

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT  
كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة



Département des Sciences de la Matière

***Mémoire de Master***

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie inorganique**

**Par:**

**ELOTREUCH Nacer & KHAMED Abdellah**

**THEME**

---

**Étude de l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique nouvellement synthétisée, vis-à-vis de la corrosion de la fonte ductile en milieu acide chlorhydrique.**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Mr HAMDI AHMED</i>	<i>MCA</i>	<i>Président</i>
<i>Mr SEBIANE SOFIANE</i>	<i>MAA</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mr FERHAT Mahmoud</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Mme LAGGOUNE Rim</i>	<i>Docteur</i>	<i>Invitée</i>

***Année Universitaire : 2020- 2021***

# **Remerciements**

*Avant toute chose, nous remercions ALLAH, le tout puissant, pour nous avoir données la force et la patience.*

*Nous remercions tout particulièrement notre directeur de mémoire Monsieur **FERHAT Mahmoud** « maitre de conférences class A » à l'Université Amar Telidji-Laghouat, qui a fait preuve de patience, d'enthousiasme. Nous avons pu bénéficier de son expérience et sa compétence.*

*Nous remercions aussi le docteur **LAGGOUN Rim** pour l'aide apportée pendant ce travail. Merci pour vos explications, pour vos conseils et pour votre patience.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **HAMDI Ahmed** « maitre de conférences class A » à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté de présider le jury,*

*Nous tenons également à remercier l'examineur de notre mémoire Monsieur **SEBIANE SOFIANE** « maitre-assistant class A » à l'Université Amar Telidji de Laghouat d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Nous remercions le laboratoire de l'université Dr Moulay Tahar, Saïda et la doctorante **FERHAT SOUAD** qui nous a fourni de la molécule étudiée.*

*Nous adressons un très grand et sincère remerciement à tous les enseignants du département de sciences de la matière l'Université Amar Telidji de Laghouat.*

*Nous remercions enfin toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicace*

*Avec l'aide de Dieu, le tout puissant, nous avons*

*achevé ce travail que je le dédie :*

*À ceux que j'ai de plus cher, qui ont partagé mes joies*

*et effacé mes peines, à mes très chers parents.*

*À mon beau-père et ma belle-mère et mes belles sœurs.*

*À ma femme qui est la source de mon inspiration.*

*À ma petite adorable fille.*

*À mes très chers frères et sœurs.*

*À tous mes amies et collègues.*

*Nacer*

# DÉDICACE

*Grâce à Dieu, Le tout-puissant*

*Je dédie ce travail à :*

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, et leurs prières tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement,*

*A mes amis et mes collègues*

*A mon binôme Nacer*

*A chaque personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près comme de loin.*

**Abdellah**

## Sommaire

Introduction général.....1

## CHAPITRE I

### Etude bibliographique

I .1.Introduction .....3

I .2.Définition de la corrosion.....3

I .3.Types de corrosion.....3

    I .3.1.Corrosion chimique . .....3

    I .3.2. Corrosion électrochimique.....4

    I .3.3. Corrosion biochimique.....4

    I .3.4. Corrosion localisée.....4

    I .3.5. Corrosion galvanique.....5

    I .3.6. Corrosion par piqûre.....5

    I .3.7. Corrosion érosion.....5

    I .3.8. Corrosion inter-granulaire.....5

    I .3.9. Corrosion caverneuse.....6

    I .3.10.Corrosion sous contrainte.....6

    I .3.11.Corrosion généralisée.....6

l .4.Facteur de la corrosion .....	6
l .5. Fonte et propriétés.....	7
l .5.1.Définition de la fonte .....	7
l .5.2.Structure des fontes.....	8
l .5.3.Avantages des fontes.....	9
l .5.4.Inconvénients des fontes.....	10
l .6. Inhibiteurs de corrosion.....	10
l .6.1.Historique.....	10
l .6.2.Définition des Inhibiteurs de corrosion.....	11
l .6.3. Propriétés des Inhibiteurs de corrosion .....	11
l .6.4.Utilisations industrielles courantes .....	11
l 6.5. Classes d'inhibiteur .....	12
l .6.6. Nature de l'inhibiteur.....	13
a- Inhibiteurs organiques.....	13
b- Inhibiteurs minéraux.....	13
l .7. Mécanismes d'action électrochimique .....	13
l .8.Mécanismes d'action interfaciale.....	14
l .8.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	15
l .8.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat .....	16
l .9. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	16

I .10. Principaux inhibiteurs organiques .....	16
a .Composés organiques azotés .....	17
b. Composés organiques soufrés .....	18
c . Composés organiques contenant de l'oxygène .....	20
I .11. Type d'adsorption.....	21
I .11. 1.Adsorption (physisorption) .....	21
I .11. 2.Adsorption chimique (chimisorption) .....	21
I .12.Isothermes d'adsorption.....	22
-.Isotherme de Langmuir.....	23
-Isotherme Freundlich.....	23
-Isotherme de Temkin.....	23
-.Isotherme de Frumkin.....	24

## **CHAPITRE II**

### **Méthode d'étude conditions et expérimentales**

II . 1.Introduction .....	25
II .2. Matériau et électrolytes.....	25
II .2.1.matériaux.....	25
II .2.2. Electrodes.....	25
a. Eléctrode de travail.....	25
b. Electrode de reference.....	27
c. Contre electrode.....	27
II .3.Solution électrolytique d'étude.....	28
II .3.1 Molécule organique testée.....	28
II .3.2 Milieu étude.....	29

II .4.Montage et appareillage électrochimique.....	29
II .5.Techniques d'étude.....	30
II .5.1.Méthode de perte de masse (Methode gravimetrique) .....	31
a.Avantage de la méthode pondérale.....	32
b. Inconvénients de la méthode pondérale.....	32
II .5.2.Techniques électrochimiques.....	32
• Mesure de potentiel libre.....	32
• Courbe de polarisation.....	33
• Impédance électrochimique.....	34
II .6.Etude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	35
II .7.Principe de la DFT.....	36
II .8.Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique.....	36
II .8.1.Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO.....	36
II .8.1.1.Principe de la FMO.....	37
II .8.1.2.Principales hypothèses de la théorie FMO.....	38
II .8.2.Le principe HSAB.....	39
II .8.3. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT.....	40
II .9.Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.....	40

## **CHAPITRE III**

### **Résultats et discussion**

III.1.Méthodes de calculs utilisées .....	41
---	----

III.1.1.Méthode de perte de masse (Méthode gravimétrique) .....	41
III.1.2.Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	44
III.1.3.Courbes de polarisation électrochimique.. .....	45
III.1.4.Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	48
III.1.5. Comparaison de l'efficacité calculée par les trois méthodes.....	51
III.2.Etude thermodynamique.....	52
III.2.1.Isotherme d'adsorption.....	52
III.2.2.Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	55
III.3.Calculs quantique.....	56
III.3.1.Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire.....	56
Conclusion générale et perspective.....	58

## Liste des figures

<b>Figure I-1.</b> Diagramme fer-carbone.....	7
<b>Figure I-2.</b> Micrographies d'une fonte à graphite.....	8
<b>Figure I-3.</b> Classement des inhibiteurs de corrosion.....	12
<b>Figure I-4.</b> Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	14
<b>Figure II-1.</b> Electrode de travail.....	25
<b>Figure II-2.</b> A) Echantillon de la fonte ductile avant découpage, B) Echantillons de fontes découpées.....	26
<b>Figure II-3.</b> Représentation schématique de l'électrode de travail.....	26
<b>Figure II-4.</b> A) Polisseuse B) Bain ultrason .....	27
<b>Figure II-5.</b> Electrode de référence .....	27
<b>Figure II-6.</b> Contre électrode.....	28
<b>Figure II-7.</b> la formule de molécule organiques Synthétisé.....	28
<b>Figure II-8.</b> Potentiostat VoltaLab PGP 201 (a), Potentiostat BioLogic SP150(b).....	29
<b>Figure II-9.</b> Dispositif Expérimental.....	30
<b>Figure II-10.</b> suivi du potentiel en circuit ouvert.....	33
<b>Figure II-11.</b> Méthode de calcul des paramètres électrochimiques par Ec-lab.....	34
<b>Figure II-12.</b> Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale.....	34
<b>Figure II-13.</b> Circuit équivalent compatible avec les données.....	35

<b>Figure III-1.</b> Pièces de la fonte ductile en suspension dans les solutions inhibitrice....	42
<b>Figure III-2.</b> l'efficacité inhibitrice de fonte dans 1M HCl en fonction de concentration après 24h immersion selon la méthode de perte de masse.....	43
<b>Figure III-3.</b> Suivi du potentiel en circuit ouvert de la fonte ductile en milieu HCl 1M en présence et en absence de l'OX2 à 25 °C.....	44
<b>Figure III-4.</b> Courbes de polarisation de la fonte ductile dans HCl 1M à différents Concentration d'inhibiteur OX2.....	45
<b>Figure III-5.</b> Variation de l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur OX2 en fonction de sa concentration sur la fonte ductile dans un milieu de HCl 1M selon la méthode de polarisation électrochimique.....	47
<b>Figure III-6.</b> Courbes d'impédances électrochimiques de la fonte ductile dans HCl 1M à différentes concentrations de la molécule OX2.....	48
<b>Figure III-7 :</b> Variation de l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur OX2 en fonction de sa concentration sur la fonte ductile dans un milieu de HCl 1M selon la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique .....	50
<b>Figure III-8 :</b> L'efficacité d'inhibiteur OX2 dans HCl 1M par les trois méthodes à différentes concentrations.....	51
<b>Figure III-9 :</b> Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule OX2 sur la fonte ductile (la fonte ductile) dans un milieu de HCl 1M avec la méthode de la perte de masse .....	53
<b>Figure III-10 :</b> Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule OX2 sur la fonte ductile (la fonte ductile) dans un milieu de HCl 1M avec la méthode de la polarisation électrochimique .....	54
<b>Figure III-11 :</b> Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule OX2 sur la fonte ductile (la fonte ductile) dans un milieu de HCl 1M avec la méthode d'impédance électrochimique.....	54
<b>Figure.III-12 :</b> Orbitale moléculaire de l'inhibiteur OX2 en milieu HCl.....	56

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Modèle d'isothermes d'adsorption.....	24
<b>Tableau II-1</b> : Composition massique de la fonte.....	25
<b>Tableau III-1</b> : Variation de la perte de poids de fonte en fonction de la concentration d'un inhibiteur en milieu acide HCl 1M après 24h.....	42
<b>Tableau III-2</b> : Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de la fonte ductile en absence et présence de la molécule OX2 à différentes concentrations.....	46
<b>Tableau III-3</b> : Paramètres caractéristiques relevés des courbes d'impédances électrochimiques de la fonte ductile en présence de la molécule OX2 à différentes concentrations.....	49
<b>Tableau III-4</b> : Valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les trois méthodes.....	53
<b>Tableau III-5</b> : Paramètres thermodynamique d'adsorption de la molécule OX2 sur la fonte ductile dans HCl 1M.....	55
<b>Tableau.III-6.</b> Paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur OX2.....	58

## Liste d'Abréviations

- $\Delta H_a^0$  : Enthalpie d'activation  
 $\Delta S_a^0$  : Entropie d'activation  
 $\Delta G_{ads}^0$  : Energie libre d'adsorption  
 $\Delta H_{ads}^0$  : Enthalpie d'adsorption  
 $\Delta S_{ads}^0$  : Entropie d'adsorption  
 $\beta_a$  : Pente anodique de Tafel  
 $\beta_c$  : Pente cathodique de Tafel  
C : Concentration  
CE : Contre électrode  
CEE : Circuit électrique équivalent  
C<sub>eff</sub> : Capacité interfaciale effective  
C<sub>inh</sub> : Concentration de l'inhibiteur  
DML : Direction Maintenance Laghouat  
E<sub>inh</sub> : Energie d'activation en présence d'inhibiteur  
E<sub>corr</sub> : Potentiel de corrosion  
ECS : Electrode au calomel saturé  
ER : Electrode de référence  
ET : Electrode de travail  
E<sub>HOMO</sub> : Énergie le plus haute orbitale moléculaire occupée  
E<sub>LUMO</sub> : Énergie le plus basse orbitale moléculaire occupée  
HCl : chlorure d'hydrogène  
i<sub>corr</sub> : Densité de courant de corrosion  
Im Z : Partie imaginaire de l'impédance  
i : Densité de courant  
K<sub>ads</sub> : Coefficient d'adsorption  
LP : Polarisation linéaire  
M : Masse molaire  
Θ : Taux de recouvrement  
NACE : Nationale Association of Corrosion Engineers  
OCP : Open circuit potential  
Øk : Orbital de kohn et Sham  
OX2 : ((Z)-4-(4-(diméthylamino)-benzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H) one)  
Q<sub>dl</sub> : Capacité de la double couche  
R<sub>t</sub> : Résistance de polarisation  
R<sub>tc</sub> : Résistance de transfert de charge  
Re<sub>z</sub> : Partie réelle de l'impédance  
SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique  
η<sub>I</sub> : Efficacité inhibitrice  
η<sub>m</sub> : Efficacité inhibitrice par méthode de perte masse  
η<sub>Taf</sub> : Efficacité inhibitrice par méthode de Tafel  
η<sub>Im</sub> : Efficacité inhibitrice par méthode d'impédance

# **INTRODUCTION**

## Introduction générale

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement.

En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux. Le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

La fonte ductile, nommée également fonte à graphite nodulaire (sphéroïdal) suscite, jusqu'à l'heure actuelle, un intérêt majeur de la part de nombreuses industries, des secteurs automobile et agriculture qui seraient susceptibles de poursuivre son utilisation, au regard de son prix compétitif et du large éventail de propriétés qu'elle présente et qui sont facilement contrôlables. La fonte nodulaire est reconnue comme étant un excellent matériau d'ingénierie depuis son apparition en 1948, elle ne cesse de voir se développer ses applications. En effet, elle possède des propriétés spécifiques aux fontes, en particulier une très bonne coulabilité, ductilité élevée, résistance au fluage et une bonne résistance aux sollicitations thermiques, ainsi que des caractéristiques mécaniques proches de celles des aciers. Cependant, elle n'a pas été exploitée à son plein potentiel. [1]

La microstructure complexe qui caractérise ce type de fonte, complique davantage la compréhension de son comportement électrochimique au contact de divers environnements. En effet, le déséquilibre élastique graphite / matrice rend l'interface hétérogène et propice au processus d'initiation des dommages. [2]

Il faut savoir que peu d'études ont été consacrées aux phénomènes de corrosion liés aux fontes grises en milieu acide. Pourtant, les fontes et tous les matériaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage, la galvanisation, la phosphatation et l'émaillage, sont soumis inévitablement au préalable à des bains acides pour éliminer les traces de sels et d'oxydes, altérant ainsi leurs états de surface. [2]

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. 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). En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. 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) [3].

Les hétérocycles sont généralement d'excellents inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide, nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique nouvellement synthétisée, sur la corrosion de la fonte ductile en milieu HCl [2].

Nous nous sommes servis des techniques gravimétrique et électrochimique stationnaire et transitoire (polarisation et impédance électrochimique), Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de ce composé organique à la corrosion.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres qui se terminent par une conclusion :

- **Le premier chapitre** est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.
- **Le deuxième chapitre** présente les conditions expérimentales et les différentes méthodes électrochimiques mise en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (perte de masse, polarisation et impédance électrochimique) et les méthodes de calculs théorique par la méthode DFT.
- **Le troisième chapitre** englobe les résultats et discussion des tests d'inhibition de la corrosion de la fonte ductile par un inhibiteur organique dans milieu agressif de HCl 1M.
- **Une conclusion** générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera des recommandations, utiles, pour la continuation de ce travail.

# **CHAPITRE I**

## **Etude bibliographique**

### **I .1.Introduction:**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologique, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc. Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc...Les propriétés des matériaux sont alors altérées [4].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion) [4].

### **I .2.Définition de la corrosion:**

Le terme corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques). Ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [4].

### **I .3.Types de corrosion:**

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

#### **I .3.1.Corrosion chimique:**

La corrosion chimique peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité, anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie) ;

elle consiste généralement la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. [5].

### **I .3.2. Corrosion électrochimique :**

La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant de couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micropiles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique. La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte ; courant qui va de l'anode vers la cathode [5].

### **I .3.3. Corrosion biochimique :**

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, les microorganismes agissant sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons :

- Par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- Par création des milieux corrosifs.
- Par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface. [6]

### **I .3.4. Corrosion localisée :**

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée «couche passive » formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés. [7]

### **I .3.5. Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [8].

### **I .3.6. Corrosion par piqûre :**

La corrosion par piqûre est produite par certains anions ; notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre et de profondeur. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et finir par percer intégralement la surface métallique. Ceci peut entraîner, à terme, la perforation de la pièce et sa fragilisation sans qu'une perte de poids appréciable est enregistrée. De ce fait, elle peut être considérée comme étant la forme de corrosion la plus dangereuse car, elle est difficilement réparable [9].

### **I .3.7. Corrosion érosion :**

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [6]

### **I .3.8. Corrosion inter-granulaire :**

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique ; les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains [6]

**I .3.9. Corrosion caverneuse :**

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [7].

**I .3.10. Corrosion sous contrainte:**

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [7].

**I .3.11. Corrosion généralisée:**

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [7].

**I .4. Facteur de la corrosion:**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants :

- Facteurs du milieu corrosif : concentration des réactifs ; teneur en oxygène et pH de milieu.
- Facteurs métallurgiques : composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [2,3].

## I .5. Fonte et propriétés

### I .5.1.Définition de la fonte:

Par définition on parlera de fonte dans le cas d'un alliage Fe-C titrant plus de 2.03 % de carbone. C'est la teneur limite au-delà de laquelle la fin de la solidification se produit selon le mode eutectique, avec du carbone apparaissant soit sous forme de graphite (Fonte grise), soit sous forme de carbure de fer (fonte blanche). La « couleur » grise ou blanche correspond à l'aspect de la surface de rupture, gris ou métallique, par exemple lors d'un essai de traction [10].

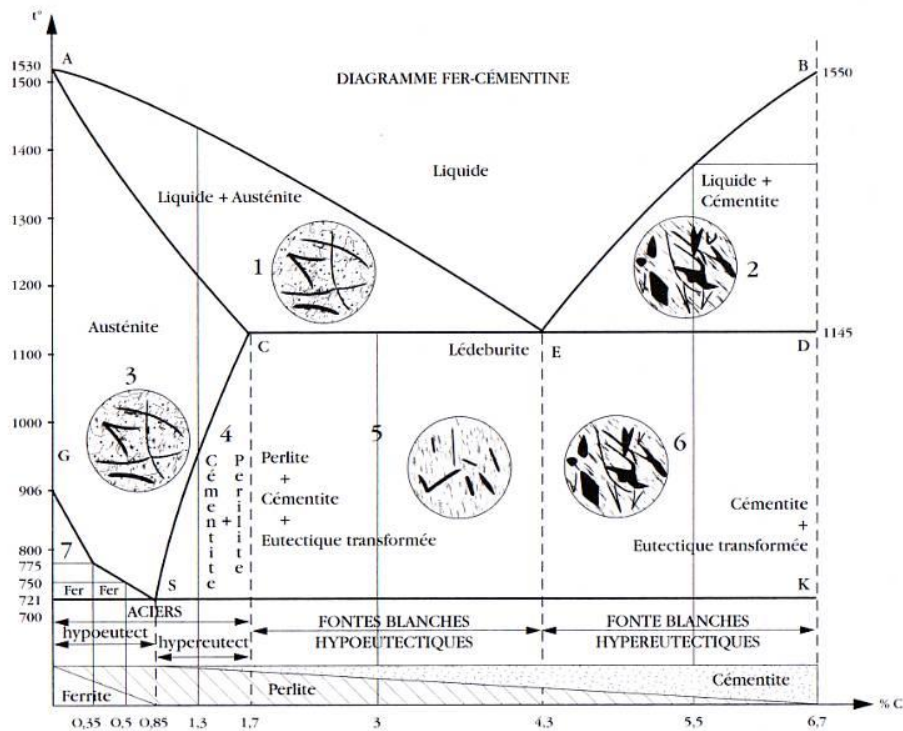
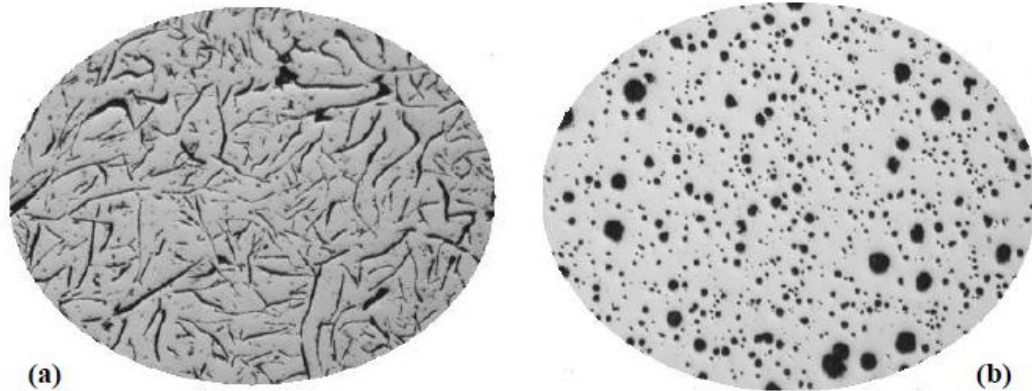


figure.I-1. Diagramme fer-carbone [10].

L'eutectique du système Fe-C est situé à une teneur de 4.23 % de carbone. La présence d'éléments comme le silicium va diminuer cette teneur (par exemple 3.6% pour une teneur de 2% de silicium). Cet effet est pris en compte en calculant à partir de la composition le « Carbone équivalent », qui permet de décrire le comportement du métal liquide lors de la solidification. Selon la position du « Carbone équivalent » de l'alliage par rapport à l'eutectique de 4.23%, la composition sera dite hypo-, eutectique ou hyper-eutectique. La riche en fer apparaissant lors de

la solidification (désignée par la lettre grecque  $\gamma$ ) est saturée en carbone et possède une structure cristalline cubique à faces centré [10].



**Figure I.2.** Micrographies d'une fonte à graphite (a) lamellaire, (b) sphéroïdale [10].

### I .5.2. Structure des fontes:

Dans un alliage fer – carbone, les constituants se classent en deux catégories :

- Ceux qui sont à **base de fer** : ferrite, austénite...
- Ceux qui sont **riches en carbone** : cémentite  $Fe_3C$ , graphite... [10].

Dans les aciers, sauf exception limite, le graphite n'apparaît jamais. Dans les fontes au contraire, le graphite est présent souvent en particules de formes diverses, réglables par certains traitements métallurgiques antérieurs à la solidification et qui conduisent d'ailleurs à une classification fondamentale [10].

Le graphite est un corps friable, tendre et lubrifiant, de masse volumique  $2,3g/cm^3$ , soit 3 fois inférieur à celle de la matrice ou des carbures ; le volume massique du graphite explique donc que, contrairement à tous les autres alliages industriels, une fonte graphitique gonfle à un moment donné de sa solidification [10].

En métallurgie des fontes, c'est principalement l'action du silicium qui, compte tenu de la vitesse de refroidissement dans l'intervalle de solidification donne la structure recherchée, soit avec

prédominance du graphite – fontes grises notamment – soit avec prédominance de carbures – fontes blanches. Plus la teneur en silicium est élevée, plus le refroidissement dans le moule est lent, plus est probable la stabilité thermodynamique avec libération de graphite.

La sphéricité du graphite, lui-même de résistance mécanique négligeable, régularise la répartition des contraintes dans la matrice et permet de mieux approcher les propriétés de l'acier correspondant. Ainsi, tout en conservant des propriétés de fonderie favorables, les fontes GS ont des résistances à la traction pouvant dépasser 900 MPa –du moins pour leurs variétés spéciales– avec des modules d'élasticité relativement élevés et des capacités de déformation plastique non négligeables [10].

### **I .5.3.Avantages des fontes :**

Comme il a été déjà traité dans les sections précédentes, les fontes à graphite lamellaire ont, par rapport à d'autres alliages ferreux laminés ou moulés, des caractéristiques mécaniques de résistance, de plasticité et de ténacités nettement inférieures. Mais il ne faut pas oublier qu'en compensation, les fontes grises ordinaires présentent des propriétés d'utilisation tout à fait spécifiques, liées à la présence du graphite, et qui leur donnent, pour certaines applications, un avantage décisif :

- bonne tenue au frottement ;
- capacité d'amortissement des vibrations exceptionnellement élevée ;
- usinabilité généralement excellente (surtout après recuit) ;
- bonne résistance à la corrosion par les sols et agents atmosphériques, les gaz de combustion, etc.
- excellente tenue au choc thermique violent pour les qualités à bas module d'élasticité ;
- conservation des propriétés de -100 à +300°C au moins (utilisation courante jusqu'à 500°C).
- à défaut d'homogénéité, isotropie des propriétés [10].

#### **I .5.4.Inconvénients des fontes :**

Les fontes grises ont, par rapport à d'autres alliages ferreux laminés ou moulés, des caractéristiques mécaniques de résistance, de plasticité et de ténacités nettement inférieures. Les fontes en général, sont fragiles et sont difficilement soudable [10].

#### **I .6.Inhibiteurs de corrosion :**

##### **I .6.1.Historique :**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, 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'avère 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 papiers traitant de l'inhibition [11].

Dans un article de 1948 [1], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période allant de 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres 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, 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 autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [11].

### **I .6.2.Définition des Inhibiteurs de corrosion :**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « Une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration» [12].

### **I .6.3. Propriétés des Inhibiteurs de corrosion :**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, nettoyage,...) ou est soumise à des usinages très sévères comme forage. [13].

### **I .6.4.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, eaux de chaudières, etc.).
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à 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.

- incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- l'industrie des peintures sur métaux ou les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection des métaux contre la corrosion. [13].

### I 6.5. Classes d'inhibiteur :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, elles se distinguent les unes des autres de diverses manières (figure I .3). Des classements simples peuvent être proposés

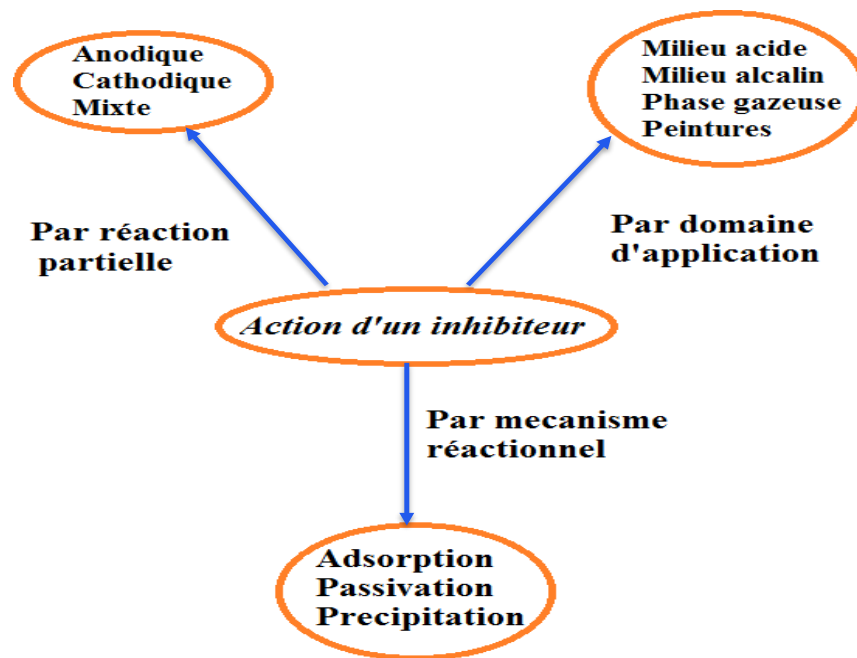


Figure I -3. Classement des inhibiteurs de corrosion [13].

- soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) [13].

### I .6.6. Nature de l'inhibiteur :

#### a-Inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [5]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés 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 température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [15].

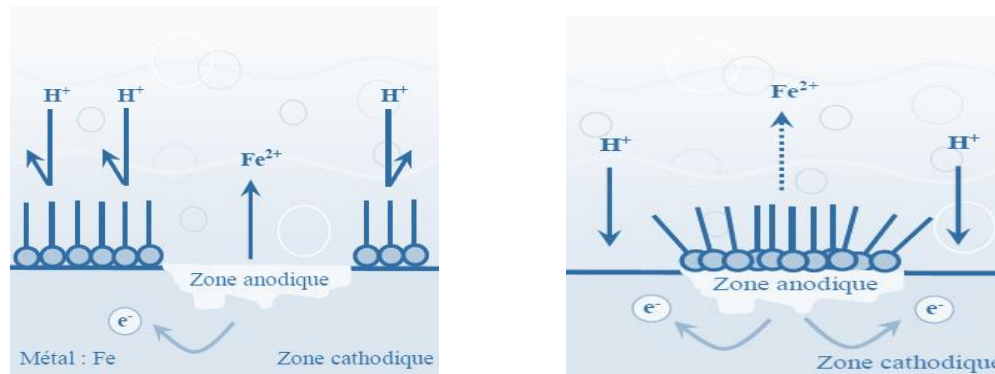
#### b- Inhibiteurs minéraux :

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 se sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... [13-15]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant [15].

### I .7. Mécanismes d'action électrochimique :

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative à mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques,

cathodiques ou mixtes (figure 1). 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  $H^+$  en milieu acide), voir (figure I .4) [19].



**Figure I -4** : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [19].

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne [23].

### I .8.Mécanismes d'action interfaciale :

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe certes des exceptions à ces règles de comportement [23].

### I .8.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface 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'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- les forces de dispersion (de type Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal.
- les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine,
- les forces polaires, résultant de la présence de champs électriques (forces électrostatiques).

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part ( $q_{Me}$ ). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal ( $E_{corr}$ ) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré ( $E_{zc}$ ). [23].

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante, elle consiste, au contraire, en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées [23].

### **I .8.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :**

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [13-19]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [23].

### **I .9. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides :**

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [23]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [23].

### **I .10. Principaux inhibiteurs organiques :**

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A 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 soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile [23].

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, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion, Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, S, O, P [23].

#### **a .Composés organiques azotés :**

Les principaux composés azotés, des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. On peut citer :

##### **-Amines primaires (RNH<sub>2</sub>)**

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

- Alkyl amines (avec des squelettes a 10-12 carbones) ;
- Arylamines (aniline et ses dérives nitres, chlorés, etc.) ;
- Diamines (avec des squelettes 6 à 12 carbones) [23].

##### **-Amines secondaires (R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> NH)**

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées (R<sub>1</sub> = C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub> et R<sub>2</sub> = H (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) n.

##### **-Amines tertiaires (R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> R<sub>3</sub> N)**

La plus connue est l'hexaméthylénetétramine (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérogènes.

**-Hétérocycles azotés aromatiques**

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type  $N^+RA^-$ . La série des triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole ( $C_6 N_3 H_5$ ) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est universellement utilisé pour la protection des matériaux à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole ( $C_7 N_3 H_8$ ), peut lui être préférée dans certains cas. L'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels, même s'ils présentent une certaine efficacité en milieu acide. La famille des hétérocycles sera développée d'avantage dans le paragraphe 4.3. [23].

**-Autres composés**

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ( $R_1 R_2 C=N-OH$  par exemple) [33], les nitriles ( $RC=N$ ) [34], les composés nitrés ( $RNO_2$ ). Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :

Bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone [23].

Amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique [23].

**b. Composés organiques soufrés :**

Machu a recommandé l'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [35]. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à  $10^{-3}$  M [23].

Selon Every et Riggs, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre [23].

Généralement, les composés soufrés sont d'une 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 favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ( $H_2N-CS-NH_2$ ) [26]. Sont également utilisés :

Les mercaptans ( $RSR'$ ) [23].

- Les composés sulfonium ( $RR'R''S$ ) [23].
- Les sulfoxydes ( $RR'SO$ ) [23].
- Les thiocyanates ( $RSCN$ ) [23].
- Les thiazoles ( $C_3H_3NS$ ) [23].

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène [23]. Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole ( $C_6S_2NH$ ), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazole, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés) [23].

**C . Composés organiques contenant de l'oxygène :**

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance. [23].

**-Alcools acétyléniques**

Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butynediol 1-4, le 1-octyne-3-ol sont les plus utilisés : sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température par suite de la formation de films de polymères, catalysée par le fer. Des anions halogénures (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité de l'alcool, acétylénique. [23].

**-Acides carboxyliques et carboxylates**

Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COONa, utilisé depuis des décennies et dont l'efficacité vis-à-vis de la corrosion des métaux comme le fer et, dans une moindre mesure, le cuivre et l'aluminium [49]. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente. Un certain nombre de carboxylates à plus longue chaîne, dérivés d'acides dicarboxyliques, sont également de bons inhibiteurs de la corrosion des aciers au carbone, à condition que leur pKa soit supérieur à 4. C'est le cas pour l'anion sébaçates [(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>8</sub>-(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>] qui entre dans certaines formulations inhibitrices de la corrosion par l'eau de systèmes caloporteurs et protège bien l'acier et la fonte. Le cinnamate de sodium, également utilisé, présente l'avantage supplémentaire d'être efficace vis-à-vis de la corrosion du zinc, ce qui vaut d'être signalé, étant donné le peu de produits efficaces sur ce métal [23].

## **I .11. Type d'adsorption :**

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption [23].

### **I .11. 1.Adsorption (physisorption) :**

L'adsorption physique ou physisorption met enjeu des liaisons faibles, du type de forces de Van der Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée [23].

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. Ce comportement a été vérifié par Andropov pour l'adsorption sur le fer et le mercure des composés chargés. L'adsorption des cations d'inhibiteurs peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplace avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption [10].

### **I .11. 2.Adsorption chimique (chimisorption):**

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche mono moléculaire.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales  $d$  insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant :  $O < N < S < P$ .

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

En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [10]

### **I .12.Isothermes d'adsorption :**

L'interprétation du comportement des inhibiteurs adsorbants peut être améliorée en ajustant les données expérimentales à une isotherme d'adsorption. Les quatre premières isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin) ont pris en compte l'interaction moléculaire dans la couche d'adsorption et les facteurs d'hétérogénéité [24].

### ❖ Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est la plus simple et suppose que tous les sites sont équivalents et que la capacité d'une molécule à s'y adsorber est indépendante de l'occupation des sites à proximité [24].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

### ❖ Isotherme Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur une hypothèse différente de l'isotherme de Langmuir, les sites ne sont pas équivalents et l'adsorption se produit au point le plus énergétique favorables. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change de façon logarithmique avec la concentration d'inhibiteur. L'isotherme d'adsorption de Freundlich peut s'écrire comme suit : [24]

$$\theta = K \times C_{inh}$$

### ❖ Isotherme Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin suppose également que l'adsorption se produit sur les sites les plus favorables sur le plan énergétique. On suppose que l'enthalpie d'adsorption change linéairement avec la concentration d'inhibiteur. L'isotherme d'adsorption de Temkin peut être attribuée à l'équation suivante : [24]

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{1}{f} \ln(aC_{inh}) \\ \theta &= \frac{1}{f} \ln(a) + \frac{1}{f} \ln(C_{inh}) \\ \theta &= K + \frac{1}{f} \ln(C_{inh})\end{aligned}$$

Une courbe de  $\theta$  contre  $\ln(C_{inh})$  est un test pour l'isotherme de Temkin

Tel que  $K$  et  $1/f$  sont des constants [24].

❖ **Isotherme Frumkin**

L'isotherme d'adsorption de Frumkin peut être décrite par les équations suivantes :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)e^{-2a\theta} = K \times C_{inh}$$

$$\ln\left[\frac{\theta}{C_{inh}(1-\theta)}\right] = \ln K + 2a\theta$$

Un tracé rectiligne de  $\ln [\theta / c (1 - \theta)]$  en fonction de  $\theta$  est un test invariable pour l'isotherme de Frumkin. Le paramètre 'a' est la constante d'interaction de Frumkin, décrivant l'interaction intramoléculaire dans la couche d'adsorption et l'hétérogénéité de la surface [24].

**Tableau I-1.**Modèle d'isothermes d'adsorption [24].

Type d'adsorption	Suppositions
<b>Langmuir</b>	Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte $\theta$ .
<b>Temkin</b>	Temkin suppose que le métal est un ensemble de sites thermodynamiques équivalents et qu'il y a une indépendance entre eux.
<b>Frumkin</b>	Cette isotherme suppose que la surface de l'acier est non homogène ou que l'effet des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption est non négligeable.

## **CHAPITRE II**

**Méthode d'étude et conditions expérimentales.**

## II Introduction :

Le présent chapitre est consacré à la description du matériau, des électrolytes, et des montages utilisés afin de fixer une démarche expérimentale, assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques y sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion.

### II.2. Matériau et électrolytes :

#### II.2.1. matériaux :

Les essais de corrosion ont été effectués avec des échantillons de fonte grise, à graphite sphéroïdale, connue sous le nom de fonte ductile, fournie par (PIMA ALGERIE), dont la composition chimique en pourcentage massique est 93.84 % de Fer et autre éléments sont donnée dans le tableau II.1.

**Tableau II-1.**Composition massique de la fonte [23].

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cr	Al	Ni	Ti	Cu	Mg
% massique	≤ 3.70	≤ 0.25	≤ 1.98	≤ 0.019	≤ 0.017	≤ 0.093	≤ 0.01	≤ 0.021	≤ 0.01	≤ 0.007	≤ 0.059

#### II.2.2. Electrodes :

##### a. Electrode de travail :

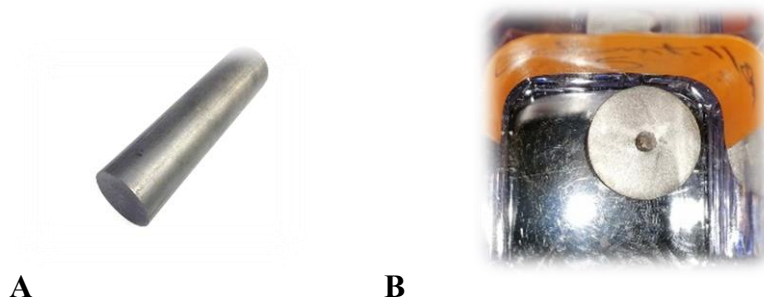
Les échantillons utilisés comme électrodes de travail (Figure II -1) doivent être soigneusement préparés avec une surface-active connue « 1.41 Cm<sup>2</sup> dans notre cas ».

Les échantillons de fonte ductile ont été découpés sous forme circulaire à l'aide d'une tronçonneuse au niveau de DML Laghouat, a déférer surfaces de base et mesurer à l'aide d'un pied à coulisse. [23]



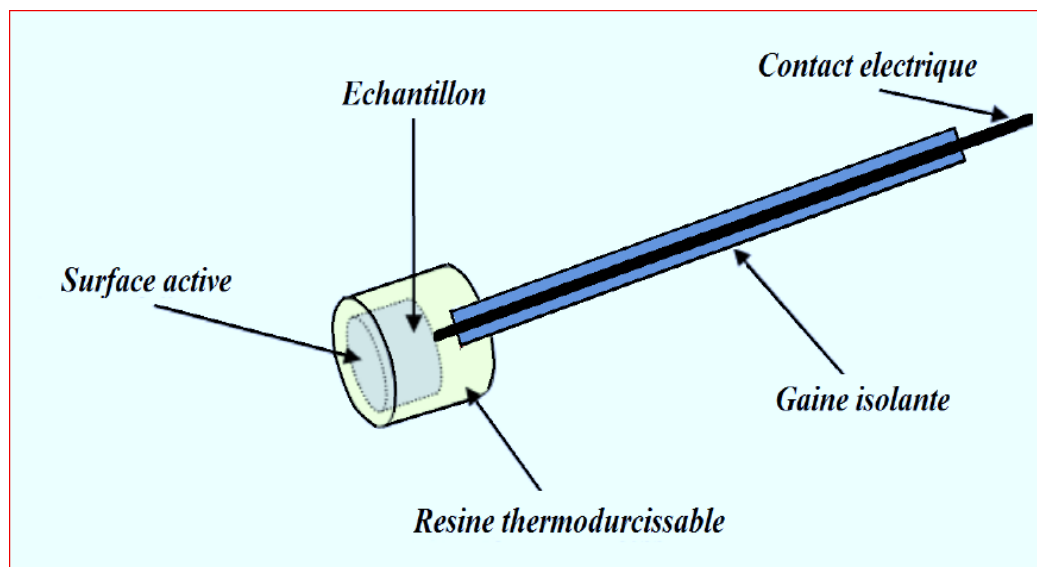
**Figure II -1.**

Electrode de travail.



**Figure II -2.** A) Echantillon de la fonte ductile avant découpage, B) Echantillons de fontes découpées

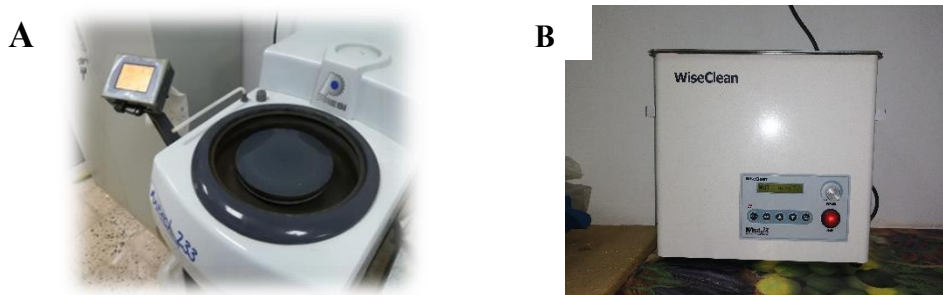
Une fois le découpage est réalisé nos échantillons sont soudés à l'aide d'un fil en cuivre pour assurer la conductivité électrique, puis enrobé avec de la résine (Figure II-3).



**Figure II -3.** Représentation schématique de l'électrode de travail.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en :

Polissage mécanique au papier abrasif à différentes granulométries (180, 400, 800 et 1200)  $\mu$  sous jet d'eau, afin de rendre la surface lisse et brillante (Figure II-4-A). Ensuite, un nettoyage par ultrasons pour éliminer les traces liées aux impuretés dues au polissage. Et aussi pour enlever les couches d'oxyde. (Figure II-4-B). Enfin, l'échantillon est rincé avec l'eau distillé puis séché.



**Figure II -4** A) Polisseuse B) Bain ultrason

#### b. Electrode de référence :

L'électrode de référence (**Figure II -5**) utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) schématisée par la séquence électrochimique  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$  dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0,241 V / ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée.



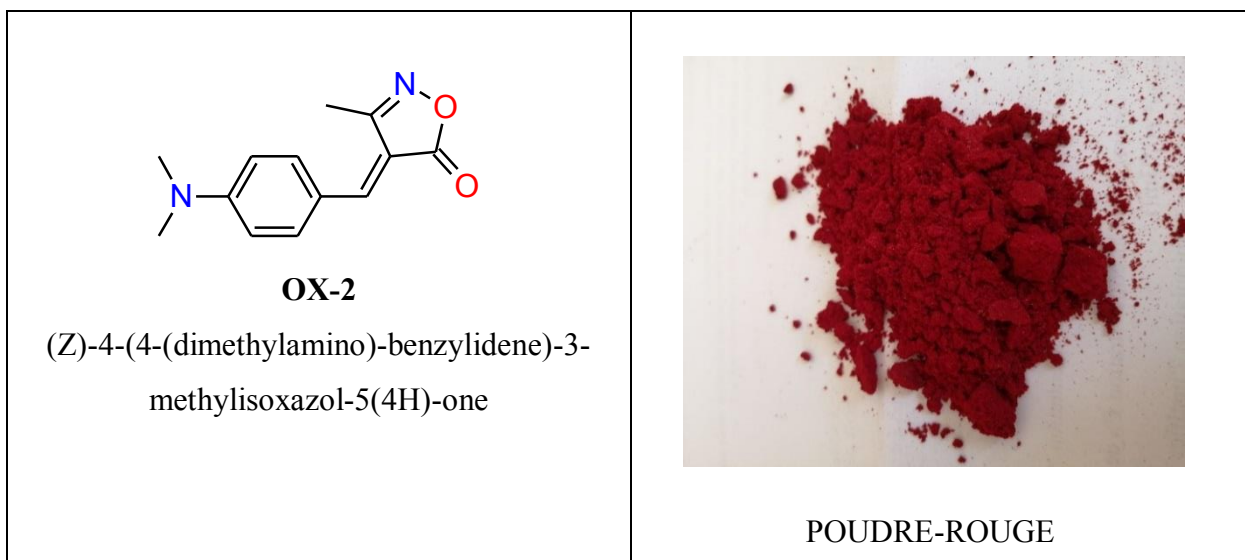
**Figure II -5.** Electrode de référence

**c. Contre électrode :**

L'électrode auxiliaire est en platine (Figure II -6), elle permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamique.

**Figure II-6.** Contre électrode**II .3.Solution électrolytique d'étude :****II .3.1 Molécule organique testée :**

La molécule testée est l'**OX2 ((Z)-4-(4-(diméthylamino)-benzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H) one)** ( $C_{13}H_{14}N_2O_2$ ) sous forme de poudre cristalline de masse molaire **M=230.26g/mol**.

**Figure II -7.** La formule de molécule organique Synthétisée.

Cette molécule est fournie par le laboratoire de l'université Dr Moulay Tahar, Saïda elle est synthétisée pour la première fois. Nous les avons testés comme inhibiteur de corrosion sur la fonte ductile.

Toute au long de ce mémoire cette molécule sera présentée sous l'abréviation (OX2).

### II.3.2 Milieu étude :

La solution corrosive est l'acide chlorhydrique HCl 1M préparée au laboratoire par un prélèvement de 83.5 ml de la solution commerciales d'acide chlorhydrique ( $M= 36,46$  g/mol, Pureté 37% et  $d=1,19$ ). Le volume ainsi prélevé est mis dans une fiole jaugée de contenance de 1 L, puis on l'a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, ainsi une solution 1 M d'acide chlorhydrique est obtenue. La préparation des solutions inhibitrices mères ( $10^{-2}$  ml d'OX2) et ont été obtenues en dissolvant (0,02323 g d'OX2) dans 100 ml d'eau distillée. Cette dernière est homogénéisée par agitation magnétique. Pour chaque concentration  $C_i$  d'OX2, un volume  $V_i$  est prélevé de la solution mère, ajouté à la solution d'acide chlorhydrique puis complétée à 100 ml

### II.4.Montage et appareillage électrochimique :

Les analyses électrochimiques ont été effectués en utilisant deux Potentiostats de type PGP 201 de la marque VoltaLab (Figure II-8-A) piloter par le logiciel VoltaMaster pour la polarisation électrochimique et de type SP150 de la marque BioLogic (Figure II-8-B)piloter par le logiciel EC-lab pour les impédances électrochimiques, ce qui permet d'imposer ou varier un potentiel sur l'électrode de travail qui représente la fonte ductile donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et le contre électrode.

A



B



**Figure II-8.** Potentiostat VoltaLab PGP 201 (a), Potentiostat BioLogic SP150(b)

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes liée aux Potentiostat, une cellule en verre pyrex à double paroi de forme cylindrique de contenance 100ml, cette cellule est composée d'une électrode de référence au calomel saturé en KCl à une température ambiante, elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique, une électrode auxiliaire en platine qui est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition homogène des lignes de courant et finalement, l'électrode de travail d'une surface définie est ouverte à l'électrolyte.



Figure II-9. Dispositif Expérimental

### II.5. Techniques d'étude :

Pour étudier les phénomènes de corrosion en milieu corrosif HCl 1M et les propriétés des molécules (OX<sub>2</sub>), trois types de méthodes ont été retenus :

- La méthode gravimétrique ou perte de masse est basée sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon après un temps d'exposition défini à un milieu corrosif
- Deux méthodes électrochimiques (Courbe de polarisation et Impédance électrochimique) permettent tout d'abord d'avoir une meilleure connaissance du mécanisme de corrosion en différents milieux corrosif, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des molécules étudiées.

### II.5.1 Méthode de perte de masse :

L'étude de l'action inhibitrice d'OX2 à différentes concentration sur la corrosion de la fonte ductile en milieu HCl 1M est effectuée par la gravimétrie (perte de masse ou perte de poids) à 303 K durant 24 heures d'immersion. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant un temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive à température constante. Les essais de perte de masse ont été réalisés dans des flacons de 100 ml. La vitesse de corrosion est donnée :

$$W = \Delta m / S * t \quad \text{Eq (1)}$$

$\Delta m = m_i - m_f$  en (mg).

$S$  : la surface exposée en  $\text{cm}^2$ .

$t$  : le temps d'exposition dans la solution en heure.

$W$  : vitesse de corrosion exprimée en  $(\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$

L'efficacité inhibitrice ( $\eta_I$ ) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\eta_I = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

$W$  (corr.) et  $W$  corr (inh) représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

**a. Avantage de la méthode gravimétrique :**

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion [1].

**b. Inconvénients de la méthode gravimétrique :**

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.

**II.5.2. Techniques électrochimiques:**

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions. On obtient par ces mesures une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de Tafel, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système.

**Mesure de potentiel libre :**

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une durée de 30 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les réactions anodique et cathodique sont à vitesses égales.

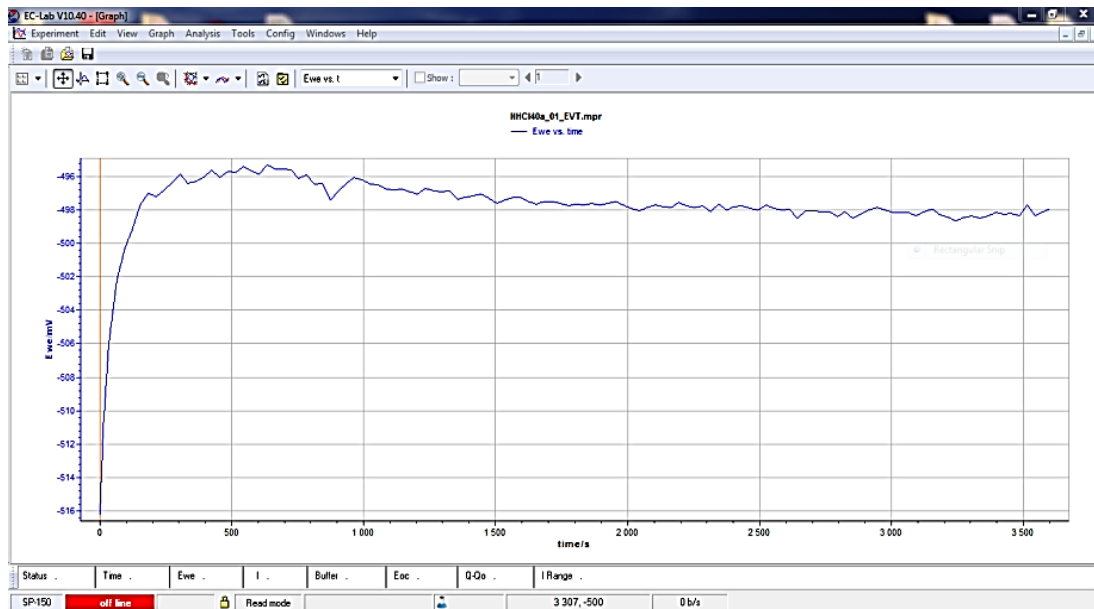


Figure II-10. Suivi du potentiel en circuit ouvert.

- **Courbe de polarisation :**

Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à  $[-800 \text{ mV} \text{ à } -200 \text{ mV/ECS}]$ , et nous avons opté pour une vitesse de balayage égale à  $60 \text{ mV/ min}$ . Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier. L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion, en faisant varier la pente de la droite anodique de la courbe expérimentale et minimiser l'écart entre celle-ci (en bleu) et la courbe tracé par le logiciel Ec-lab (en rouge).

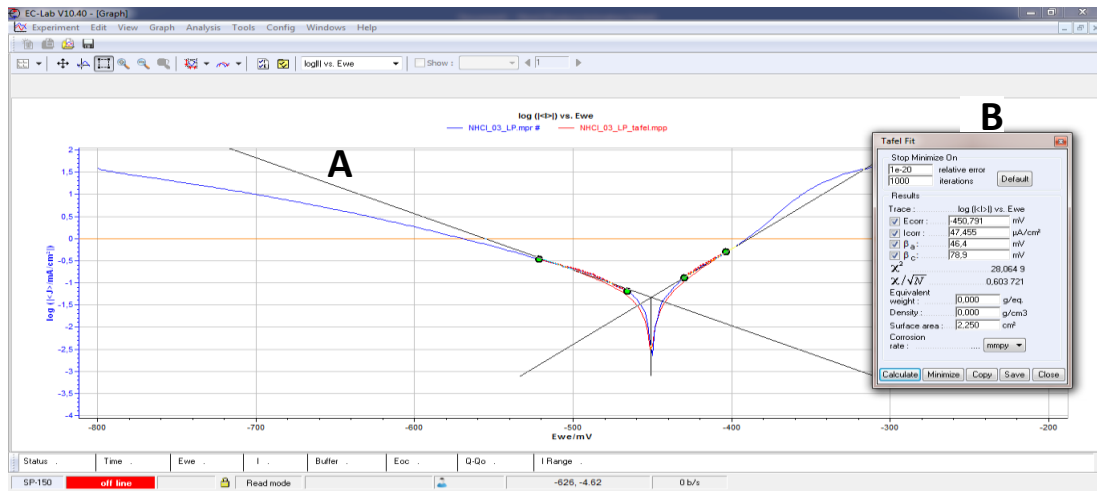


Figure II-11. Méthode de calcul des paramètres électrochimiques par Ec-lab A) Droite de Tafel, B) paramètre électrochimique obtenus.

• **Impédance électrochimique :**

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 30 min d'immersion en milieu acide chlorhydrique HCl 1M à la température d'étude ambiante.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 5 mV, à des fréquences comprises entre 100 KHz à 100 MHz, avec 10 points par décade.

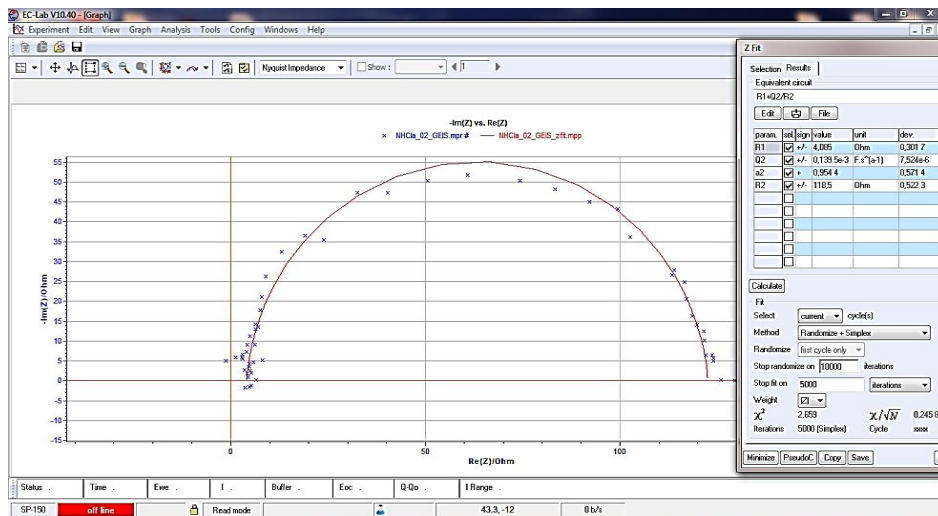


Figure II-12. Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la modélisée par le CEE (en rouge).

Le circuit électrique équivalent (CEE) (Figure II -13) permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances. Il est utilisé pour modéliser l'interface électrode/électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte  $R_s$ , la résistance de transfert de charge  $R_t$ , la capacité  $Q_{dl}$  de l'élément à phase constante (CPE) et  $n$  le coefficient d'aplatissement sont déterminés par ajustement, à l'aide du logiciel Ec-lab, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le (CEE).

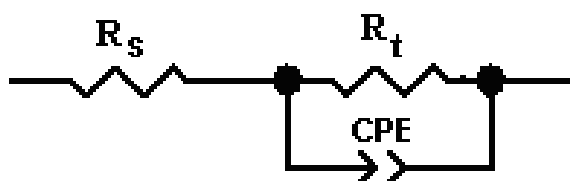


Figure II-13. Circuit équivalent compatible avec les données.

Les résultats de cette modélisation montrent que le (CEE) proposé modélise parfaitement l'interface fonte dictule/milieu acide HCl 1M puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées sur les spectres observés.

## II.6. Etude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans ces dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT de son acronyme anglais « Density Functional Theory » est devenue l'une des méthodes les plus utilisées, pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides. [24].

### II.7.Principe de la DFT :

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie [24].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthodologie étroitement, liées à la théorie de Hartree -Fock en ce qu'elle tente d'offrir une solution à l'état électronique d'une molécule directement à partir de la densité électronique, on peut voir que les méthodes ne sont essentiellement analogues, pour les besoins de cette discussion, en termes de fonctions de base à l'aide d'orbitales et dans l'utilisation de la principe vibrationnel pour localiser la fonction d'onde de plus basse énergie, cependant, la différence majeure est l'inclusion de termes pour tenir compte à la fois l'échange et de corrélation lors de l'évaluation de l'énergie de la fonction d'onde, ce qui se traduit par une bien meilleure description de la structure électronique. Également en utilisant cette méthode, nous pouvons calculer les énergies d'excitation.[24].

### II.8.Théories utilisées pour l'étude de la réactivité chimique :

Beaucoup de théories sont utilisées pour l'étude de la réactivité chimique, à savoir :

- La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) [25].
- Le Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global [26].
- Les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT [25].

#### II.8.1.Théorie des orbitales moléculaires frontières FMO :

La connaissance des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des OM est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres molécules. L'application du raisonnement mathématique complet à la théorie des OM est parfois trop compliquée pour pouvoir être

généralisé rapidement. Il est important de pouvoir développer des approches qualitatives fondées sur les concepts fondamentaux de la théorie des OM applicables sans calculs compliqués. L'application qualitative de la théorie des OM est l'analyse des interactions des orbitales des molécules réagissantes. A mesure que les molécules s'approchent l'une de l'autre et que la réaction progresse, il se produit une perturbation réciproque des orbitales, qui a lieu jusqu'à la fin de la réaction et la formation du nouveau produit [26].

### II.8.1.1.Principe de la FMO :

La théorie des orbitales frontières a été développée dans les années 1950 par K. Fukui, récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981, et l'équation de Klopman «Salem ont ceci en commun qu'elles s'appuient toutes deux sur la théorie des orbitales moléculaires. L'équation de Klopman Salem, qui a été publiée après que la théorie des orbitales frontières ait été initiée, a permis de préciser le domaine de validité de cette dernière. à ce titre, l'équation de Klopman «Salem est parfois vue comme une généralisation de la théorie des orbitales frontières. La théorie de FMO pour expliquer la région sélectivité observée lors de réactions mettant en jeu des composés aromatiques. [24].

Ensuite, son champ d'application a été considérablement élargi, d'abord à l'ensemble des systèmes  $\pi$ , puis aux systèmes  $\sigma$ .

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières : l'orbitale HOMO (acronyme de highest occupied molecular orbital), en français HO (pour Haute Occupée) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron.

Il traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons. [24].

L'orbitale LUMO (acronyme de lowest unoccupied molecular orbital), en français BV (pour Basse Vacante) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron. Il traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons. Ces deux orbitales jouent un rôle particulier

dans les mécanismes réactionnels. Dans des réactions polaires ou ioniques, l'interaction principale se produit entre la HOMO du donneur (nucléophile) et LUMO de l'accepteur (électrophile).

Les orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) et leurs propriétés telles que  $E_{LUMO}$  et l'énergie gap ( $\Delta E$ ) sont très utiles pour les physiciens et les chimistes et sont des paramètres très importants pour la chimie quantique. Les orbitales moléculaires (HOMO) et (LUMO) sont les orbitales principaux qui participent à la stabilité chimique. [24].

La différence entre  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  est appelée énergie gap ( $\Delta E$ ) qui est un paramètre important déterminant la réactivité et la stabilité des structures. La réaction la plus probable est celle qui correspond à la plus faible différence d'énergie entre HOMO et LUMO, C'est-à-dire la plus faible énergie gap ( $\Delta E$ ). [24].

Les atomes les plus réactifs dans une molécule sont ceux qui possèdent les plus forts coefficients (en valeur absolue) pour l'OM concernée [26].

### II.8.1.2. Les principales hypothèses de la théorie FMO :

Les principales hypothèses de la théorie FMO sont donc résumées comme suit :

1- Toutes les interactions qui se produisant entre deux orbitales occupées sont négligées dans l'étude de la réactivité. Les interactions HOMO-HOMO sont, cependant, cruciales dans l'étude conformationnelle. [25]. Principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) global :

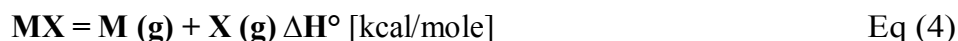
Le concept de dureté chimique, à l'opposé de la dureté physique, est apparu en chimie en 1963. Il est apparu en relation avec une étude de la réaction acido-basique généralisée de G.N. Lewis. [25].



A est un acide de Lewis, ou accepteur d'électron, et B est une base, ou donneur d'électrons.

Puisque le complexe acide-base, A : B, peut être une molécule organique, inorganique, un complexe ionique, ou n'importe quel type de molécules qui sont liées entre elles même avec une

liaison chimique faible l'application de l'équation (II.2) incluent la plus grande partie chimique. Tout aperçu des propriétés de A et de B qui conduit à la formation d'une forte liaison, ou une grande valeur de  $\Delta H^\circ$ , serait très utile. Il était bien connu qu'il n'y ait pas un ordre unique de force acide, ou de force basique, qui serait vigoureux dans tous les cas. "Force" ici est employé dans le sens de la force de la liaison formée : c'est-à-dire, un acide fort et une base forte formeront une liaison du même rang forte. [25].



### II.8.2. Le principe HSAB :

Tel qu'il est le principe **HSAB** peut être nommé une loi. Mais cette nomination semble prétentieuse en raison de l'absence d'une définition quantitative de la dureté.

**HSAB** n'est pas une théorie, puisqu'il n'explique pas des variations de la force de la liaison chimique. Le mot "préférence" dans le principe HSAB implique un effet plutôt modeste. [25].

La douceur n'est pas le seul facteur qui détermine les valeurs  $\Delta H^\circ$  dans l'équation (II.5). Il y a beaucoup d'exemples des liaisons très fortes entre les paires mal adaptées, comme H, forme de H dur et de H mou. H O, OH et O sont tous classifiés en tant que bases dures, mais il y a de grandes différences dans leurs forces basiques, d'après tout critère.

Evidemment, tous les facteurs qui déterminent les énergies de liaisons doivent être pris en compte, tel que :

- Les charges et les tailles de A et B. Les électronégativités des atomes donneur et accepteur.
- Le recouvrement orbitales, et les répulsions stériques.

HSAB se rapporte alors à une stabilisation additionnelle des paires dur-dur ou mou-mou, ou une déstabilisation des paires dur-mou. [25].

### II.8.3. Concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT :

C'est le développement de la théorie de Huckel [26]. En 1931 qui a marqué le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières initiée par Fukui en 1952 et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1981 et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ont conduit à la définition de divers indices de réactivité. [26].

La DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique [26]. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques, Il y a beaucoup de paramètres, lequel sont utilisé comme descripteurs de réactivité dans les réactions chimiques. Le potentiel chimique ( $\mu$ ) L'affinité électronique (A) Le potentiel d'ionisation (I) et la dureté ( $\eta$ ) sont les deux descripteurs globaux à partir des quels peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse globale ( $\sigma$ ) ou l'indice global d'électrophile ( $\omega$ ) l'électronégativité ( $\chi$ ) [25].

Les orbitales frontières hautes occupées(HOMO) et basses vacantes(LUMO) jouent un rôle fondamental dans l'interprétation qualitative de la réactivité chimique. Les valeurs et les signes des coefficients des OF constituent un indice important pour favoriser le mode d'attaque. Ainsi, l'attaque du réactif électrophile se produira préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la HOMO. Alternativement, une attaque nucléophile aura lieu de préférence sur les sites moléculaires ayant les plus grandes valeurs de la densité LUMO.

### II.9.Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice :

L'une des principales propriétés d'une molécule, c'est sa réactivité chimique. L'étude de cette réactivité permet (par prédiction) de faciliter et d'orienter les expérimentateurs à la synthèse et à la caractérisation de beaucoup des molécules. Plusieurs de méthodes théoriques basées sur les principes de la mécanique quantique sont employées actuellement pour étudier la réactivité. [26]

# **CHAPITRE III**

## **Résultats et discussion**

### III.1.Méthodes d'études utilisées:

#### III.1.1.Méthode de perte de masse:

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif HCl 1M pendant un temps déterminé 24h et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de la masse initiale (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce), on procède à la pesée soit  $m_0$  ; ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations destinées d'inhibiteur OX2. Le pH et la conductibilité des solutions sont mesurés après étalonnage des appareils.

Après 24h, on rince la pièce à l'eau distillée, on mesure le pH et conductibilité de la solution, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin on procède à la pesée de la pièce, soit  $m_1$ .

#### Observations :

Au cours des expériences on observe :

- Dégagement de gaz dû à la formation des bulles d'air sur la surface de la fonte.
- Formation d'une couche marron ou noir sur la surface du métal.
- Les mesures de pH des solutions avant et après l'immersion montrent une petite augmentation pour les faibles concentrations d'OX2 dans les environs de -0.20 et pour les grandes concentrations reste presque constant dans les environs de -0.48.
- Les mesures de la conductibilité des solutions avant et après l'immersion montrent une petite augmentation progressive avec la concentration d'OX2 de 100 à 165 ms.

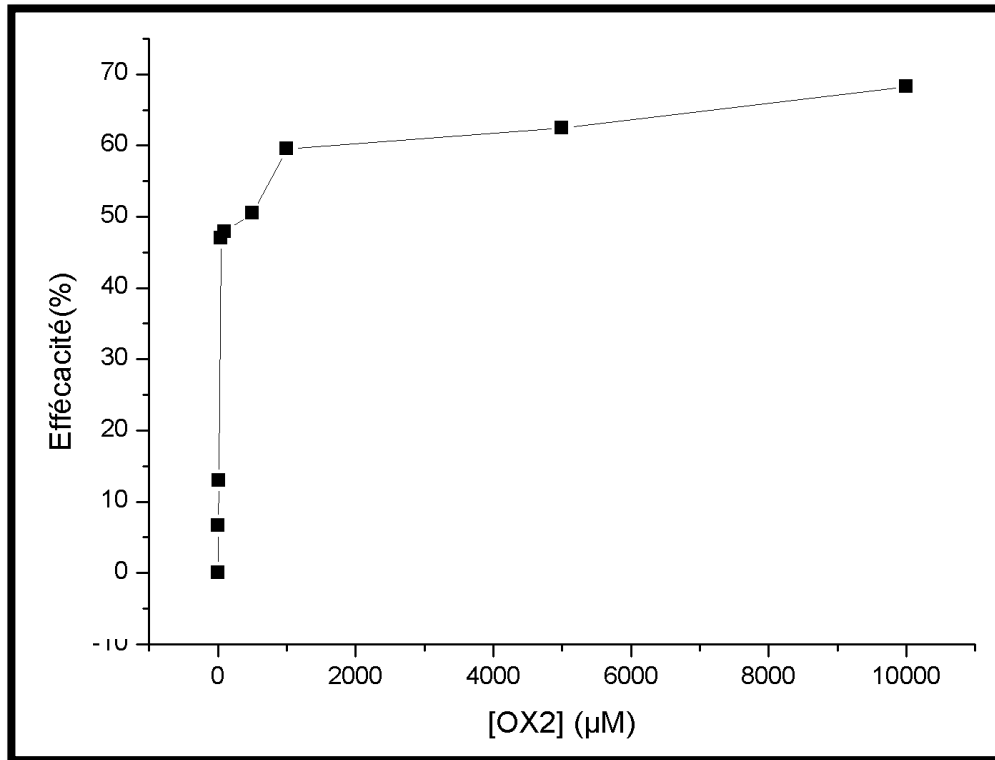


**Figure III-1.** Pièces de la fonte ductile en suspension dans les solutions inhibitrice.

**Tableau III-1 :** Variation de la perte de masse de fonte ductile en fonction de la concentration d'OX2 en milieu acide HCl 1M après 24h.

[OX2] (M)	$\Delta m$ (g)	$w_i$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$ )	$\eta_m$ (%)
0	1,0470	8,57	/
$5.10^{-6}$	0,8809	8,0	6,60
$10^{-5}$	0,798	7,46	12,99
$5.10^{-5}$	0,4817	4,54	46,98
$10^{-4}$	0,4687	4,46	47,91
$5.10^{-4}$	0,4028	4,24	50,47
$10^{-3}$	0,3153	3,47	59,51
$5.10^{-3}$	0,2859	3,22	62,45
$10^{-2}$	0,2102	2,54	68,28

D'après les résultats obtenus présentant les variations de perte de masse de la fonte ductile en fonction des diffère concentration d'inhibiteur OX2 après 24h d'immersion, nous remarquons que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur abaisse la perte de masse de la fonte, révélant une bonne efficacité.

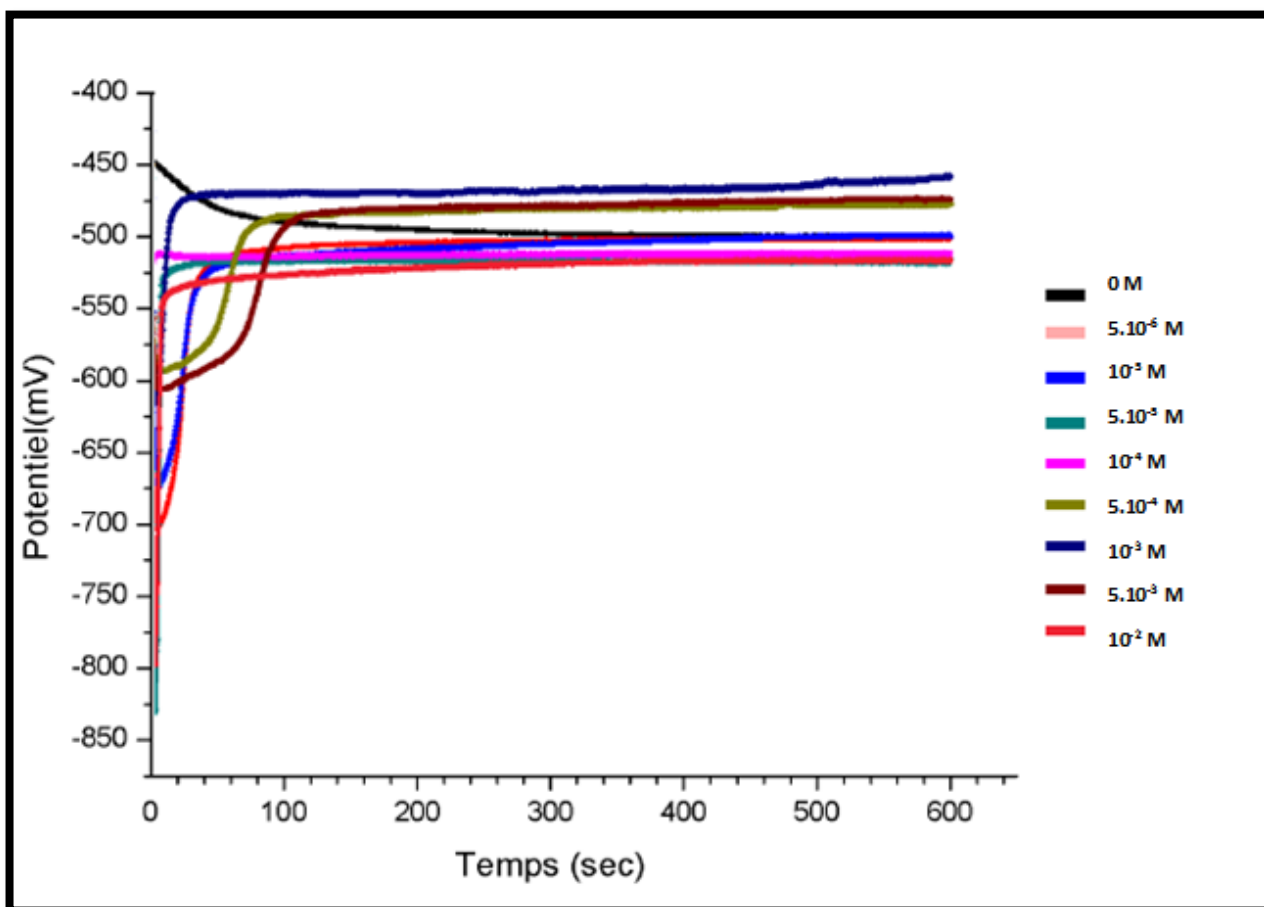


**Figure III-2** : l'efficacité inhibitrice de fonte dans 1M HCl en fonction de concentration après 24h immersion selon la méthode perte de masse.

La figure III-2 montre que la vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction des concentrations d'OX2 après 24h de temps d'immersion.

### III.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert :

La figure III-3 représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert de la fonte ductile durant 10 minutes d'immersion dans HCl 1M avec et sans addition de différentes concentrations de l'OX2

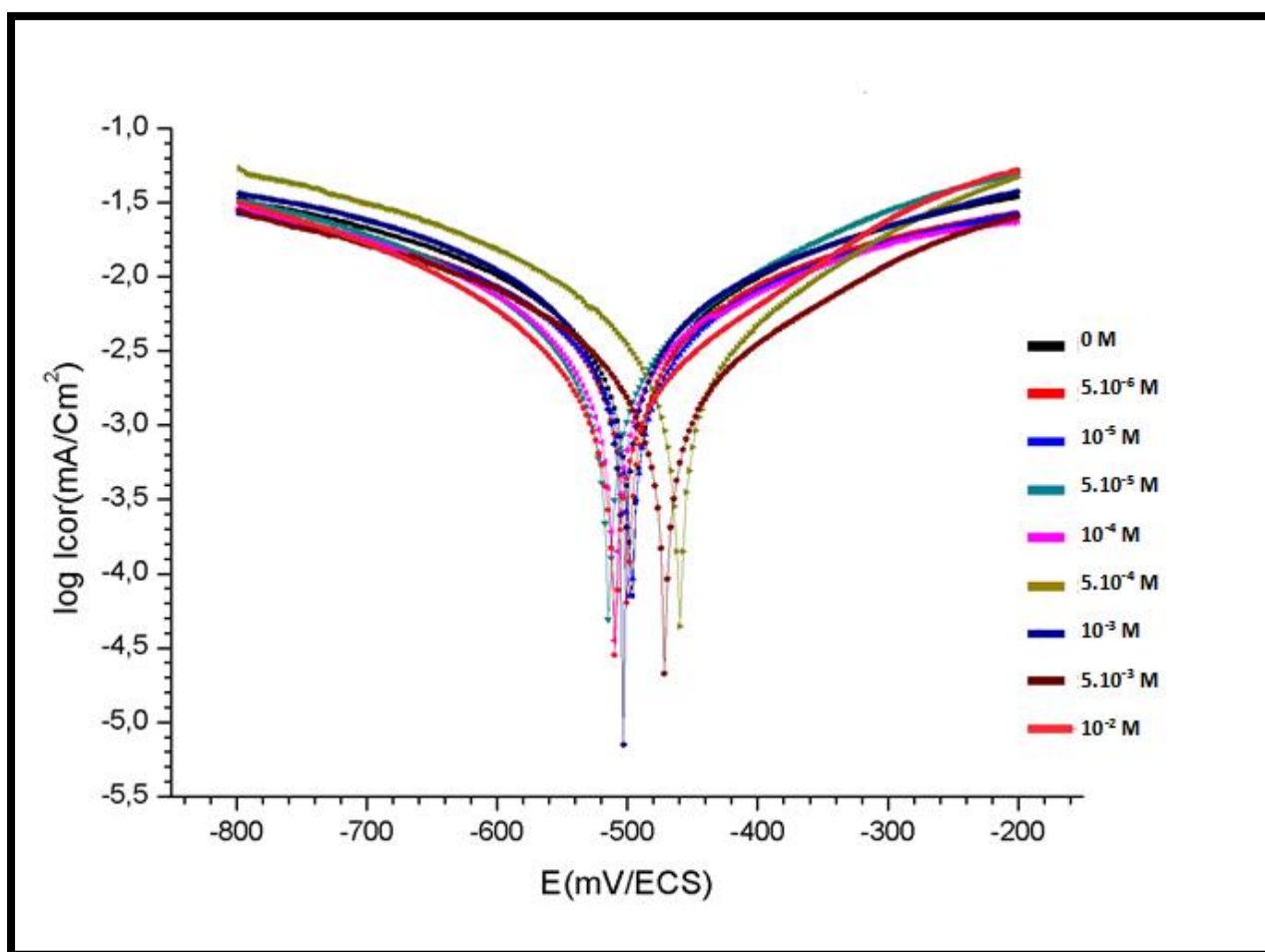


**Figure III-3 :** Suivi du potentiel en circuit ouvert de la fonte ductile en milieu HCl 1M à différentes concentrations d'OX2 à 25 °C.

D'après ces courbes, nous remarquons que la présence de l'OX2 à une concentration égale à  $10^{-2}$  M, le potentiel se stabilise au bout des premières secondes d'immersion, révélant la formation d'un film protecteur sur la surface de la fonte ductile.

### III.1.3. Courbes de polarisation électrochimique :

Les courbes de polarisation anodique et cathodique de la fonte ductile en milieu HCl 1M à température ambiante, en l'absence et en présence de l'inhibiteur OX2, à différentes concentrations, sont présentées sur la Figure III-4.



**Figure III-4 :** Courbes de polarisation de la fonte ductile dans HCl 1M à différents Concentration d'inhibiteur OX2.

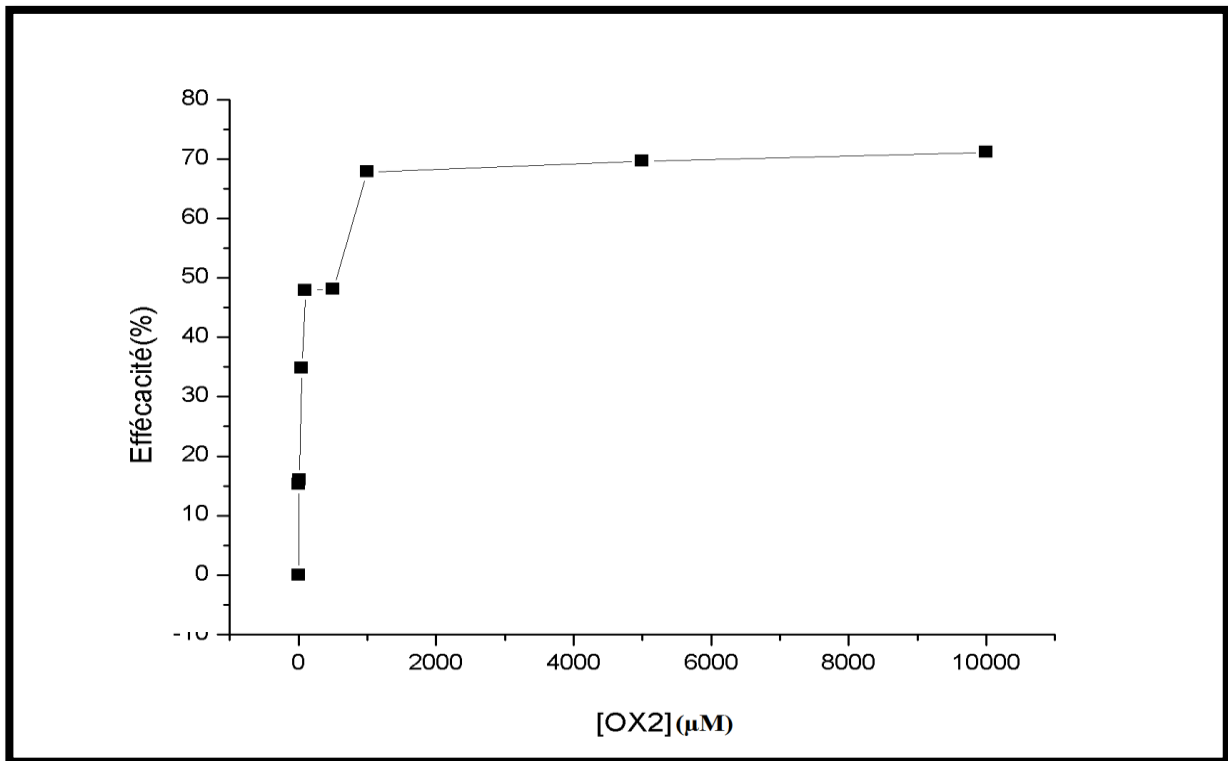
On regroupe les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $\eta_I$ ). Pour calculer le taux d'inhibition (Le Tableau III-2), on utilise l'équation suivante :

$$\eta_I (\%) = \frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \quad (III.1)$$

Où  $i_{corr}$  et  $i_{inh}$  correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

**Tableau III-2 :** Paramètres caractéristiques relevés des courbes de polarisation linéaire de la fonte ductile en absence et présence de la molécule OX2 à différentes concentrations.

[OX2] (M)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$\beta_a$ (mV/Dec)	$-\beta_c$ (mV/Dec)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{Taf}$ (%)
0	-506	224	260	4,96	/
$5 \cdot 10^{-6}$	-507	306	308	4,20	15,30
$10^{-5}$	-504	307	317	4,16	15,97
$5 \cdot 10^{-5}$	-522	220	233	3,23	34,78
$10^{-4}$	-517	235	211	2,58	47,92
$5 \cdot 10^{-4}$	-467	183	183	2,57	48,06
$10^{-3}$	-478	194	185	1,59	67,84
$5 \cdot 10^{-3}$	-474	167	154	1,50	69,63
$10^{-2}$	-517	168	169	1,43	71,14



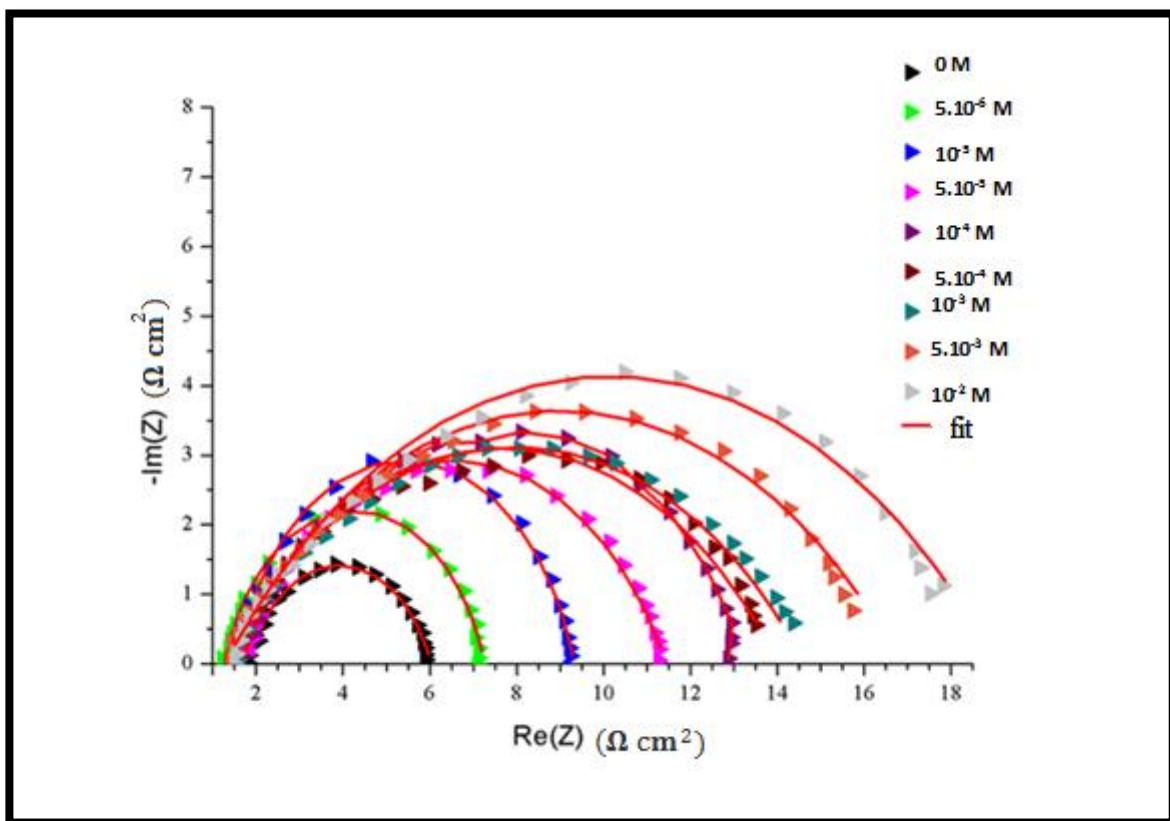
**Figure III-5 :** Variation de l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur OX2 en fonction de sa concentration sur la fonte ductile dans un milieu de HCl 1M selon la méthode de polarisation électrochimique.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que :

- La densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue lorsque la concentration d'inhibiteur OX2 augmente. C'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion.
- Les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique sont modifiées, d'où, l'inhibiteur OX2 peut être classé comme un inhibiteur mixte avec un comportement anodique en milieu acide.
- L'efficacité inhibitrice atteint approximativement **71%** à  **$10^{-2}M$**  (Figure III-5).

### III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique:

Les diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour les différentes concentrations d'OX2, complètent la compréhension des mécanismes intervenant dans l'inhibition de la corrosion de fonte en milieu HCl 1M, sont représentés sur la figure III-6 :



**Figure III-6 :** Courbes d'impédances électrochimiques de la fonte ductile dans HCl 1M à différentes concentrations de la molécule OX2.

La figure III.6 montre qu'en augmentant la concentration de l'inhibiteur, on remarque un accroissement de la taille de la boucle capacitive. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur

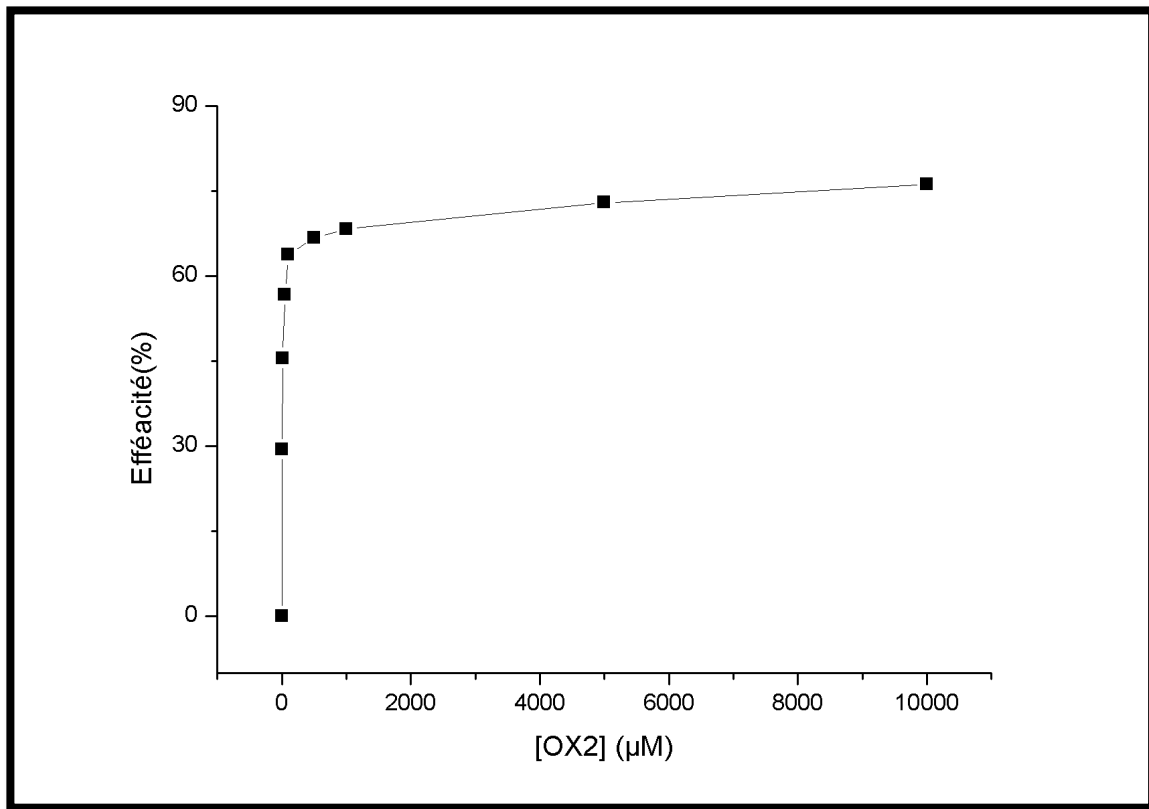
le processus de transfert de charge au milieu corrosif. La forme aplatis des boucles capacitives grosses par rapport augmentation de concentration (La figure III.6).

Les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de la double couche, et de l'efficacité inhibitrice obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau III.3** : Paramètres caractéristiques relevés des courbes d'impédances électrochimiques de la fonte ductile en présence de la molécule OX2 à différentes concentrations.

[OX2] (M)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$Q_{dl} \cdot 10^{-3}$ ( $\text{mF cm}^{-2}$ )	$n1$	$\eta_{Im}$ (%)
0	1.798	4.232	9.67	0.7498	/
$5 \cdot 10^{-6}$	1.265	5.997	4.19	0.8065	29.43
$10^{-5}$	1.543	7.768	2.53	0.8232	45.52
$5 \cdot 10^{-5}$	1.665	9.781	4.10	0.6867	56.73
$10^{-4}$	1.591	11.67	3.91	0.669	63.74
$5 \cdot 10^{-4}$	1.29	12.73	6.69	0.5764	66.75
$10^{-3}$	1.295	13.34	6.40	0.5568	68.28
$5 \cdot 10^{-3}$	1.174	15.64	7.92	0.5543	72.94
$10^{-2}$	1.284	17.73	7.33	0.5556	76.13

D'après les résultats du tableau III.3, on remarque que les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et celles de l'efficacité inhibitrice  $\eta_1$  (%) deviennent plus importantes avec la concentration de l'OX2. Ceci est associé à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de la fonte. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du film organique augmente.



**Figure III-7 :** Variation de l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur OX2 en fonction de sa concentration sur la fonte ductile dans un milieu de HCl 1M selon la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

La relation entre l'épaisseur du dépôt et la capacité de la double couche est présentée dans le modèle d'Helmholtz :

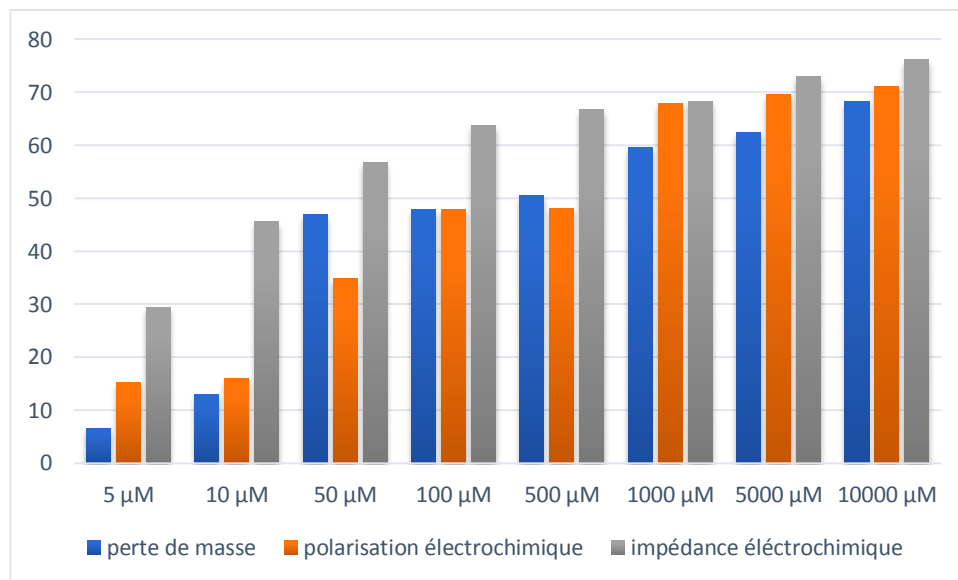
$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (\text{III.2})$$

Où  $e$  est l'épaisseur du dépôt,  $S$  est la surface de l'électrode,  $\epsilon_0$  est la permittivité du milieu et  $\epsilon$  est la constante diélectrique.

Le taux d'inhibition atteint un maximum de **76.13%** en présence de l'OX2 à une concentration égale à  $10^{-2}$  M.

### III.1.5. Comparaison de l'efficacité calculée par les trois méthodes :

La variation de l'efficacité inhibitrice de l'OX2 en fonction de sa concentration dans le milieu HCl 1M déterminée par la gravimétrie et les méthodes électrochimiques, est illustrée à la figure (Figure III.-8).



**Figure III-8 :** L'efficacité d'inhibiteur OX2 dans HCl 1M par les trois méthodes à différentes concentrations.

On constate que les résultats obtenus montrent que les efficacités inhibitrices calculées par les trois méthodes d'étude perte de masse, polarisation électrochimique et impédance électrochimique sont en très bon accord en grande concentration d'inhibiteur.

## III.2. Etude thermodynamique

### III.2.1. Isotherme d'adsorption :

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal.

La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs.

Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé  $\theta$ , est définie par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{i_{avec}}{i_{sans}} \quad (III.3)$$

Où :  $i_{sans}$  et  $i_{avec}$  sont les densités de courant de l'acier, en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de la molécule OX2, obtenues à partir des mesures de perte masse et de polarisation et d'impédance, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de ce composé. Ainsi, différentes isothermes telle que Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

#### ❖ Isotherme d'adsorption d'OX2 sur la fonte ductile :

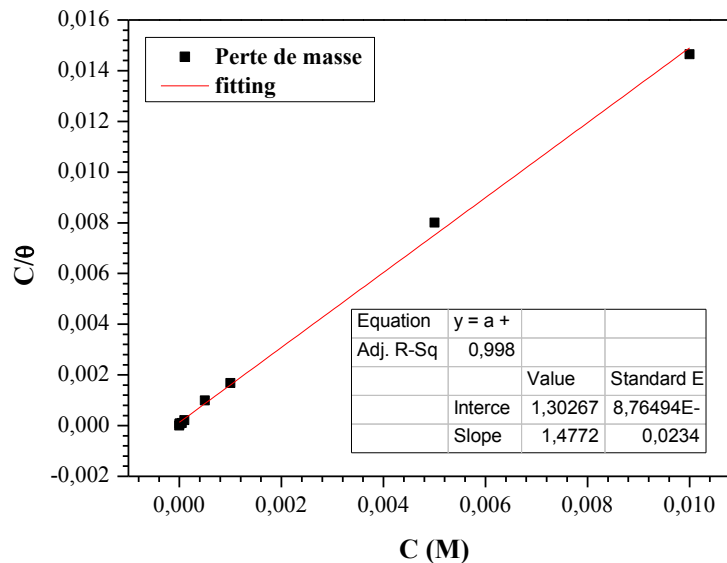
Contrairement aux autres isothermes testées; les courbes  $C_{inh}/\theta$  obtenus en fonction de la concentration d'OX2 sont linéaires quelque-soit les méthodes: perte de masse, polarisation et d'impédance électrochimiques, car les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour les trois mesures: gravimétrie (Figure III.9), polarisation (Figure III.10) et d'impédance (Figure III.11), cela montre que l'adsorption de la molécule OX2 sur la surface de la fonte ductile en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption

de Langmuir ; indiquant que les molécules inhibitrices interagissent de manière significative avec la surface de la fonte, en formant un film inhibiteur qui correspond à une seule couche. Par ailleurs, l'hypothèse de cette isotherme stipule que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que la capacité d'adsorption des molécules sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

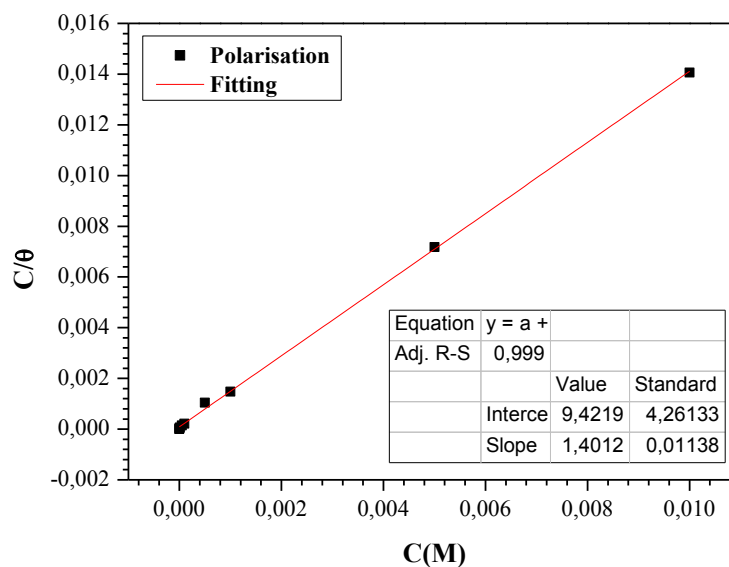
Le tableau (III-4) regroupe les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption d'OX2.

**Tableau III-4 :** valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les trois méthodes

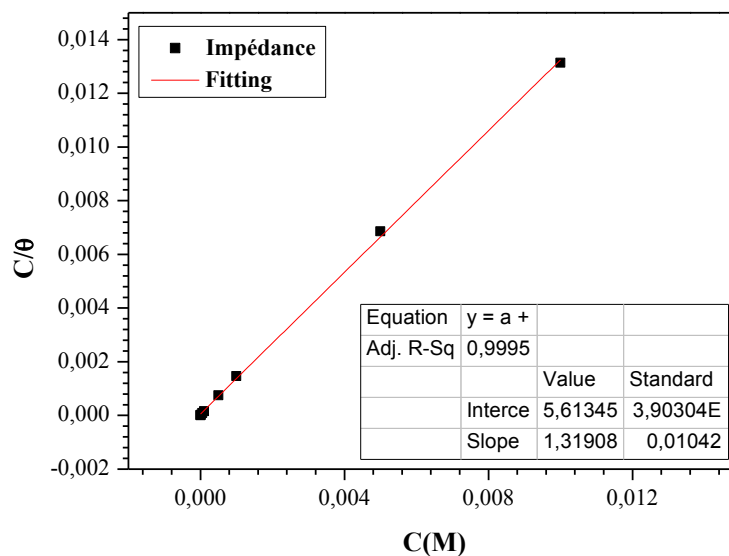
	Perte de masse	Polarisation	Impédance
$R^2$	0.998	0.999	0.999



**Figure III-9 :** Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule OX2 sur la fonte ductile dans un milieu de HCl 1M avec la méthode de la perte de masse.



**Figure III-10 :** Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule OX2 sur la fonte ductile (la fonte ductile) dans un milieu de HCl 1M avec la méthode de la polarisation électrochimique.



**Figure III-11 :** Isotherme d'adsorption Langmuir pour la molécule OX2 sur la fonte ductile (la fonte ductile) dans un milieu de HCl 1M avec la méthode d'impédance électrochimique.

### III.2.2. Paramètres thermodynamiques d'adsorption :

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir peut être écrite comme suit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (III.4)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (III.5)$$

Où  $C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur

$\theta$  : taux de recouvrement

$K_{ads}$  : constante d'équilibre du processus d'adsorption

L'énergie libre de Gibbs ( $G_{ads}^{\circ}$ ), qui peut être utilisée pour décrire la stabilité de la liaison d'adsorption entre le composé et le métal, est reliée à la constante d'adsorption  $K_{ads}$  par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (III.6)$$

Où : La valeur de 55.5 correspond au nombre de moles d'eau adsorbées sur la surface par litre.

**Tableau III-5 :** Paramètres thermodynamique d'adsorption de la molécule OX2 sur la fonte ductile dans HCl 1M.

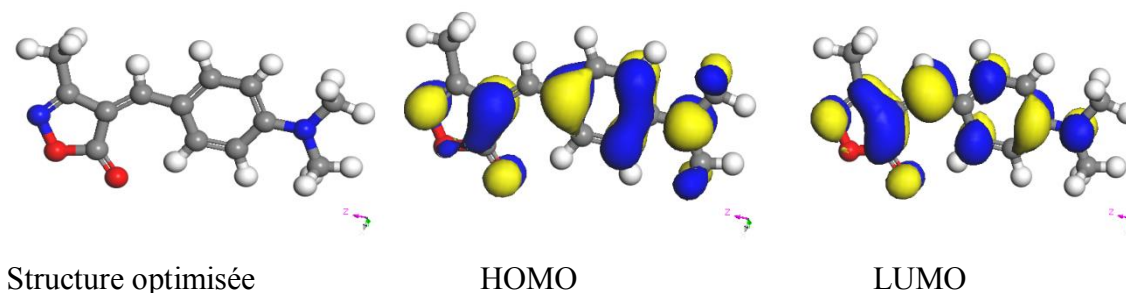
	<b>Perte de masse</b>	<b>Polarisation</b>	<b>Impédance</b>
<b><math>K_{ads}</math> (l/mol)</b>	$8 \times 10^3$	$11 \times 10^3$	$18 \times 10^3$
<b><math>\Delta G_{ads}^{\circ}</math> (kJ/mol)</b>	-32.12	-32.92	-34.20

Il est généralement admis que les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  atteignant les -20 kJ/mol sont significatives d'une adsorption physique ; par conséquent l'inhibition se produit via des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé. En revanche, les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ , d'environ -40 kJ/mol ou plus négatives, sont relatives à une chimisorption, résultant du partage de charge ou du transfert d'électrons des molécules d'inhibitrices vers la surface du métal. Les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  déduites des mesures de perte de masse, de polarisation potentiodynamique et d'impédance sont respectivement de -32,12 kJ/mol, de -32,92 kJ/mol et de -34,20 kJ/mol. La valeur négative élevée de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  traduit la spontanéité du processus d'adsorption des molécules organiques sur la surface de la fonte ductile. En outre, les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  calculées dépassent l'intervalle des interactions électrostatiques et sont proches de la région des interactions chimiques. Ces résultats plaident en faveur d'une adsorption mixte, où la physisorption et la chimisorption contribuent à l'ensemble du processus d'adsorption.

### III.3.Calculs quantique :

#### III.3.1.Calculs du niveau d'énergie d'orbitale moléculaire :

La structure optimisée et la distribution des densités électroniques des orbitales des HOMO (orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée) et de la LUMO (orbitale moléculaire la plus basse en énergie inoccupée par un électron) de l'inhibiteur OX2 sont présentées sur la Figure.III.12. La densité électronique d'orbitale est fortement liée aux propriétés de l'activité de l'inhibiteur, alors que l'énergie HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) indique la capacité de la molécule de donner une paire d'électrons à un réactif électrophile. Tandis que l'énergie LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) a révélé la tendance de la molécule à accepter les électrons du métal.



**Figure.III-12 :** Orbitales moléculaires de l'inhibiteur OX2 en milieu HCl.

La structure des molécules peut affecter l'adsorption en influençant la densité électronique au niveau du groupe fonctionnel. Généralement, les électrophiles attaquent les molécules sur des sites chargés négativement (HOMO). Comme le montre la figure.III.12, la densité électronique s'est concentrée sur les atomes N, les atomes O et les atomes C dans les cycles. Les régions de densité électronique la plus élevée sont généralement les sites auxquels les électrophiles ont attaqué. Ainsi, les atomes de N, O et C étaient le centre actif, qui avait la plus forte capacité de liaison à la surface du métal.

Comme indiqué dans tableau.III.6 et d'après la littérature, le théorème de Koopmans prouve que le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont égaux aux valeurs négatives de  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$ , respectivement, comme il est indiqué dans les équations (III.7) et (III.8):

$$A = -E_{HOMO} \quad (III.7)$$

$$I = -E_{LUMO} \quad (III.8)$$

L'écart d'énergie ( $\Delta E$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ) et la dureté absolue ( $\eta$ ) ont été déterminés par les équations de Pearson (III.9), (III.10) et (III.11), qui a rapporté que les concepts d'absolu l'électronégativité et la dureté absolue sont tout à fait compatibles avec l'orbitale moléculaire :

$$\Delta E = \Delta G_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (III.9)$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (III.10)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (III.11)$$

La fraction des électrons transférés ( $\Delta N$ ) décrit que Fe et l'inhibiteur sont réunis, ainsi que les électrons qui passent de  $\chi_{inh}$  inférieur à  $\chi_{Fe}$  supérieur de sorte que les potentiels chimiques

devenaient égaux, notons également que la douceur ( $\sigma$ ) est simplement identifiée comme l'inverse de la dureté. Ces quantités ont également été calculées par les équations de Pearson suivantes (III.12), (III.13) :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} - \eta_{inh})} \quad (III.12)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (III.13)$$

Où  $\chi_{Fe} = 7$  eV/mol est la valeur théorique de l'électronégativité du Fer, et  $\eta_{Fe} = 0$  eV/mol est la dureté globale en tenant compte du fait que pour une masse métallique  $I = A$ . [24]

**Tableau.III-6.** Paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur OX2.

Paramètres quantiques	Inhibiteur OX2
$E_{HOMO}$ (eV)	-5.121
$E_{LUMO}$ (eV)	-3.163
$\Delta G_{gap}$ (eV)	1.958
$I = -E_{HOMO}$ (eV)	5.121
$A = -E_{LUMO}$ (eV)	3.163
$\chi$ (eV)	4.142
$\eta$ (eV)	0.979
$\sigma$	1.021
$\Delta N$	-1.460

Si  $\Delta N < 3,6$ , l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de don d'électrons sur la surface du métal. Dans cette étude (Figure.III.12 et tableau.III.6), les molécules d'OX2 étaient les donneurs d'électrons et la surface de fer était l'accepteur. Elles étaient liées à la surface métallique, et formaient ainsi une couche d'adsorption d'inhibition contre la corrosion.

# **CONCLUSION**

### Conclusion générale

La conclusion générale rassemble les points les plus significatifs de ce travail et propose quelques perspectives à la lumière des résultats obtenus.

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique nouvellement synthétisée « (Z)-4-(4-(diméthylamino)-benzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H)-one » vis-à-vis de la corrosion d'une fonte ductile en contact d'un milieu acide chlorhydrique (1 M).

Dans une première partie théorique, un certain nombre de concepts nécessaires à cette étude, a été présenté et portant sur la connaissance de la corrosion des métaux, particulièrement la fonte et ses alliages, les inhibiteurs de corrosion surtout les inhibiteur organiques et les méthodes d'étude.

Dans la seconde partie expérimentale, nous avons d'abord présenté le dispositif et les conditions opératoires adoptés, pour mener cette étude. Ensuite, on a procédé à l'étude de l'effet inhibiteur par des techniques gravimétriques et électrochimiques et une approche théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

- La fonte ductile en milieu acide chlorhydrique (1M) subie une forme de détérioration, connue sous le nom de corrosion graphitique propre à la fonte avec une vitesse environ de 4,9 mA/cm<sup>2</sup>. Il est communément admis qu'en cas de corrosion de ce type de fonte, la matrice ferritique de l'alliage passe en solution, laissant ainsi un résidu poreux constitué de graphite résiduel et d'oxydes de fer et d'autres produits insolubles.
- Les résultats obtenus, lors de l'étude de la corrosion de la fonte ductile au contact d'un milieu acide chlorhydrique 1M. Par la méthode de perte de masse, montré que la vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction des concentrations de (Z)-4-(4-(diméthylamino)-benzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H)-one et les mesures du pH et la conductibilité, montrent que l'ajout de ce dernier presque ne modifie pas les caractéristiques du milieu corrosif.

- L'analyse des courbes de polarisation potentiodynamique révèle que le (Z)-4-(4-(diméthylamino)-benzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H)-one agit comme un inhibiteur de type mixte. Il agit simultanément sur les réactions cathodiques et anodiques. Son efficacité d'inhibition augmente avec la concentration jusqu'à atteindre une valeur limite de 71%, avec une abaisse de vitesse de corrosion environ 1,4 mA/cm<sup>2</sup> obtenue à la concentration optimale (10<sup>-2</sup>M).
- Les diagrammes d'impédances électrochimiques (EIS) ont montré que le processus de corrosion est régi par un régime de transfert de charge pur sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations d'inhibiteur étudié. En effet, ces diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal / électrolyte.
- L'amplitude de ces diagrammes est affectée par la variation de la concentration de l'inhibiteur, la taille de la boucle capacitive augmentant avec l'augmentation de la concentration.
- les résultats obtenus montrent que les efficacités inhibitrices calculées par trois méthodes d'étude dérivant « perte de masse, polarisation électrochimique et impédance électrochimique » sont en très bon accord en grande concentration d'inhibiteur.
- L'adsorption des molécules Z)-4-(4-(diméthylamino)-benzylidène)-3-méthylisoxazol-5(4H)-one sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de type Langmuir.
- La valeur négative élevée de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  (KJ.mol<sup>-1</sup>) traduit la spontanéité du processus d'adsorption des molécules organiques sur la surface de la fonte ductile. En outre, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  calculées dépassent l'intervalle des interactions électrostatiques et sont proches de la région des interactions chimiques. Ces résultats plaident en faveur d'une adsorption mixte.

En perspectives il est important de continuer à explorer le lien entre les différents domaines de la chimie afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes.

Nous pouvons envisager quelques recommandations qui nous paraissent intéressantes pour la poursuite de ce travail comme la validation des résultats obtenus par la chimie quantique « la molécule absorbé » avec les résultats expérimentaux et par d'autres techniques, comme celle de l'analyse de surface par la microscopie MEB, DRX, ou autres....

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] : N, Berdjouh, M , Degachi, Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide, thèse de magister, Université d'eloued, 2014, P.5.
- [2] : Nassar Dalila. Lazali Nawal, La Protection de l'acier contre la corrosion acide Par l'emploi d'un inhibiteur vert (Citroflavonoïdes), mémoire de Master, université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana, 2017, P 6.
- [3] : O. Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy 1990, p 330.
- [4] : SRISUWAN Nakarin « Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de s'ébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone » THÈSE Présentée pour obtenir le grade de Docteur, l'Institut National Polytechnique de Toulouse ,27 Juin 2008, p65.
- [5] : J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, "*Métallurgie générale*", partie corrosion, Edit. Masson, Paris 1969, p125.
- [6] : J.J. L'amoëux, "*Précis de corrosion*", Edit. Beauchemin, Canada 1994, p87.
- [7] : M.G. Fontana, "*Corrosion Engineering*", Edit. MC GAW-Hill Book, New York 1986, p75.
- [8] : F. Dammarie, F. Goubard et P. Griesmas, "La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", Edit. Paris 2001, p. 263.
- [9] : G. Beranger et H. Mazille, "*Corrosion des métaux et alliages*", Edit Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris (2002) p. 211.
- [10] : Gilles Regheere article "Les fontes dans le diagramme fer carbone" Publié le 17 février 2020.
- [11] : HAMNER NORMAN.E. Scope and importance of inhibitor technology. **In:** Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE corrosion inhibitor. USA: National Association Of corrosion Engineers, 1973, P.28-41.
- [12] : Nace Glossary of Corrosion Terms, Mat. Prot. 4, 79 (1965).
- [13] : D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Meta, 1st Edition, Alden Press, Oxford1993 p. 489.

- [14] : C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermes Science Publications, Paris, (2002).
- [15] : I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, 1981.
- [16] : M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, J. Electrochem. Soc., 129, 1186 (1982).
- [17] G.H. Nancollas, Corrosion, 39, 3, 77 (1983).
- [18] : S. Locquet, M. Lagrenee, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).
- [19] : E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) p. 28.
- [20] : N. Tsuji, K. Nozawa, Corros. Sci., 42, 1523 (2000).
- [21] : P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 25, 375 (1980).
- [22] : C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermes Science Publications, Paris, (2002).
- [23] : IDIR Brahim "formation d'une série d'inhibiteurs de corrosion non-toxique pour les matériaux métalliques en solution aqueuse agressive" Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedi ène, 2020 p58.
- [24] : Harvey T, Walsh F, Nahlé A : A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. *Journal of Molecular Liquids* 2018.
- [25] : R. G. Parr, W. Wang, Density Theory for atoms and Molecules, Oxford University Press: Oxford, (1989).
- [26] : K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [27] : R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 1963.
- [28] : D. Liotta, Advances in Molecular Modeling, Ed. JAI Press, 1988.

## تلخيص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الفعالية التثبيطية لجزء عضوي حديث الصنع. يتم اختبار منتج عضوي مصنع OX2 في وسط حمضي HCL 1M مقابل تآكل حديد الدكتايل بتركيزات مختلفة. التقنيات المستخدمة هي: تقنية قياس فقدان الكتلة والاستقطاب والمعاوقة الكهروكيميائية. النتائج تبين أن OX2 له أقصى كفاءة تثبيط عند التركيز الأقصى 68.28% بتركيز  $10^{-2}$  مولي بالطريقة قياس فقدان الكتلة، 71.14% بتركيز  $10^{-2}$  مولي بطريقة الاستقطاب و76.13% بتركيز  $10^{-2}$  مولي بطريقة المعاوقة الكهروكيميائية. مما يدل على اتفاق جيد للغاية بين التقنيات المختلفة. هذا المانع لتآكل له طابع مثبت مختلط ويعمل عن طريق الامصاص البسيط عن طريق حجب المواقع النشطة على سطح حديد الدكتايل. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن ادمصاصها ذو طبيعة مختلطة ويتبع نموذج متساوي الحرارة من نوع لانغمير، في الأخير دراسة تقريبية بواسطة الكيمياء النظرية DFT.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، جزء عضوي، الكفاءة، OX2، حديد الدكتايل، الوسط الحمضي، الدراسة الكهروكيميائية، الكيمياء النظرية DFT.

## Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'une molécule organique nouvellement synthétisée.

Un produit organique synthésié OX2 est testé dans un milieu acide HCL 1M, vis-à-vis la corrosion de la fonte ductile à différentes concentrations. Les méthodes utilisées sont : la méthode de perte de masse, polarisation et les impédances électrochimiques. Les résultats montrent que cette molécule présente une efficacité inhibitrice maximale de 68.28% à la concentration de  $10^{-2}$ M par la méthode de perte de masse, et est de 71.14% à  $10^{-2}$ M par la méthode de Tafel, et de 76.13% à  $10^{-2}$ M par la méthode des impédances électrochimiques, ce qui montre une très bonne concordance entre les différentes techniques. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de la fonte ductile. L'étude thermodynamique a montré que son adsorption est de nature mixte et suit le modèle de l'isotherme de type Langmuir, enfin une approche par la chimie théorique DFT.

**Mots clés :** corrosion, Inhibiteur organique, Efficacité, OX2, fonte ductile, milieu acide, étude électrochimique, chimie théorique DFT.

## Abstract

This work aims to study the inhibitory efficiency of a newly synthesized organic molecule.

An organic synthesized product OX2 is tested in an acidic medium HCL 1M vis-à-vis the corrosion of ductile iron at different concentrations. The methods used are the method of mass loss, polarization and electrochemical impedances. The results show that this molecule has a maximum inhibitory efficiency of 68.28% at the concentration of  $10^{-2}$ M by the mass loss method, 71.14% at  $10^{-2}$ M by the Tafel method and 76.13% at  $10^{-2}$ M by the impedance method electrochemical. Which shows a very good agreement between the different techniques. This inhibitor has a mixed inhibitory character and acts by simple adsorption by blocking active sites on the surface of ductile iron. The thermodynamic study showed that its adsorption is of mixed nature and follows the model of the Langmuir type isotherm, finally an approach by theoretical chemistry DFT.

**Keywords:** corrosion, Organic synthesized inhibitor, Efficiency, OX2, ductile iron, acid medium, electrochemical study, theoretical chemistry DFT.