité au DHATSC était entièrement et de manière homogène couverte d'une couche de DHATSC (Figure III.19 (c)) et la topographie était différente de celle de l'échantillon rectifié (après la procédure de préparation, lorsqu'un motif uniforme de rayures est présent - Figure III.19 (a)). De plus, les dommages causés par la corrosion de l'échantillon de l'acier par une solution de HCl 1M sont clairement visibles sur le plus grand point analysé de la Figure III.19 (b), alors qu'aucun dommage de ce type n'est visible sur l'échantillon de l'acier traité au DHATSC (Figure III.19 (c)). La couche de surface en DHATSC a également augmenté l'hydrophobie de la couche de surface.

III.3.4. Etude DFT

Dans notre travail nous avons étudiés la réactivité chimique de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone « DHA_ thiosemicarbzone » (DHATSC) utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La structure de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone (DHATSC) est présentée dans la figure III.20.

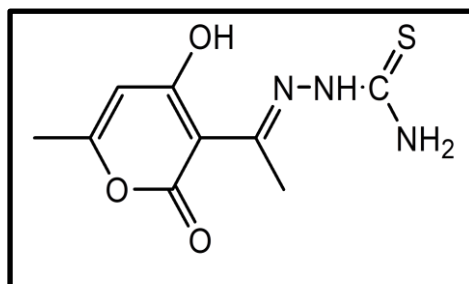


Figure III.20 : Structure de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone.

III.3.4.1. Optimisation de la géométrie

La structure de la molécule étudiée a été optimisée par DFT en utilisant la méthode (B3LYP) /6-31G (d,p) [35-36]. Tous les calculs ont été effectués en utilisant le programme de visualisation moléculaire de Gauss view [37] et le Gaussian09 [38] à la fois dans le vide et dans le solvant (DMSO). Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO et Egap ont été calculés à partir des structures optimisées. La figure III.21 illustre la structure de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone (DHATSC) obtenue après optimisations géométriques dans le solvant DMSO.

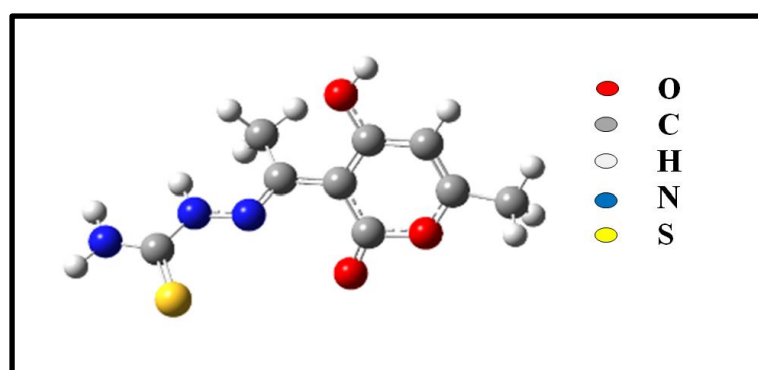


Figure III.21 : Structure optimisée de la molécule Acide déhydroacétique thiosemicarbzone (DHATSC) obtenue par B3LYP / 6-31G (d,p) dans le DMSO.

Les valeurs des descripteurs ; niveau d'énergie (HOMO, LUMO), l'énergie gap, l'énergie totale et polarisabilité linéaire (α_{Tot}) calculées par la méthode DFT, utilisant la B3LYP / 6-31G (d,p) dans le vide et dans le solvant DMSO sont représentés dans Tableau III.10.

Tableau III.10. Paramètres calculés de la molécule étudiée obtenus par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p) dans le vide et DMSO.

<i>Descripteurs Moléculaire</i>	<i>Vide</i>	<i>DMSO</i>
$\alpha_{Tot} (Bohr^3)$	147.96	203.28
$E_{HOMO} (eV)$	-5.445	- 5.922
$E_{LUMO} (eV)$	- 1.401	- 1.551
$\Delta E_{gap}(eV)$	4.044	4.371
$E (u.a)$	- 1137.676	-1137.716

La molécule étudiée dans le vide possède la plus faible valeur de gap. Donc, dans le vide elle est moins stable et plus réactive. Les résultats du Tableau III.10 montrent que l'énergie totale (E) de cette molécule dans le DMSO est plus petite que celle dans le vide, ce qui confirme sa stabilité dans le DMSO.

III.3.4.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières

La figure III.22 représente les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO pour cette molécule dans le vide et dans le solvant DMSO.

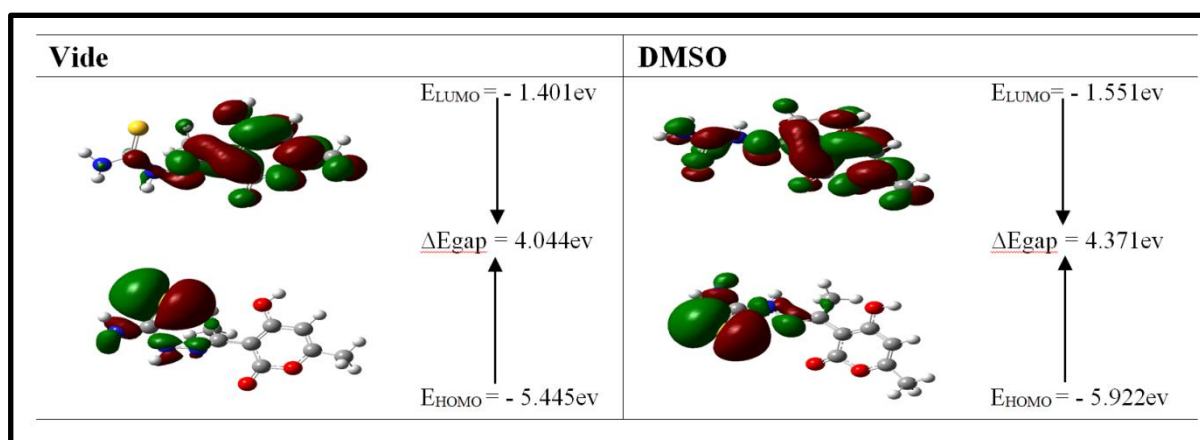


Figure III.22. Les orbitales HOMO, LUMO et leur gap d'énergie (ΔE_{gap}) de la molécule étudiée obtenues par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p).

La représentation des orbitales moléculaires frontières montre que l'orbitale LUMO dans le DMSO se distribue sur toute la molécule.

III.3.4.3. Réactivité chimique

III.3.4.3.1. Paramètre de réactivité globale

Les niveaux d'énergie calculés HOMO et LUMO peuvent être utilisés pour calculer d'autres paramètres qui nous renseignent sur la stabilité de la molécule, tels que l'affinité électronique, l'électronégativité, le potentiel électronique, la dureté et la mollesse moléculaire, ainsi l'indice d'électrophilicité [39,40]. Ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes (tab.III.11) :

Tableau III.11 : Equations des paramètres de réactivité globale.

<i>Paramètres</i>	<i>Equations</i>
<i>Énergie d'ionisation</i>	$I = - E_{\text{HOMO}}$
<i>affinité électronique</i>	$A = - E_{\text{LUMO}}$
<i>électronégativité</i>	$\chi = - (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$
<i>potentiel chimique électronique</i>	$\mu = -\chi = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$
<i>dureté chimique</i>	$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2$
<i>indice d'électrophilicité</i>	$\omega = \mu^2 / 2\eta$
<i>mollesse moléculaire</i>	$S = 1 / \eta$

Ces différentes valeurs sont indiquées dans Tableau III.12.

Tableau III.12 : Valeurs calculées de descripteurs de réactivité de la molécule étudiée par la méthode B3LYP / 6-31G (d,p).

<i>Vide</i>					<i>DMSO</i>				
η	s	μ	χ	ω	η	s	μ	χ	ω
2,022	0,4945	- 3,423	3,423	2,897	2,186	0,4576	-3,737	3,737	3,194

D'après les résultats du **Tableau III.12**, la molécule dans le vide possède la plus petite valeur de dureté, ce qui confirme qu'elle est le moins stable et la plus réactif.

III.3.4.3.2. Paramètre de réactivité Locale

➤ Indices de Fukui

Les descripteurs locaux de réactivité, tels que, les fonctions de Fukui f^- et f^+ ont été proposés pour expliquer l'attaque électrophile et nucléophile dans un composé. Il est noté que la fonction de Fukui f^+ , exprime la réactivité lorsque la molécule est attaquée par un réactif nucléophile, alors que la fonction de Fukui f^- renseigne sur l'attaque électrophile sur un site donné. La valeur de la fonction de Fukui la plus élevée est attribuée, sans doute, au site le plus réactif.

La fonction de Fukui f_k , correspondant au site k d'une molécule. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [41].

$$\begin{aligned} f_k^+ &= [q_k(N+1) - q_k(N)] && \text{pour une nucléophile} \\ f_k^- &= [q_k(N) - q_k(N-1)] && \text{pour une attaque électrophile} \\ f_k^0 &= \frac{[q_k(N+1) - q_k(N-1)]}{2} && \text{pour une attaque radicalaire} \end{aligned}$$

avec : $q_k(N)$, $q_k(N+1)$ et $q_k(N-1)$ sont respectivement la population électronique de l'atome k dans la molécule neutre, la population électronique de l'atome k dans la molécule anionique et la population électronique de l'atome k dans la molécule cationique. Il a été montré [42], pour les réactions contrôlées par les frontières, qu'une grande valeur de l'indice de Fukui signifie une grande réactivité du site.

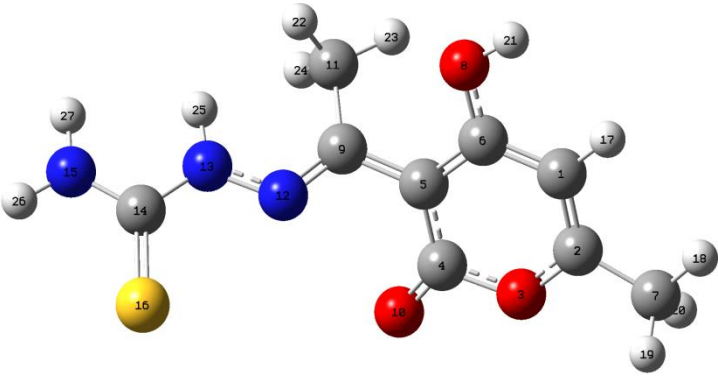
➤ Electrophilicité locale

L'électrophilicité locale, ω_k^+ [43] est définie par : $\omega_k^+ = \omega f^+$

avec ω est l'indice d'électrophilicité globale et f^+ est l'indice de Fukui électrophilique.

Les résultats des indices de Fukui et d'électrophilicité locale sont représentés dans le tableau III.13.

Tableau III.13: Paramètre de réactivité locale de la molécule étudiée.

atome	f^-	f^+	ω^+	Structure moléculaire
C1	0.0000	0.0000	0.0000	
C2	0.0000	0.0000	0.0000	
O3	0.0000	0.0000	0.0000	
C4	0.0000	0.0000	0.0000	
C5	0.0001	0.0004	0.0003	
C6	0.0001	0.0000	0.0000	
C7	0.0000	0.0000	0.0000	
O8	0.0000	0.0000	0.0000	
C9	0.0003	0.0007	0.0005	
O10	0.0000	0.0000	0.0000	
C11	0.0000	0.0001	0.0000	
N12	0.0007	0.0003	0.0002	
N13	0.0112	0.0127	0.0093	
C14	0.0764	0.6611	0.4843	
N15	0.0096	0.0124	0.0091	
S16	0.8932	0.3122	0.2288	
H17	0.0000	0.0000	0.0000	
H18	0.0000	0.0000	0.0000	
H19	0.0000	0.0000	0.0000	
H20	0.0000	0.0000	0.0000	
H21	0.0000	0.0000	0.0000	
H22	0.0001	0.0000	0.0000	
H23	0.0000	0.0000	0.0000	
H24	0.0000	0.0000	0.0000	
H25	0.0000	0.0000	0.0000	
H26	0.0006	0.0000	0.0000	
H27	0.0076	0.0000	0.0000	

Selon les valeurs de f^+ et ω^+ nous constatons que l'atome du carbone (C₁₄) possède la plus grande valeur, donc, il est le plus susceptible à une attaque par un réactif nucléophile. Nous remarquons également que la plus grande valeur de f^- est celle de l'atome du soufre (S₁₆), ce qui confirme que cet atome est susceptible de subir une attaque électrophile.

III.3.4.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)

Le potentiel électrostatique moléculaire est important pour dessiner les structures des médicaments par ordinateur. Il donne des informations sur les régions moléculaires qui sont préférées par un électrophile ou un nucléophile. Dans cette représentation les régions de la molécule à charge négative et à charge positive sont respectivement colorées en rouge et en bleu. La couleur verte correspond à un potentiel intermédiaire situé entre les deux extrêmes (rouge et bleu foncé). Les couleurs jaune et bleu clair partagent la différence entre la couleur moyenne (vert) et les extrêmes (rouge / bleu foncé). Basant sur ces considérations, d'après la figure III.23, le soufre sera associé à la région orange du diagramme et la région verte pour le carbone et l'hydrogène.

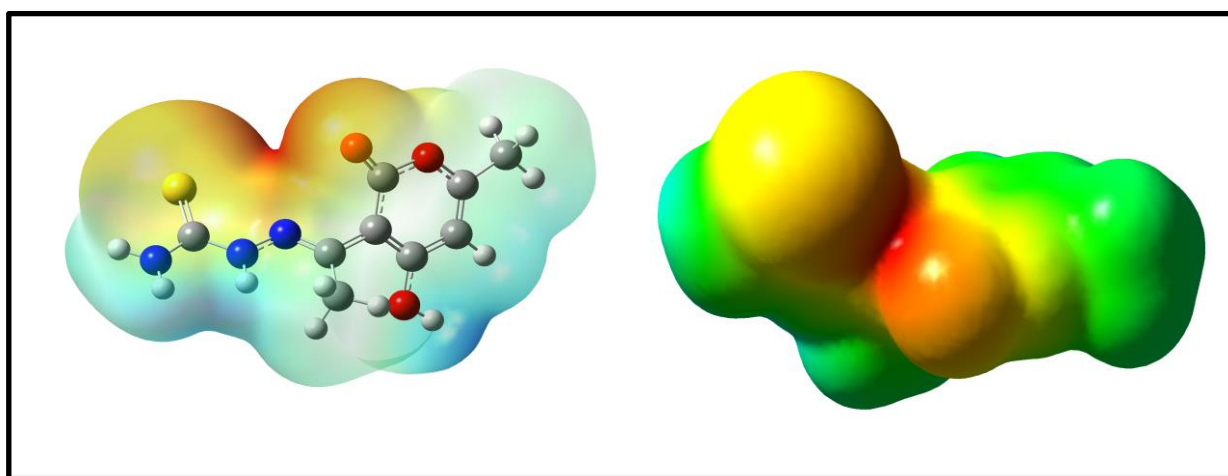


Figure III.23: Potentiel électrostatique moléculaire des densités totales de la molécule étudiée.

III.3.5. Simulations de Monte Carlo

Les descripteurs calculés par MCS des conformations DHATSC de plus basse énergie sur la surface du fer (001) dans l'eau et dans une solution d'acide chlorhydrique, sont résumés dans le tableau 14 et la figure 22. L'effet de la concentration de HCl est considéré. L'énergie d'adsorption est toujours négative, ce qui indique que la molécule d'inhibiteur (DHATSC) est rapidement et fermement adsorbée sur la surface du fer (001) en solution acide. Plus la valeur absolue de l'énergie d'adsorption est élevée, plus le comportement d'adsorption est fort [44]. On peut également conclure que plus la concentration en HCl est élevée, plus l'adsorption de l'inhibiteur DHATSC sur la surface du fer est forte.

Le descripteur dE_{ad}/dN_i rapporte l'énergie de la configuration substrat-adsorbat où l'un des composants de l'adsorbat a été retiré. Il est évident qu'il est plus facile d'éliminer les molécules d'eau et de HCl (2,566, 2,206 kcal/mol ; 0,53, 0,415 kcal/mol respectivement) de la

surface du fer que l'élimination de l'inhibiteur de DHATSC. Cela pourrait indiquer que le DHATSC remplacera probablement les molécules d'eau et de HCl à la surface du fer. de fer, ce qui pourrait conduire à la formation d'une couche stable capable de protéger la plaque contre la corrosion aqueuse (tab.III.14-15)(fig.III.24).

Tableau III.14. Les distributions de densité d'électrons HOMO et LUMO de l'inhibiteur étudié.

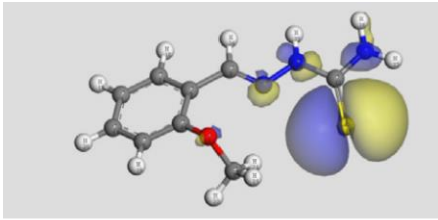
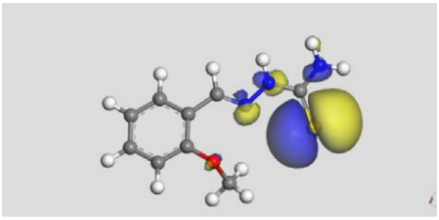
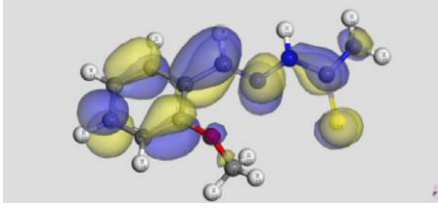
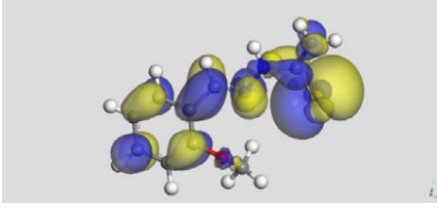
	<i>Phase gazeuse</i>	<i>Phase aqueuse</i>
<i>HOMO</i>		
<i>LUMO</i>		

Tableau 15. Sorties MCS et descripteurs pour la configuration d'adsorption la plus basse pour le système Fe/inhibiteur(1)/eau(50)/HCl(x) (Toutes les valeurs en Kcal/mol).

<i>x</i> <i>HCl</i>	<i>Énergie totale</i>	<i>Énergie d'adsorption</i>	<i>Énergie d'adsorption rigide</i>	<i>Énergie de déformation</i>	<i>Inhibiteur : dEad/dNi</i>	<i>Eau : dEad/dNi</i>	<i>HCl : dEad/dNi</i>
10	498.364	-286.630	-286.630	-2.12e-09	-89.187	2.566	0.530
20	437.570	-368.766	-368.766	-2.70e-09	-88.420	2.206	0.415

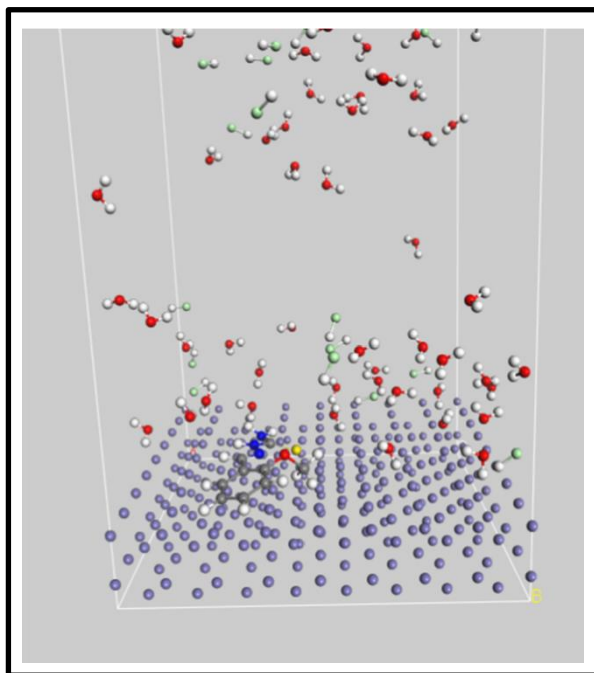


Figure III.24. Adsorption de la molécule d'inhibiteur sur une surface ferreuse dans une solution eau-HCl.

- [1] Mieczyslaw Scendo, Joanna Trela, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acid Chloride Solution by Schiff Base of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 8. 2013 .
- [2] I. Ahamada, R. Prasadb, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, *Materials Chemistry and Physics* .(2010).
- [3] S.D. Toliwal, J. Kalpesh, T. Pavagadhi, Inhibition of Corrosion of Mild Steel 1N HCl Solutions by Schiff Base Derived From Non Traditional Oils, *Journal of Applied Chemical Research*, 12, P 43- 47 (2010).
- [4] A.Cojocar et al, Ethanol extract of *fagus sylvatica* leaves as an eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in acidic solution .*Journal of sustainable energy*. Vol1 .2010
- [5] A. COJOCARU, Estimation of Inhibition Efficiency for Carbon Steel Corrosion in Acid Media by Using Natural Plant Extracts , *REV. CHIM.* 60, 11 , 2009.
- [6] M.G. Hosseini , M. Ehteshamzadeh , T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5M H₂SO₄ solution, *Electrochimica Acta* 52 ,P3680-3685 (2007) .
- [7] S. Rekkab et al, Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution , *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (4) (2012)
- [8] D. Benmessaoud et al, *Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium)* , *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013)
- [9] M.A. Quraishi et al, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials Chemistry and Physics* 122 (2010)
- [10] R.Solmaza et al. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1, 3,4-thiadiazol-2-ylidene)methyl)phenol Schiff base on mild steel, *Materials Chemistry and Physics* , Vol 125 .2011.
- [11] M. Belkhaouda , Avocado Nuts Extract (ANE) : An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid , *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013).
- [12] D.Yadav et al. Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 52.2010.
-

- [13] Wei-hua Li, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *J Appl Electrochem* (2008) .
- [14] N. Djeddi, et al. Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution. *Res Chem Intermed*, DOI 10.1007/s11164-014-1555-3.
- [15] Xianghong Li, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* Vol 51.2009.
- [16] R. D. Armstrong et al, The a.c. impedance of complex electrochemical reactions *Faraday Discuss. Chem. Soc.* Vol 56. 1973 .
- [17] R.D. Armstrong et al, A method for automatic impedance measurement and analysis, Vol 77, Issue 3, 1977.
- [18] Fouad Bentiss, et al . Electrochemical Study of Substituted Triazoles Adsorption on Mild Steel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2000 .
- [19] L. Elkadi .et al, The inhibition action of 3,6-bis(2 methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. Vol 42, 2000.
- [20] O. Benali ,et al. Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄
- [21] Dris Ben Hmamou, Carob seed oil: an efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid. *International Journal of Industrial Chemistry* 2012 . DOI: 10.1186/2228-5547-3-25
- [22] [M. Ehteshamzade , T. Shahrabi , M.G. Hosseini , Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Applied Surface Science* ,2006 .
- [23] - A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648-5652.
- [24] - M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654-3665.
- [25] D. K. Verma and F. Khan, “Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using extract of glycine max leaves,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 42, no. 4, pp. 3489–3506, Apr. 2016, doi: 10.1007/s11164-015-2227-7.
- [26] D. Gopi, E.-S. M. Sherif, V. Manivannan, D. Rajeswari, M. Surendiran, and L. Kavitha, “Corrosion and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Groundwater at Different Temperatures by Newly Synthesized Benzotriazole and Phosphono Derivatives,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 11, pp. 4286–4294, Mar. 2014, doi: 10.1021/ie4039357.
-

- [27] R. Karthik, P. Muthukrishnan, S.-M. Chen, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, "Anti-Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid solution by using Tiliacora acuminate leaves Extract," *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, p. 19, 2015.
- [28] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, "Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Lannea coromandelica leaf extract on mild steel corrosion," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S2343–S2354, May 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.08.011.
- [29] M. Pitchaipillai, K. Raj, J. Balasubramanian, and P. Periakaruppan, "Benevolent behavior of Kleinia grandiflora leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1083–1095, Nov. 2014, doi: 10.1007/s12613-014-1013-7.
- [30] Z. Meriem *et al.*, "Experimental and theoretical evaluation of the adsorption process of some polyphenols and their corrosion inhibitory properties on mild steel in acidic media," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106482, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106482.
- [31] A. Kahlouche *et al.*, "Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly Cytisus multiflorus flowers extract in a 1 M sulfuric acid," *J. Mol. Liq.*, vol. 347, p. 118397, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118397.
- [32] K. Khanari, M. Finšgar, The first electrochemical and surface analysis of 2-amino benzimidazole as a corrosion inhibitor for copper in chloride solution, *New J. Chem.* 41 (2017) 7151–7161
- [33] M. Finšgar, K. Khanari, Electrochemical and surface analysis of 2-phenylimidazole adsorbed on copper from chloride solution, *Coatings* 8 (2018) 234.
- [34] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review, *Corros. Sci.* 86 (2014) 17–41.
- [35] - Æ. Frisch, H. P. Hratchian, R. D. Dennington II, T. A. Keith, J. Millam, A. B. Nielsen, A. J. Holder, J. Hiscocks. Gaussian, Inc. 340 Quinipiac Street, Building 40 Wallingford, CT 06492 USA.
- [36] - M. J. Frisch. Gaussian-09 Revision A.02 Wallingford CT: Gaussian Inc, **2009**.
- [37] - P. Senet. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 275, 527-532.
- [38] - R. G. Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7512-7516.
- [39] - L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond.*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA., **1960**.
-

- [40] - W. Boufas, N. Dupont, M. Berredjem, K. Berrezag, I. Becheke, H. Berredjem, N. E. Aouf. *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1074, 180-185.
- [41]. W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 5708.
- [42]. P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 9143. W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1985, 82, 6723.
- [43] P. Pérez, L.R. Domingo, A. Aizman, R. Contreras, « The electrophilicity index in organic chemistry. In *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity* », Toro*Labbe, A. Ed. Elsevier Science: Oxford, 2007; 19, 139.
- [44] L. Guo, et al., Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 87 (2014) 366–375.
-

CONCLUSION

CONCLUSION

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de *DHATSC* sur la corrosion d'un acier non allié pour traitement thermique XC38 mi-dur dans une solution d'acide chlorhydrique 1M.

L'évaluation de pouvoir protecteur de cet inhibiteur s'est fait par la méthode de perte de masse, les courbes de polarisation potentiodynamique, la résistance de polarisation linéaire (RPL) et les diagrammes d'impédance électrochimique.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montrés que le pouvoir inhibiteur de corrosion sur l'acier étudié augmente avec l'élévation de la concentration en inhibiteur et avec le temps d'immersion dans la gamme étudié 0-30 jours. Une efficacité optimale de **92 %** a été atteinte à la concentration de 200 ppm.

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont révélé que cet inhibiteur est de type mixte avec une tendance cathodique.

L'analyse des résultats d'impédances électrochimiques aux basses fréquences de l'acier a dévoilé que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt sur la surface de l'acier.

D'autre part, une augmentation de la résistance de transfert de charge parallèlement à la diminution des valeurs de la CPE a été constatée, lorsque la concentration en inhibiteur et le temps d'immersion augmentent, traduisant ainsi une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée.

L'étude thermodynamique a présenté que l'adsorption d'inhibiteur *DHATSC* est spontanée.

Des calculs DFT et des simulations MC ont été réalisés pour démontrer les sites d'adsorption trouvés dans les molécules de l'inhibiteur. L'analyse de surface a été confirmée par les techniques SEM et EDX.

En effet, Il y a un bon accord entre les études expérimentales et théoriques.

En finalité, sur la base des différentes investigations réalisées, on peut conclure *DHATSC* est un excellent inhibiteur pour l'acier étudié X38 mi-dur en milieu acide, même à très basses concentrations.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de l'effet de concentration et du temps d'immersion sur l'efficacité des inhibiteurs de L'acide déhydroacétique thiosemicarbazone (DHATSC) sur la corrosion de l'acier non allié pour traitement thermique dans le milieu HCl 1M à 25C° par la méthode de perte de masse, les techniques stationnaires et non stationnaires (polarisation potentiodynamique, résistance de polarisation linéaire (RPL), impédance électrochimique). Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente d'une part avec la concentration de l'inhibiteur (92 % à 200 ppm), et d'autre part avec le temps d'immersion dans la gamme étudiée 0-14 jours (95,7 % à 14 jours). Les mesures de polarisation potentiodynamique ont montré que cet inhibiteur est de type mixte. D'après les digrammes d'impédance électrochimique, nous avons constaté que l'augmentation des résistances de transfert de charge et la diminution de la capacité de double couche électrique au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans la solution. L'étude thermodynamique a dévoilé que l'adsorption de l'inhibiteur DHATSC est spontanée et de type physique.

Mots-clés : Acier, Corrosion, Inhibiteur, Déhydroacétique thiosemicarbazone, Adsorption, Polarisation, Impédance électrochimique.

Abstract

In this work, we studied the influence of the concentration effect and the effect of the immersion time on the effectiveness of the inhibitors of Dehydroacetic acid thiosemicarbazone (DHATSC) on the corrosion of steel in the medium HCl 1M at 25C° by the method of loss of mass, stationary and non stationary tests (potentio-dynamic polarization, the resistance of linear polarization (RPL) and the electrochemical impedance diagrams). The experimental results obtained show that the inhibitory efficiency of this inhibitor increases on the one hand with the concentration of the inhibitor (92% at 200 ppm), and on the other hand with the immersion time in the studied range 0-14 days (95.7% at 14 days). Potential-dynamic polarization measurements show that this inhibitor is of mixed type. From the electrochemical impedance diagrams, we found that the increase in charge transfer resistances and decrease in electrical double layer capacitance as the inhibitor concentration in the solution increased. The thermodynamic study showed that the adsorption of DHATSC inhibitor is spontaneous and physical type.

Keywords: Steel, Corrosion, Inhibitor, Dehydroacetic thiosemicarbazone, Adsorption, Polarization, Electrochemical impedance.

ملخص

في هذا العمل ، درسنا تأثير تأثير التركيز ووقت الغمر على فعالية مثبطات حمض الثيوسيميكاربازون ديهيدروأسييتيك عند 25 درجة مئوية M على تآكل الفولاذ غير السبائكي للمعالجة الحرارية في وسط حمض الهيدروكلوريك 1 (DHATSC) ، (RPL) باستخدام طريقة فقدان الكتلة. ، التقنيات الثابتة وغير الثابتة (الاستقطاب الديناميكي الفعال ، مقاومة الاستقطاب الخطي المعاوقة الكهروكيميائية). أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها أن الكفاءة التثبيطية لهذا المانع تزداد من ناحية مع تركيز المثبط (92٪ عند 200 جزء في المليون) ، ومن ناحية أخرى مع وقت الغمر في النطاق المدروس 0-14 يوم (95.7 يوم). % في 14 يوماً). أظهرت قياسات الاستقطاب الديناميكي الفعال أن هذا المثبط من نوع مختلط. من مخططات المعاوقة الكهروكيميائية ، وجدنا أن زيادة مقاومة نقل الشحنة وتقليل سعة الطبقة المزدوجة الكهربائية مع زيادة تركيز المثبط في المحلول. كشفت الدراسة الديناميكية تلقائي ومن النوع المادي DHATSC الحرارية أن امتصاص مثبط

الكلمات المفتاحية: فولاد ، تآكل ، مانع ، ثيوسيميكاربازون ديهيدروأسييتيك ، امتزاز ، استقطاب ، مقاومة كهروكيميائية