

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار 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:*

**MECHERAOUI. Maroua**  
**BENGUESMIA. Farida**

### THEME

---

*Étude des propriétés inhibitrices des colorants azoïques contre  
la corrosion de l'acier en milieu acide*

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Mr. DOULACHE Merzak</i>	M.C. (A)	<i>président</i>
<i>Melle. HAMDI Fatima. Z</i>	M.A. (A)	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr. SEBIANE Sofiane</i>	M.A. (A)	<i>Encadreur</i>

*Année Universitaire 2019/2020*

## ***Remerciements***

Avant toute chose, Nous remercierons **ALLAH** le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers **Mr S. SEBIANE** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, mon encadreur pour sa disponibilité, sa confiance, sa rigueur, son soutien et son engagement durant la réalisation de ce mémoire.

Un grand merci à **Mr. Ferhat Mahmoud**. Pour son aide et ses conseils.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt Qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par **Mr. Doulache Merzak**, (M.C.B) à L'UAT de Laghouat, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

J'exprime ma gratitude à **Melle. Hamdi Fatima. Z** (M.A.A) à l'UAT de Laghouat, Membre de jury, pour avoir accepté de juger ce travail.

Aux enseignants et personnels de département de sciences de la matière de Laghouat.

À tous les enseignants qui nous ont accompagné tout au long de nos cursus scolaires et universitaires jusqu'au jour d'aujourd'hui.

Nos plus vifs remerciements vont plus particulièrement :

A nos parents, qui sans, leur soutien et leur patience. Ce travail ne serait pas arrivé à terme. À nos chers frères et sœurs pour leurs encouragements

Nous tenons à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à L'exécution de ce modeste travail.

Merci à toutes et à tous.

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes précieux parents pour leurs exprimer tout le respect et l'amour que j'ai pour eux et pour leurs témoigner ma reconnaissance pour tous les efforts et leurs sacrifices.*

*\* A mes sœurs.*

*\* A mon cher frère.*

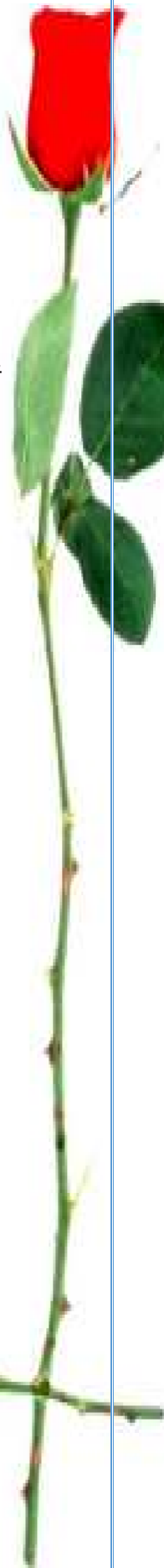
*\*A ma grande famille.*

*\*Toutes mes amies et toutes les personnes qui me connaissent.*

*Spéciale \*dédicace à la promotion M2.*

*A mon binôme Maroua et toute sa famille \*Tous ceux qui m'ont aidé*

**Farida**



**Je tiens à dédier ce modeste travail d'abord :**  
**À mes parents et ma famille qui ont toujours cru en moi et**  
**qui m'ont souvent soutenu**  
**Moralement dans la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent**  
**ici l'expression de mon profond**  
**Remerciement.**  
**À mes chères sœurs**  
**À mon cher frère**  
**À mon binôme Farida j'ai partagée avec elle les joies et les**  
**difficultés au suivi de notre travail**  
**À mes amis**  
**À tous ceux qui ne se sentent pas notamment citer la liste est**  
**longue, je dis merci.**

**Maroua**

# Table des matières

<b>I.Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Partie A : Recherche bibliographique</b>	
<b>I.1.Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2 Statistiques sur les causes d'accidents des canalisations en aciers</b>	<b>3</b>
<b>II. Corrosion des métaux</b>	<b>4</b>
<b>II.1. Définition de la corrosion</b>	<b>4</b>
<b>II.2. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique</b>	<b>5</b>
<b>III. Principales formes de corrosion</b>	<b>6</b>
<b>III.1. Corrosion généralisée ou uniforme</b>	<b>6</b>
<b>III.2. Corrosion localisé</b>	<b>6</b>
<b>III.3. Relation courant-potentiel</b>	<b>7</b>
<b>IV. Courbes de polarisation</b>	<b>8</b>
<b>IV.1 Méthode des droites de Tafel</b>	<b>8</b>
<b>IV.2 Méthode de la résistance de polarisation linéaire</b>	<b>9</b>
<b>V. Les facteurs influençant la corrosion</b>	<b>10</b>
<b>VI. Protection et lutte contre la corrosion</b>	<b>11</b>
<b>VI.1. Emploi d'inhibiteurs de corrosion</b>	<b>12</b>
<b>VI.2. Classe et nature des inhibiteurs</b>	<b>12</b>
<b>2VI.3.Inhibiteurs minéraux</b>	<b>12</b>
<b>VII. Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique</b>	<b>13</b>
<b>VIII. Efficacité inhibitrice (EI)</b>	<b>13</b>
<b>VIII. L'adsorption</b>	<b>14</b>
<b>Références</b>	<b>16</b>

## Partie B

<b>I. Introduction</b>	<b>17</b>
<b>I.1 Matériau et milieux d'étude</b>	<b>18</b>
<b>II. Élaboration de l'électrode de travail</b>	<b>18</b>
<b>II.1. Milieux d'étude et produits utilisés</b>	<b>19</b>
<b>III. Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion</b>	<b>19</b>
<b>IV. Techniques électrochimiques</b>	<b>20</b>
<b>IV.1. Méthodes stationnaires</b>	<b>20</b>
<b>IV.2. Suivi du potentiel d'abondant au cours du temps : <math>E_{OCP} = f(t)</math></b>	<b>20</b>
<b>V. Avantages et limites de la technique</b>	<b>21</b>
<b>VI. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel</b>	<b>21</b>
<b>VII. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe <math>I = f(E)</math> au Voisinage du potentiel de corrosion</b>	<b>22</b>
<b>VIII. Courbes de polarisation</b>	<b>22</b>
<b>VIII.1. Avantages et inconvénients de la technique</b>	<b>22</b>
<b>VIII. Techniques de la masse perdue</b>	<b>23</b>
<b>Référence</b>	<b>24</b>

### *Résultats et discussions*

<b>I. Comportement électrochimique de la fonte en milieu acide chlorhydrique à 1M</b>	<b>26</b>
<b>II. Étude thermodynamique :</b>	<b>29</b>
<b>II.1. Isotherme d'adsorption</b>	<b>29</b>
<b>III. Étude théorique :</b>	<b>31</b>
<b>III.1. Propriétés de réactivité globale :</b>	<b>31</b>
<b>III.2. Propriétés de réactivité locale :</b>	<b>33</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>35</b>
<b>References</b>	<b>37</b>

## Liste des Figures

### Partie A

<b>FIGURE .I-1 CAUSES DES RUPTURES DE PIPLINES EN COURS D'UNE EXPLOITATION (1985-1995) .....</b>	<b>3</b>
<b>FIGURE II.2-2 ÉTAPES REACTIONNELLES LORS DE LA CORROSION D'UN METAL EN LIQUIDE .....</b>	<b>5</b>
<b>FIGURE III.2-3 CORROSION LOCALISEE .....</b>	<b>7</b>
<b>FIGURE. IV-4 COURBE DE POLARISATION <math>I=f(E)</math>.....</b>	<b>8</b>
<b>FIGURE VI.2-5 CLASSEMENT DES INHIBITEURS DE CORROSION .....</b>	<b>12</b>

### Partie B

<b>Figure III 2-2 Montage à trois électrodes.....</b>	<b>18</b>
<b>Figure IV-3. Courbes théoriques <math>E_{OCP} = f(t)</math>.....</b>	<b>20</b>
<b>Figure VIII -4 Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue.....</b>	<b>22</b>

### Résultats et discussions

<b>Figure I.1-1 Courbes de polarisation de l'alliage ferreux dans HCl 1 M sans et avec addition des colorants à différentes concentrations à 25°C.....</b>	<b>25</b>
<b>Figure.II.1-2 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'alliage dans HCl 1 M en présence de Basic Yellow et Basic Red à 25 °C.....</b>	<b>29</b>
<b>Figure.III.1-3 Structure optimisée et topologie HOMO et LUMO des molécules neutres déduites des calculs DFT au niveau.....</b>	<b>31</b>
<b>Figure .III.2-4 Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la Basic Yellow 28 (B.Y 28) de la Basic Red.....</b>	<b>33</b>

## Liste des tableaux

### Partie B

<b>TABLEAU I.1-1.LA FONTE ETUDIEE EST UN ALLIAGE DE FER A GRAPHITE SOUS FORME DE SPHEROÏDES, LA COMPOSITION EST DONNEE DANS CE .....</b>	<b>18</b>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

### Résultats et discussions

<b>TABLEAU I.1.2-1EFFICACITE INHIBITRICE ET PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES OBTENUS A PARTIR DES COURBES DE POLARISATIONS POTENTIODYNAMIQUES DE L'ALLIAGE FERREUX DANS HCL 1M SANS ET AVEC ADDITION DES COLORANTS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS A 20°C .....</b>	<b>29</b>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

<b>TABLEAU III .1-2 PARAMETRES CHIMIQUES QUANTIQUES DE LA BASIC RED 46 (B.R 46) ET DE LA BASIC YELLOW 28 (B.Y 28) DEDITS DES CALCULS DFT AU NIVEAU B3LYP/6-31G (D, P) EN PHASE .....</b>	<b>33</b>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

## Liste d'Abbreviations

$F_n$  : le nombre de faraday

R : constant de gaz parfait

$\alpha_1$  et  $\beta_2$  sont respectivement les coefficients de transfert de charges anodique cathodique

$i_{\text{corr}}$  : La densité de courant de corrosion

$\eta$  : polarisation

$n_1$  et  $n_2$  : le nombre d'électrons échangés au cours des deux processus anodique et cathodique

$\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

C : est la concentration de l'inhibiteur

K : est une constante (qui inclut la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur).

$V_{\text{corr}}$  : Vitesse de corrosion en (mg / cm<sup>2</sup>.h)

S : Surface soumise au test en (cm<sup>2</sup>).

t : temps de l'expérience en (h).

$\Delta m$  : différence de masse en (mg).

mi : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

mf : la masse de l'échantillon après l'immersion.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après une durée bien déterminée d'immersion, à une température donnée.

$V_0$  et  $V_{\text{inh}}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion de métal en absence et en présence de l'inhibiteur.

$i_{\text{corr}}$  et  $i'_{\text{corr}}$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

$R_p$  et  $R_p'$  sont respectivement les valeurs de la résistance de polarisation avec et sans ajout de l'inhibiteur.

$E_{\text{OCP}}$  : (Open Circuit Potential)

ECS : électrode au calomel saturé

bc : la pente cathodique de Tafel

Ba : la pente anodique de Tafel

$\Delta G^{\text{ads}}$  : L'énergie libre de Gibbs

MEP : Le potentiel moléculaire électrostatique

ENH : l'électrode normale l'hydrogène

# *Introduction générale*

## I. Introduction générale

Dans le monde industrialisé, l'utilisation de l'acier est grandement répandue, bien qu'une large gamme d'alliages soit disponible et permette d'adapter les matériaux à des usages spécifiques.

Il est important de signaler que le coût compétitif de l'acier est un facteur important qui encourage son utilisation et ce, au détriment d'autres matériaux tels que L'aluminium et l'acier inoxydable. Cependant, l'acier doux est un alliage qui est susceptible d'être dégradé par les phénomènes de corrosion, lesquels ont de fâcheuses conséquences sur le plan économique (coûts d'intervention colossaux, consommation de produits métallurgiques, des unités industrielles). Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier, subissent des altérations de leurs propriétés mécaniques et chimiques initiales, conduisant à des conséquences catastrophiques.

Les matériaux étant appelés à subir des traitements tels que le laminage à froid, la Galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de traces de sels ou d'oxydes. Afin de débarrasser la surface métallique de ces dépôts indésirables (rouille), les pièces métalliques sont immergées dans des bains de décapage, dans lesquels l'attaque acide entraîne aussi bien la dissolution des dépôts que celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal ainsi que la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion sont généralement ajoutés au bain de traitement.

Le développement des inhibiteurs de corrosion des aciers, dans les milieux aqueux et particulièrement dans les solutions acides inorganiques, a suscité depuis de nombreuses années et jusqu'à ce jour, un intérêt considérable de la part aussi bien des chercheurs que des industriels. Le challenge étant d'augmenter au maximum l'efficacité inhibitrice des composés et de diversifier les formulations d'inhibiteurs.

**Parti A**

**Recherche  
bibliographique**

## I.1.Introduction

Dans les industries chimiques, pétrolières ou minières, de nombreuses installations métalliques subissent des endommagements par la corrosion, tels les canalisations de gaz, d'eau, les pipelines, etc., sont détériorés par la corrosion que l'on peut définir comme étant la destruction d'un métal par réaction chimique ou électrochimique. La corrosion uniforme ou généralisée est la forme la plus connue et la plus fréquemment rencontrée. Les techniques classiques utilisées sur les sites industriels, pour effectuer une évaluation de l'endommagement (coupons de corrosion, sondes électrochimiques...), ne permettent que d'effectuer une mesure locale à un instant donné. Il semble donc primordial de développer de nouvelles techniques d'investigation permettant une détection rapide de la vitesse de corrosion.

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, de gonflement ou de vieillissement. 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. 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 (inhibiteurs de corrosion).

### I.1.2 Statistiques sur les causes d'accidents des canalisations en aciers

Les canalisations sont des éléments de structures dont les avaries entraînent des risques pour les vies humaines et l'environnement écologiques, associés à des pertes d'exploitations avec souvent un préjudice qui peut être considérables. Les causes des défaillances des canalisations sont de diverses natures (Figure I-1.).

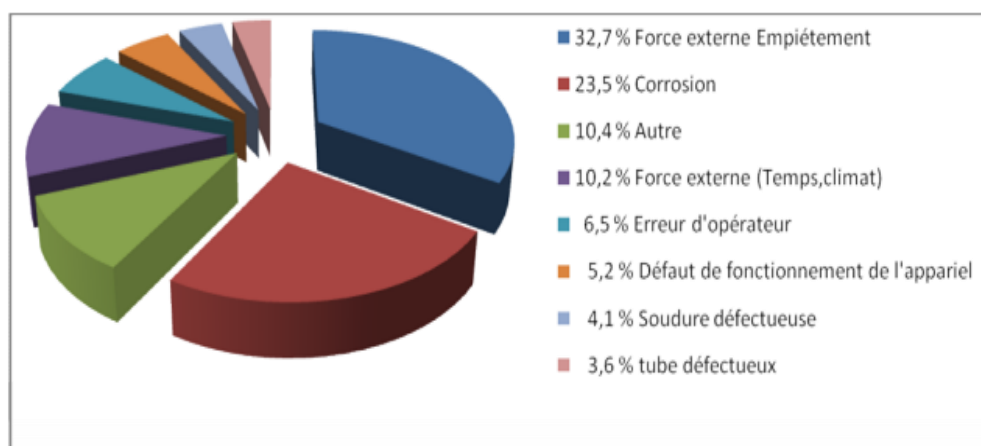


Figure.I-1 Causes des ruptures de pipelines en cours d'exploitation (1985-1995)

## II. Corrosion des métaux

L'importance énorme de la corrosion et de la technologie de surfaces pour notre société n'est plus à démontrer. La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les couts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

De nouveaux défis se présentent aujourd'hui : le développement de technologies de protection Plus sûres, non nuisibles à l'environnement et économiquement supportables. En outre, ces nouvelles technologies ne devraient pas empêcher le recyclage des produits qu'elles protègent, ni compliquer leur élimination finale. Un autre problème d'envergure est posé par la nécessité d'améliorer la fiabilité des prédictions de la durée de vie des objets et des risques de défaillances prématurées [1], ces paramètres sont liés à l'ensemble du système, ce qui suggère que la lutte contre la corrosion peut se faire en agissant sur l'un des paramètres de système. Il est alors possible de choisir judicieusement les moyens à mettre en œuvre pour prévenir et lutter efficacement contre la corrosion [2].

### II.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés [2].

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Dans un sens, la corrosion peut être regardée en tant que "retour chimique d'un métal de raffinage à son état d'énergie le plus stable" [3].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage, pouvant être de différents types : uniforme, localisée, etc., elle peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

Nous pouvons distinguer trois types de corrosion :

- ✓ la corrosion chimique
- ✓ la corrosion électrochimique
- ✓ La corrosion bactérienne [4].

## II.2. Mécanisme de la réaction de corrosion électrochimique

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique.

### a) Réaction partielle cathodique

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons :  $M^{n+} + n e = M$

### b) Réaction partielle anodique

La réaction partielle anodique implique un transfert de charge à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution :  $M = M^{n+} + n e$

Dans le cas d'un métal immergé dans un milieu liquide. Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitant). D'un point de vue cinétique, on distingue 3 catégories de processus de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal/électrolyte.
- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse, au sein de l'électrolyte, de l'oxydant ou de l'ion métallique oxydé, ou bien des produits de la réaction de réduction de l'oxydant. Le transport peut se faire sous la forme de diffusion due à un gradient de concentration, de migration sous l'effet d'un champ électrique, ou de convection sous l'effet d'une agitation mécanique forcée.

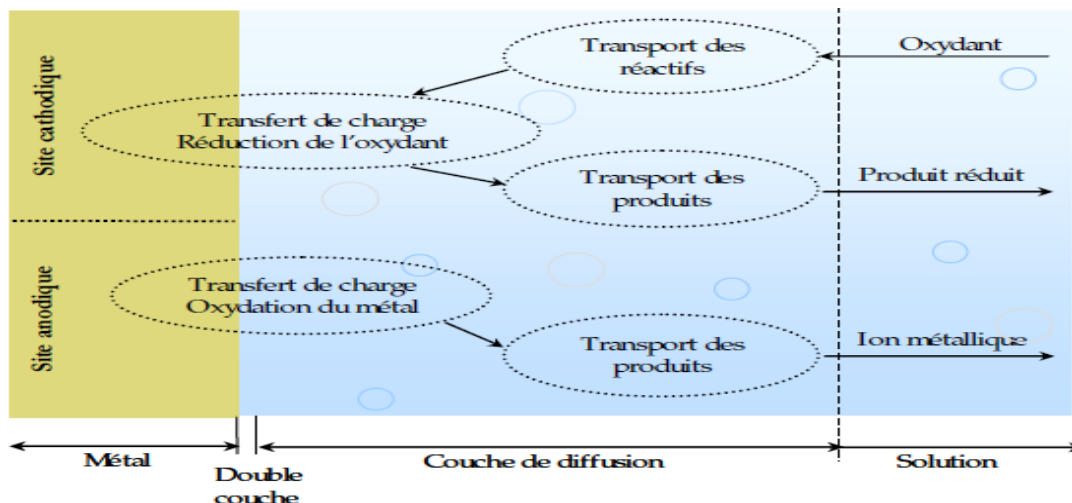


Figure II.2-2 Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en liquide

- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs, où la réaction est alors souvent contrôlée par le transfert de masse de l'ion métallique oxydé au sein du film passif.

Dans un mécanisme à plusieurs étapes, en ce qui concerne la corrosion de l'acier en milieu aqueux de pH neutre ou en sol :

- Le processus anodique est généralement contrôlé par la réaction de transfert de charges.
- Le processus cathodique est contrôlé :
  - soit par la réaction de transfert de charges en une étape, la réduction de l'eau par exemple.
  - soit par la diffusion, celle de l'oxygène dissous, qui doit diffuser depuis la surface libre de la phase aqueuse jusqu'à la surface de la canalisation.
  - soit par les 2 donc on parle de contrôle mixte.

Pour éviter ces phénomènes de perte de métal, il existe plusieurs moyens pour protéger tous les systèmes métalliques suivant le caractère de la corrosion et les conditions de son évolution, on a recours aux diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis, ainsi que par les avantages économiques qu'il procure [5].

### III. Principales formes de corrosion

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

#### III.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [2].

#### III.2. Corrosion localisé

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique. En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [6].

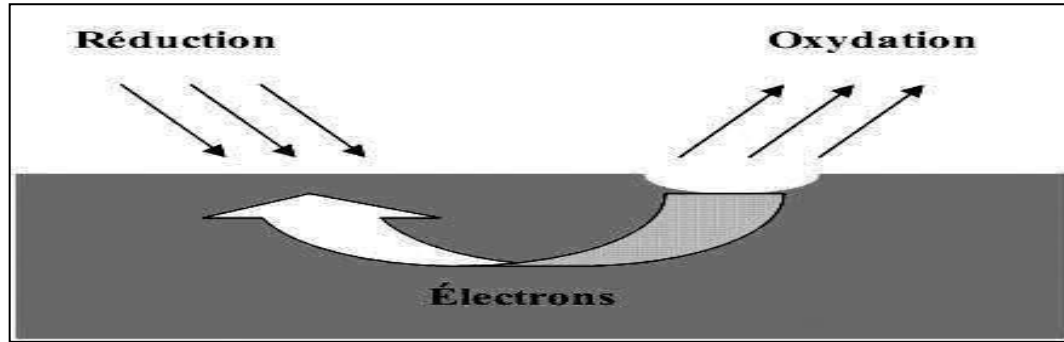


Figure III.2-3 corrosion localisée

### III.3. Relation courant-potentiel

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de Potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode.

Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre.

La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant  $i$  et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution.

On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

Soit la réaction :



Le courant électrique  $i$  traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus et s'exprime

$$i = i_{corr} \left( \exp \left[ \frac{\alpha_1 n_1 F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{\beta_2 n_2 F \eta}{RT} \right] \right) \quad (2)$$

Où :  $\alpha_1$  et  $\beta_2$  sont respectivement les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique

Dans le processus d'activation

$i_{corr}$  : La densité de courant de corrosion

$\eta$  : polarisation

$n_1$  et  $n_2$  : le nombre d'électrons échangés au cours des deux processus anodique et cathodique.

#### IV. Courbes de polarisation

Les courbes intensités-potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de Courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une Courbe  $I = f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se Produisant à la surface de l'électrode (Figure IV-4).

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE) et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode (CE) (ou électrode auxiliaire) [7-8].

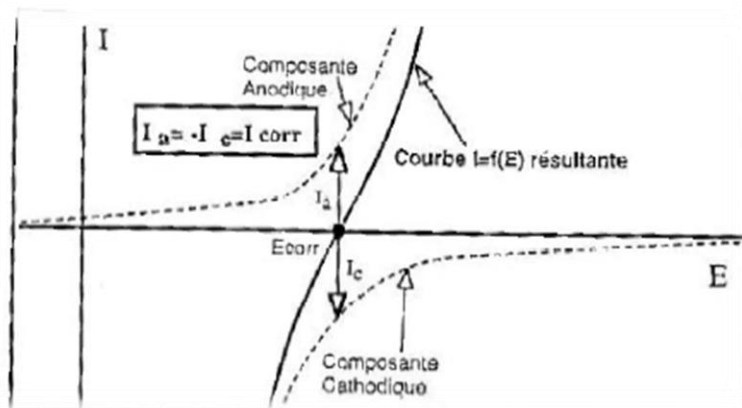


Figure. IV-4 Courbe de polarisation  $I=f(E)$

##### IV.1 Méthode des droites de Tafel

Cette méthode n'est applicable qu'en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est contrôlée par des processus de transfert de charges.

En utilisant la relation de Butler-Volmer et en considérant que la polarisation  $\eta$  est suffisamment grande, en valeur absolue, pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre, on a donc :

1/ Le processus réactionnel est cathodique :  $\eta \ll 0$

$$i_c = i_{corr} \exp\left[\frac{\beta_2 n_2 F \eta_c}{RT}\right] \quad (3)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\beta_2 n_2 F} \ln i_{corr} - \frac{RT}{\beta_2 n_2 F} \ln i_c \quad (4)$$

$$\text{Posons : } a_c = \frac{2.3RT}{\beta_2 n_2 F} \log i_{corr} \quad \text{et} \quad bc = \frac{2.3RT}{\beta_2 n_2 F} \quad (5)$$

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \theta \quad (6)$$

C'est la relation de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique

2/ Le processus réactionnel est anodique :  $\eta >> 0$

$$i_a = i_{corr} r \exp\left[\frac{\beta_2 n_2 F \eta_c}{RT}\right] \quad (7)$$

$$\text{Posons : } \eta_a = \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} L n i_{corr} - \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} L n i_a \quad (8)$$

$$a_c = \frac{2.3RT}{\alpha_1 n_1 F} \log i_{corr} \quad \text{Et} \quad b_c = \frac{2.3RT}{\alpha_1 n_1 F} \quad (9)$$

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (10)$$

L'équation (8) est la relation de Tafel pour la courbe de polarisation anodique.

Les coefficients  $b_a$  et  $b_c$  sont appelés respectivement pentes anodique et cathodique de Tafel ; sont exprimés en mV/décade.

En pratique la détermination de la densité de courant de corrosion se fait à partir du tracé de la courbe de polarisation  $\log(i) = E$ . Celle-ci présente une portion linéaire dans des domaines de potentiels suffisamment éloignés du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .

Ces domaines, appelés domaines de Tafel, s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation (9), en négligeant à chaque fois l'un des deux processus relativement à l'autre ( $|\eta| \gg 0$ ).

## IV.2 Méthode de la résistance de polarisation linéaire

Cette méthode est généralement utilisée pour surveiller la corrosion des structures métalliques Dans l'industrie [9]. Cette technique consiste à mesurer la résistance de polarisation linéaire  $R_p$ , qui est la pente ( $d\eta/di$ ) de la courbe stationnaire intensité-potential, au voisinage du potentiel d'abandon. La densité de courant de corrosion est donnée par la relation de Stern et Geary [13], Obtenue aisément à partir des relations précédentes :

$$i_{corr} = \frac{b_a |b_c|}{2.303 R_p (b_a + |b_c|)} \quad (11)$$

$$\text{On peut aussi écrire : } i_{corr} = \frac{B}{R_p} i_{corr} \quad (12)$$

La constante de proportionnalité B pour un système particulier peut être calculée à partir des Pentas anodique et cathodique ( $b_a$  et  $b_c$ ) de Tafel.

La relation est donnée par l'équation suivante :

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2.303(b_a + |b_c|)} \quad (13)$$

Cette constante mettant en jeu un certain nombre de paramètres cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel. Il est donc possible théoriquement, lorsque le processus de corrosion est gouverné par un régime d'activation, de déterminer graphiquement la densité de courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

## V. Les facteurs influençant la corrosion

Dès lors que la corrosion résulte des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement, il s'avère indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des incidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte, en plus des factures métallurgiques du métal ou de l'alliage mis en cause, les facteurs relatifs au milieu et ceux correspondant aux conditions locales d'exploitation et aussi du temps de fonctionnement, donc les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs.

### Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de Corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [10]. Du point de vue cinétique, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des composants de l'acier) et cathodiques (réduction des protons du milieu acide) sont activés thermiquement. Le courant de corrosion qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20C° conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active » [11].

### Effet de l'acidité

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser ce film. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peu même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [12].

### Effet des ions en solution

Il est important de noter en premier lieu, que le caractère oxydant de certains ions génère une augmentation du potentiel de la solution, plaçant ainsi le matériau dans son domaine

de passivité, en réduisant fortement sa vitesse de corrosion. Les cations présents en solution, ont une influence considérable sur les phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution. En effet, ils peuvent être

Bénéfiques, c'est-à-dire inhibiteurs de corrosion, en formant un ou plusieurs produits insolubles adhérant sur la surface du métal [13-14], ou agressifs, car accélérateurs du processus de corrosion, Par la formation d'un ou de plusieurs produits solubles [15]. Certains cations tels que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  Ont des effets antagonistes : ils peuvent se comporter comme des inhibiteurs ou des activant de corrosion selon leurs concentrations [16]. D'autre part, la présence d'anions dans le milieu corrosif est particulièrement importante car elle conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts [17].

### **Nature et composition de l'acier**

Dans les milieux neutres et aérés, la concentration en oxygène dissous, est le facteur contrôlant le phénomène de corrosion et contrairement à la température et à l'agitation du milieu, la nature du métal intervient assez peu.

En revanche, en milieu acide, ce facteur est particulièrement important car le système  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est un système lent, c'est-à-dire un système tel que la valeur du courant d'échange et la surtension varient en fonction du matériau sur lequel la réduction se produit. Ainsi, la surtension d'hydrogène sera différente selon les éléments d'alliages, impuretés et phases cristallines de l'acier [17-18].

## **VI. Protection et lutte contre la corrosion**

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux ;
- Forme adaptée des pièces ;
- Utilisation de revêtements ;
- Ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits ;

- Protection électrochimique.

### VI.1. Emploi d'inhibiteurs de corrosion

Parmi les méthodes basées sur le contrôle du milieu, on relève la pertinence de l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui s'est largement répandue dans diverses industries : décapage acide, détartrage, stimulation des puits de pétrole etc...

La mise en œuvre de ce procédé est très aisée, et son coût est souvent acceptable.

#### VI.1.1 Définition

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger.

### VI.2. Classe et nature des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés de diverses manières, nous citons les classes les plus importantes :

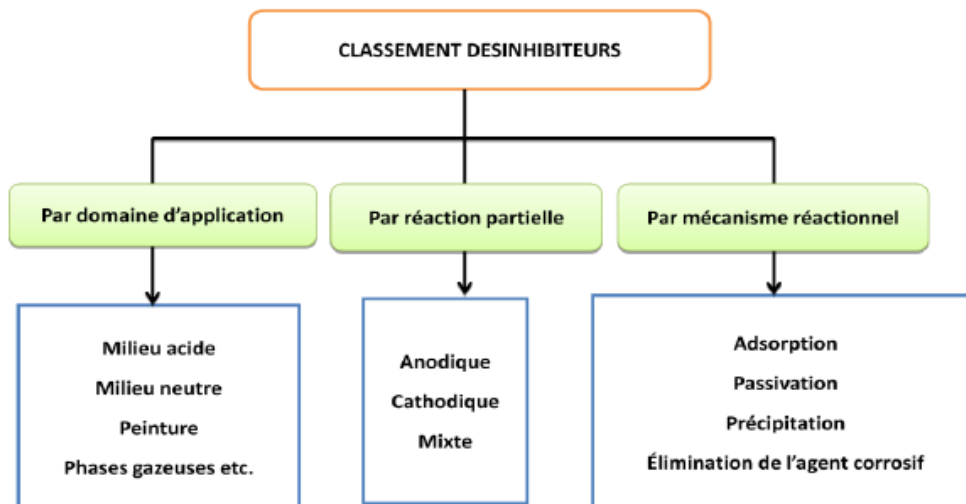


Figure VI.2-5 classement des inhibiteurs de corrosion

### 2VI.3. Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux ou inorganiques sont généralement utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins et plus rarement en milieu acide. Suivant qu'il nécessite plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, ils sont classés en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent en formant un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds interviennent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [19].

On peut citer comme exemple d'inhibiteurs non passavants : les Phosphates, les poly phosphates, les phosphorâtes, les sels de zinc etc. Les oxo-anions de type  $XO^{4n-}$ . Tels que les chromates, les tungstates, les vanadates et les molybdates constituent un exemple d'inhibiteurs passavants [20-7].

Les cations  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  sont généralement classés dans la catégorie des inhibiteurs minéraux, ainsi que certains anions.

### **VI.3.1. Inhibiteurs organiques**

L'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celles des inhibiteurs minéraux pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazoles, thiazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, les carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (thiazoles, dérivés de la thio-urée, les mercaptans, les Sul oxydes...) ou le phosphore (phosphorâtes).

L'élévation de température peut altérer l'efficacité inhibitrice de ces molécules, car les composés organiques se décomposent facilement dans ces conditions.

## **VII. Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique**

L'adsorption des molécules organiques, peut être décrite par deux principaux type d'interaction, à savoir la physisorption et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

La première citée, encore appelée adsorption physique, conserve l'identité aux molécules adsorbées, elle résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. Dans le cas de la chimisorption, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci conduit à la formation de liaisons de coordinance. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. Elle est caractérisée par une grande énergie d'activation.

## **VIII. Efficacité inhibitrice (EI)**

Quel que soit le mécanisme selon lequel agit un inhibiteur, son efficacité inhibitrice, se traduit Par un ralentissement de la vitesse de dissolution du métal, c'est-à-dire par la diminution de la

densité de courant de corrosion. L'efficacité inhibitrice d'une substance donnée s'exprime par l'équation (13) en se basant sur les densités de courant de corrosion déduites par la méthode de Tafel :

$$EI \% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (13)$$

Où  $i_{corr}$  et  $i'_{corr}$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

On peut également évaluer l'efficacité inhibitrice à partir de la technique de la résistance de Polarisation linéaire en utilisant la relation suivante :

$$EI \% = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (14)$$

Où  $R'_p$  et  $R_p$  sont respectivement les valeurs de la résistance de polarisation avec et sans ajout de l'inhibiteur.

### VIII. L'adsorption

L'information de base sur l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique peut être fournie par les isothermes d'adsorption [22-8]. Une isotherme d'adsorption relie la concentration de l'inhibiteur en solution à la quantité d'inhibiteur prise par la surface. L'efficacité d'un inhibiteur, est d'autant plus importante que l'inhibiteur est chimisorbé [21].

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, on cite ici quelques-unes d'entre elles :

Isotherme de Frumkin, isotherme de Temkin, isotherme de Freundlich, isotherme de Flory-Huggins, isotherme de Bockis-Swinkels et l'isotherme de Langmuir. C'est cette dernière qui est la plus couramment utilisée pour l'étude de l'inhibition de la corrosion, elle est donnée par la relation suivante :

$$\Theta / (1 - \theta) = KC \quad (15)$$

Où  $\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

$C$  : est la concentration de l'inhibiteur

et  $K$  : est une constante (qui inclut la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être utilisée dans le cas où l'adsorption est énergétiquement homogène (tous les emplacements d'adsorption sont équivalents), de sorte que la chaleur d'adsorption de l'inhibiteur soit indépendante de l'efficacité inhibitrice [22].

## Références

- [1] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, « Prévention et lutte contre la corrosion », Presses Polytechniques et Universitaire Romandes, 2004 p. 42-43.
- [2] B. Grosogeat, P. Colon, la corrosion, Société rancophone de biomatériaux dentaires, Date de création du document 2009-2010.
- [3] H. Beranger, Mazille, Corrosion et anticorrosion, Herm. Sci. Pub. Paris (2002).
- [4] M. Ben arioua, Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates, Université de Batna, Mémoire de magistère (2012).
- [5] J.Y. Zou, B.H. Yang, Mater. Prot. 21 (5) (1988) 4.
- [6] A. Ghamri, Étude de la protection par inhibiteur des ouvrages du gaz, Université de Biskra mémoire de magistère 2013.
- [7] Rozenfeld, I. L., *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill, 1981.
- [8] K.F. Khaled, Electrochim. Acta 48 (2003) 2493
- [9] J.Y. Zou, B.H. Yang, Mater. Prot. 21 (5) (1988) 4.
- [10] S.S. Abdel Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin, K.F. Khaled, Corros. Sci. 50 (2008) 2258.
- [11] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, Appl. Surf. Sci. 195 (2002) 1.
- [12] J.G.N. Thomas, 5th Europ. Synp. Corros. Inh. Ann. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [13] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion, Herm. Sci. Pub. Paris, (2002) 255.
- [14] A. Lukomska, J. Sobokowski, J. Electroanal. Chem. 567 (2004) 95.
- [15] M.A. Amin, S.S. Abed EL-Rehim, E.E.F.EL-Sherbini, R. S. Bayoumi, Electrochim. Acta. 52 (2007) 3588. [16] H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, Electrochim. Acta. 5(2007) 6359.[17] H. A. Sokhabi, M. Es'haghi, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 267.
- [18] S.T. Keera, M.A. Deyab, Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Asp. 266 (2005) 129.
- [19] Fiaud, C., *traité matériaux métalliques*, M160, Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [20] Nancollas, G. H., Corrosion, Vol. 39 1983.
- [2] E.E. Oguzie, Chem. Eng. Commun. 196 (2009) 591.
- [22] N. Eldakar, K. Nobe, Corros. 32 (1976) 238.

# **Parti B**

## **Dispositif expérimentaux, Milieux et méthodes**

## I. Introduction

Lorsque les phénomènes de corrosion sont plus complexes où nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur utilisé [1].

Le but est de présenter les méthodes et les techniques expérimentales utilisé dans le cadre de cette étude.

### I.1 Matériau et milieux d'étude

#### I.1.1 Matériau

Tableau I .1-1.La fonte étudiée est un alliage de fer à graphite sous forme de sphéroïdes, la composition est donnée dans ce

Fonte	C	Mn	Si	P	S	Cr	Cu	Fe
W%	3.25	0.45	2.03	0.027	0.186	0.188	0.122	93.74

## II. Élaboration de l'électrode de travail

Le subjectile est un carré de  $1\text{ cm}^2$  de surface utile. Il est lié à un fil conducteur et enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (*Figure. II-1.*) L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aéré de l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (Grit 600, 800,1000, 1200,2400) sous un jet d'eau suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée sous air pulsé [2].

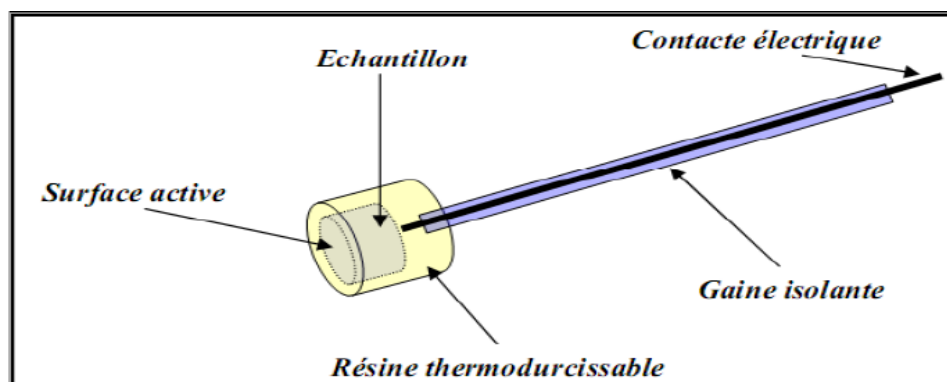


Figure II-1 Schéma de l'électrode de travail

## II.1. Milieux d'étude et produits utilisés

### Les électrolytes

Le comportement électrochimique de matériau considéré, a été étudié au contact d'une solution acide HCl (*IM*). La solution est naturellement aérée ; elle est agitée au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution et contrôler le régime hydrodynamique.

Deux molécules organiques ont été aussi étudiées, Basic Red 46, et Basic Yellow 28, afin de prévoir leur effet sur le comportement électrochimique de la fonte et sa résistance à la corrosion a leurs présences.

### II.2. Polissage

Un prétraitement indispensable de la surface de l'électrode de travail doit être fait avant chaque expérience électrochimique. L'électrode de travail doit être polie par un papier abrasif. Le papier abrasif utilisé à une finesse de 400, 600 ,800 et 1000 en fin 4000  $\mu\text{m}$ . En même temps un jet d'eau assure le refroidissement de la fonte pour éviter de gâcher la surface de l'électrode. Après le lavage à l'eau, l'échantillon est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillée de nouveau et finalement séché à l'air [3].

## III. Appareillages et méthodes d'évaluation de la corrosion

### III .1. Chaîne électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique est constitué d'un ensemble Potentiostat/Galvanostat PGP 201 piloté par un ordinateur, à l'aide du logiciel « Volta Master 4 », connecté à une cellule à trois électrodes.

### III.2. Cellule à trois électrodes

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et de mesurer les potentiels et/ou les courants électriques au niveau d'une interface électrochimique.

Pour tous les essais électrochimiques nous avons utilisé une cellule électrochimique à trois électrodes (fig.2-2.) reliée à un thermostat à circulation d'eau permettant de maintenir l'électrolyte à la température souhaité.

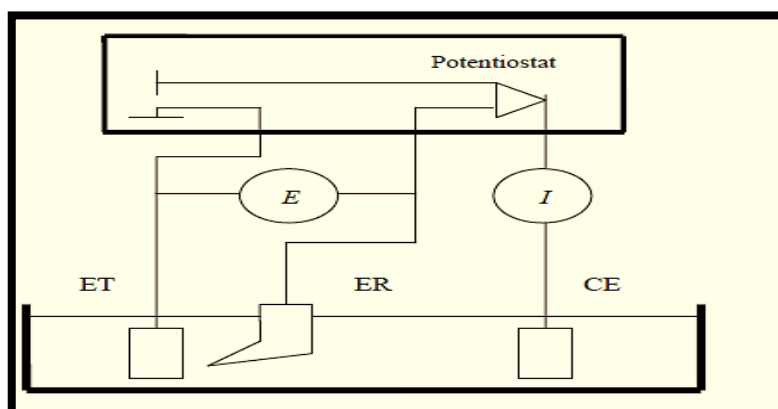


Figure III.2-2 Montage à trois électrodes

**Électrode de travail :**

C'est une électrode fabriquée de la fonte sous forme cylindrique de surface active 1cm<sup>2</sup>.

**Électrode de référence :**

C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 241 mV par rapport à celui de l'électrode normale à l'hydrogène ENH.

**Électrode auxiliaire ou contre électrode :**

L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine, dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse [3].

## IV. Techniques électrochimiques

L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet, d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film,...) [4].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

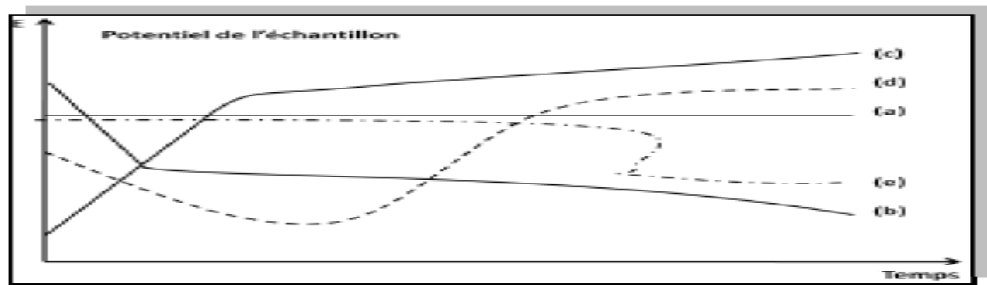
### IV.1. Méthodes stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [5].

### IV.2. Suivi du potentiel d'abondant au cours du temps : $E_{OCP} = f(t)$

Le potentiel de corrosion ou de dissolution, appelé aussi potentiel d'abondant ou potentiel à circuit ouvert noté  $E_{OCP}$  (Open Circuit Potential) est le potentiel d'un métal plongé dans une solution corrosive quelconque. Il est appelé encore potentiel mixte, puisque sa valeur dépend des réactions d'électrodes.

Il s'agit de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail électrode de référence convenablement choisie, au moyen d'un millivoltmètre à très haute impédance d'entrée. La valeur de ce potentiel dépend de plusieurs facteurs, notamment la composition de l'électrolyte, la température et l'état de surface [6]. Il permet d'avoir des informations sur le processus effectué à l'interface métal/électrolyte tel que la corrosion, le film protecteur ...etc., et de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire.



**Figure IV-3. Courbes théoriques  $E_{OCP} = f(t)$**

D'après la résumé les types de courbes  $E_{OCP} = f(t)$  les plus rencontrées [6-7].

- a) l'interface métal/électrolyte ne se modifie pas au cours du temps ;
- b) une décroissance du potentiel due à une attaque continue du métal ;
- c) une augmentation du potentiel, indiquant l'anoblissement du matériau en se passivant
- d) une décroissance du potentiel indiquant l'attaque du métal suivie d'un anoblissement
- e) une stabilité du potentiel en fonction du temps suivie d'une décroissance brutale.

## V. Avantages et limites de la technique

- Cette technique ( $E=f(t)$ ), permet de situer le potentiel d'abandon du métal, d'estimer à priori, la nature des processus à l'interface métal/solution (corrosion, passivation etc.) et de fixer l'intervalle de potentiels pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique. Elle permet d'évaluer la durée du temps d'immersion nécessaire pour l'établissement d'un état stationnaire. Cependant, elle ne nous permet pas d'accéder aux paramètres électrocinétiques des processus de corrosion tels que la densité de courant de corrosion, les pentes de Tafel anodique et cathodique, la résistance de transfert de charge etc.

## VI. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

Il faut toutefois se rappeler que :

Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit être faite en tenant compte de ses Possibilités ; le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de

l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

## **VII. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au Voisinage du potentiel de corrosion**

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur.

Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion [10].

## **VIII. Courbes de polarisation**

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est constitué d'une cellule à trois électrodes, le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence, les trois électrodes reliées à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage.

Le trace des courbes de polarisation a été réalisés à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGP201 associé au logiciel <<Volta Master4>>, et la vitesse de balayage est de 1mV/s. Les courbes de polarisation permettent de déterminer d'une façon précise des paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Les courbes de polarisation indiquent le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique ou mixte) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

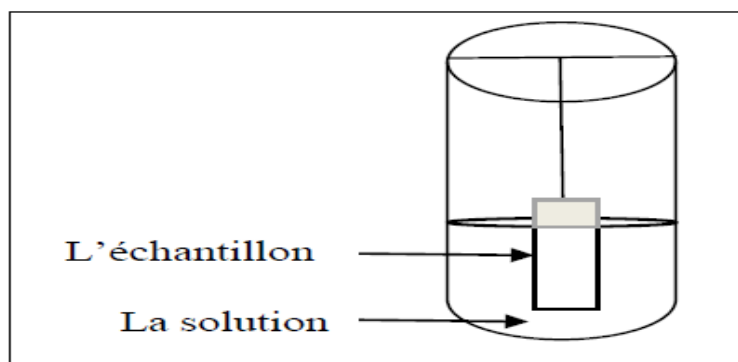
### **VIII.1. Avantages et inconvénients de la technique**

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion :

- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion ;
- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.
- Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

### VIII. Techniques de la masse perdue

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur. Cette méthode consiste à peser les échantillons, ensuite chaque échantillon a été immergé dans un béccher contenant une solution corrosive sans inhibiteur ou avec inhibiteur. La partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif. Après une durée, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés. Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque solution.



**Figure VIII-4 Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue**

La vitesse de corrosion calculée à partir de la formule :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Où

$V_{\text{corr}}$  : Vitesse de corrosion en (mg / cm<sup>2</sup>.h)

S : Surface soumise au test en (cm<sup>2</sup>).

t : temps de l'expérience en (h).

$\Delta m$  : différence de masse en (mg).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

Où  $m_i$  : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

$m_f$  : la masse de l'échantillon après l'immersion.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après une durée bien déterminée d'immersion, à une température donnée. Elle est donnée par la relation suivante :

$$EI \% = \frac{V_o - V_{inh}}{V_o} \times 100$$

Où  $V_o$  et  $V_{inh}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion de métal en absence et en présence de l'inhibiteur [9].

## Référence

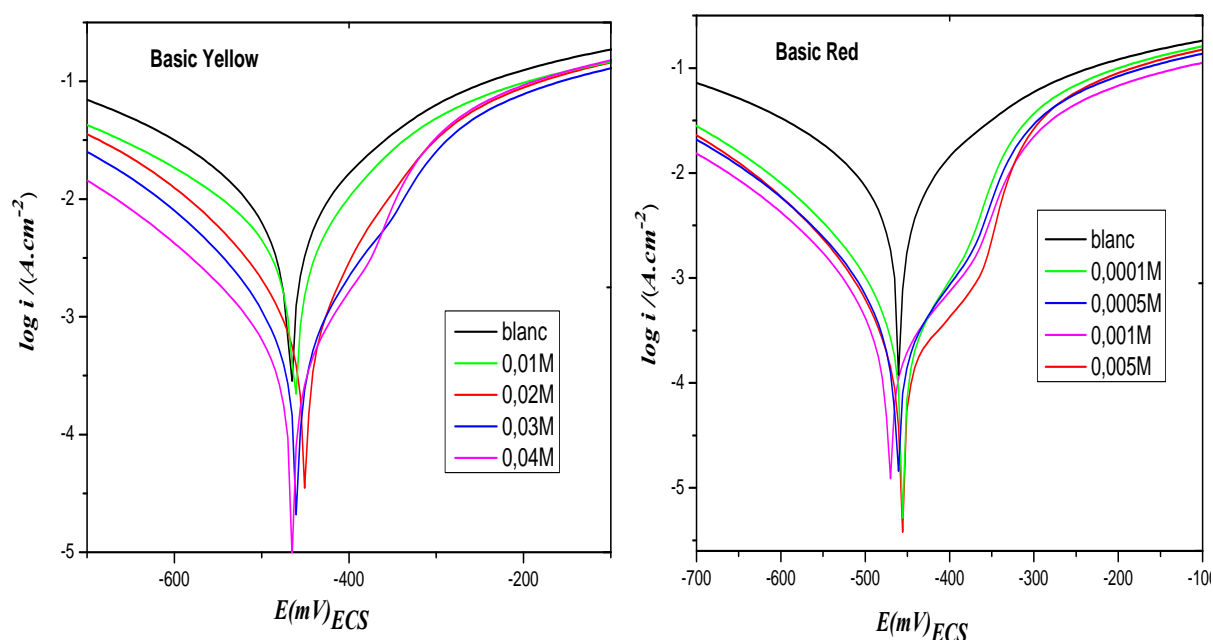
- [1] A.Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%. [en ligne] Thèse de master académique en chimie appliquée. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. Disponible sur <<http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/1532>>, 2013.
- [2] A. U.Saviour, M. S. Moses, M. E. Ubong, B. O. Ime, U .I. Aniekemeabasi, Inhibition of mildsteel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by coconut coir dustextractobtainedfromdifferent sol-vent systems and synergisticeffect of iodide ions: Ethanol and acetoneextracts, Journal of EnvironmentalChemical Engineering ,vol 2 , No .2 , (2014)PP. 1048–1060.
- [3] HADJI FATMA Calcul de Quelques fonctions Thermodynamiques D'adsorption d'un inhibiteur de Corrosion de L'acier XC70Memoire Mastère en Génie chimie UNIVERSITE Echahid Hamma Lakhdar 2016
- [4] S.Athmani, Étude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des Matériaux contre la corrosion. [En ligne]. Thèse de Magistère en chimie analytique et Physique. UNIVERSITE MOHAMED- CHERIF MESSAIDIA, SOUK AHRAS.  
Disponible sur <<http://www.memoireonline.com/>> ,2013.
- [5] **W. B.Rossiter**, HAMILTON F. J., Physico méthodes of Che Mistry, Electrochemical Méthodes, vol. 2, New-York : John Wiley& sons, Inc, **1986**, 904 p. ISBN: 0-471-08027-6 (vol.2).
- [6] J.P.Millet. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO.S, Béranger, Derrien, Moran, Tache, G. "Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels", Lausanne: Presses polytechniques et Universitaires Romandes, pp 617-632 (**2010**).
- [7] Florina Constantine. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les Liquides de refroidissement .Thèse de doctorat, Université de PITEȘTI-ROUMANIE Institut National des sciences appliquées de LYON-France, pp 60-61 (**2011**).
- [8] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle. Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 p. (Traité Mécanique
- [9] H. Takenouti, Évaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements Organiques, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp.123-145. ISBN2- 88074-5438.

# **Résultats et discussions**

## I. Comportement électrochimique de la fonte en milieu acide chlorhydrique à 1M

### I.1. Influence de la concentration des colorants

La Fig. I-1. Représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'alliage, en milieu HCl 1M sans et avec addition des colorants (Basic Red 46, Basic Yellow 28) à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau 1.



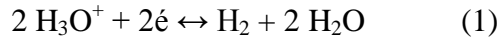
**Figure I.1-1** Courbes de polarisation de l'alliage ferreux dans HCl 1 M sans et avec addition des colorants à différentes concentrations à 25°C

L'ajout des différentes quantités de Basic Yellow et de Basic Red au milieu corrosif, entraîne un déplacement des branches cathodiques et anodiques vers les valeurs de densité de courant les plus faibles; indiquant que les composés utilisés agissent comme des inhibiteurs de corrosion en réduisant d'une part, la réaction de dégagement d'hydrogène sur les sites cathodiques et d'autre part la dissolution anodique de la fonte sur les sites anodiques. Ce phénomène suggère que les molécules de Basic YELLOW et Basic Red agissent comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide ; le même comportement a été rapporté pour d'autres composés organiques en milieu acide.

Les courbes de polarisation cathodique (Fig. I-1) sont décrites par des portions de droites parallèles, attestant que le mécanisme de réduction demeure inchangé, même en présence des différents ajouts de Basic Yellow et de Basic Red à la solution corrosive et que le processus de décharge du proton est régi par un régime d'activation.

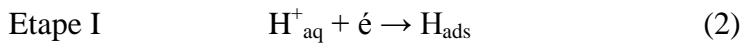
### I.1.1. Réactions de réduction

Le dégagement d'hydrogène à partir des solutions acides, au niveau des sites cathodiques (les nodules de graphite et la cémentite Fe<sub>3</sub>C), donne naissance à l'hydrogène gazeux suivant l'équation bilan qui suit :



Deux mécanismes sont communément admis pour expliquer la réaction de réduction du proton.

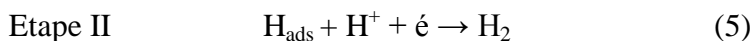
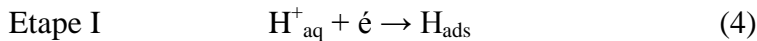
Le premier mécanisme est celui de Volmer-Tafel, il se déroule en deux étapes : [14]



L'étape I est dénommée réaction de Volmer, c'est une réaction de transfert de charges.

L'étape II est dite réaction de Tafel, c'est une réaction chimique déterminante, c'est-à-dire qu'elle traduit le cas où la décharge s'effectue lentement et l'élimination des atomes H<sub>ads</sub> se fait par leur recombinaison.

Le second mécanisme est celui de Volmer –Heyrovsky, tout comme le premier il se déroule également en deux étapes, la première étant identique à celle du mécanisme de Volmer-Tafel ; elle représente l'étape déterminante dans ce mécanisme :



L'étape II est appelée réaction de Heyrovsky, elle désigne une réaction électrochimique, où l'atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un proton et un électron fourni par l'électrode.

Il est à signaler, que le déroulement de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes est tributaire de la nature du métal et de la solution, la présence d'anions adsorbés, l'oxygène dissous et enfin du domaine des surtensions cathodiques exploré.

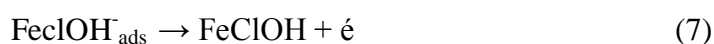
L'examen des courbes de polarisation anodique révèle la présence d'un point d'inflexion, en présence des différentes concentrations de Basic Red.

Il est à remarquer qu'aux faibles potentiels anodiques, les densités de courant sont réduites de manière significative, en présence de deux molécules, attestant du ralentissement de la dissolution anodique de la fonte dans la solution acide. En revanche, au-delà du point d'inflexion pour la molécule Basic Red, les courants partiels anodiques augmentent rapidement en fonction du potentiel, même s'ils demeurent inférieurs à ceux enregistrés en absence de l'inhibiteur. Ce

phénomène est significatif d'une désorption partielle des molécules inhibitrices, précédemment adsorbées à la surface de l'électrode de travail.

### I.1.2. Réactions anodique

Il est rapporté dans la littérature que la vitesse de dissolution du fer, dans les solutions de HCl dont la concentration est supérieure ou égale à 1 N, est contrôlée par les ions  $Cl^-$  selon le mécanisme proposé par Chin et Nobe [1] :



Il en résulte la réaction globale de dissolution du fer dans HCl (9), qui se déroule sur les sites anodiques représentés par la ferrite qui entoure les nodules de graphite et la ferrite faisant partie de la perlite:



Il est à signaler que la présence du point d'inflexion dans les portions de courbes anodiques, en présence de Basic Red, ne peut pas être assimilée à une modification du mécanisme de dissolution du fer, mais seulement à une désorption partielle des molécules de Basic Red.

Différents paramètres électrochimiques ont été déterminés en extrapolant les régions linéaires de Tafel au potentiel de corrosion (Tab.1): la densité de courant de corrosion ( $i_{cor}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ), la pente cathodique de Tafel ( $bc$ ), la pente anodique de Tafel ( $ba$ ), ainsi que l'efficacité d'inhibition ( $EI\%$ ).

L'analyse des données consignées dans le tableau 1 révèle que le potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ) accuse une très légère variation, en présence des différents ajouts d'inhibiteurs au milieu corrosif, confirmant ainsi le mode d'action mixte de deux molécules Basic Yellow et Basic Red [2]. Il en est de même pour les pentes de Tafel cathodique ( $bc$ ) et anodique ( $ba$ ), indiquant que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique sans affecter le processus de corrosion. Par ailleurs, au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente la densité de courant de corrosion ( $i_{cor}$ ) diminue jusqu'à atteindre sa plus faible valeur à la concentration de 0,4 mM, correspondant à la valeur optimale de 84% d'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ) pour la molécule Basic Yellow, d'autre part pour la molécule Basic Red, à la concentration la plus faible qui est 0,5 mM un taux d'efficacité inhibitrice qui correspond a

86,4%. Par déduction, la molécule Basic Red est plus performante en termes d'inhibition que la molécule Basic Yellow..

**Tableau II.1.2-1 Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations potentiodynamiques de l'alliage ferreux dans HCl 1M sans et avec addition des colorants à différentes concentrations à 20°C**

Inhibitor	C/ (10 <sup>-4</sup> M)	E <sub>cor</sub> / mV/AgAgcl	i <sub>cor</sub> / mA cm <sup>-2</sup>	b <sub>a</sub> / mVdec <sup>-1</sup>	-b <sub>c</sub> / mV dec <sup>-1</sup>	IE%
<b>Blank</b>	0	-451	4.88	164	177	/
<b>Basic yellow</b>	10	-455	3.34	122	173	31
	20	-442	2.04	111	148	58
	30	-438	1.02	110	124	79
	40	-439	0.75	101	115	84
	<b>Basic red</b>	1	-442	2.70	118	170
	5	-438	1.98	102	152	59.4
	10	-434	1.25	78	136	74.4
	50	-440	0.66	78	116	86.4

## II. Étude thermodynamique :

### II.1. Isotherme d'adsorption

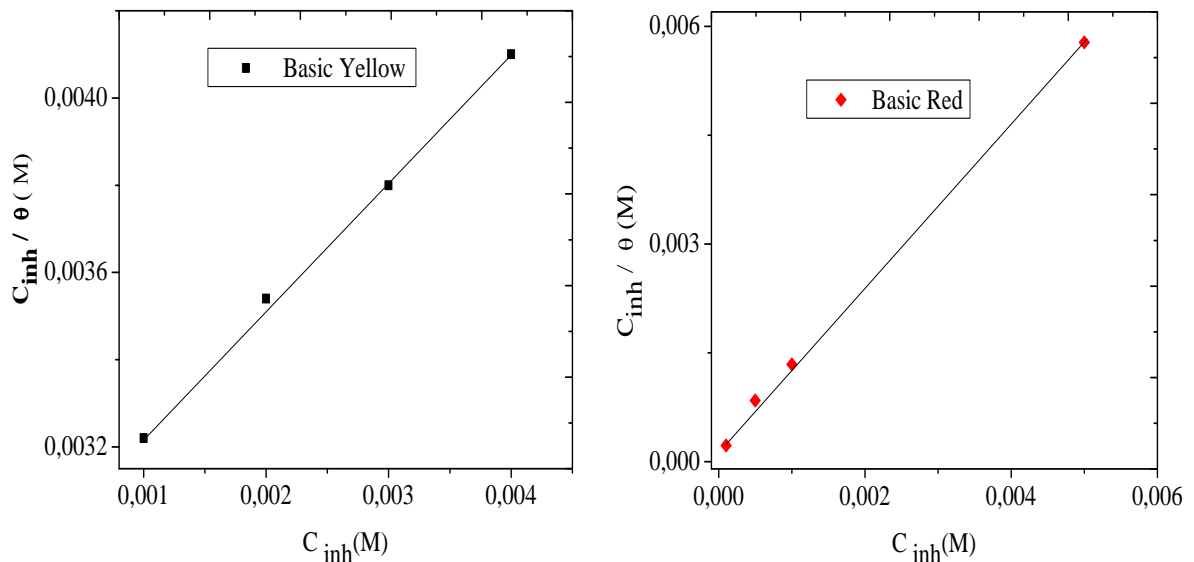
L'aptitude des molécules de Basic Yellow et de Basic Red à s'adsorber sur la surface de l'alliage dépend de leurs interactions avec la surface métallique, qui peut s'effectuer de deux manières. En effet, en solution acide la forme cationique peut interagir avec le métal chargé négativement par le biais de forces électrostatiques; c'est la physisorption. L'adsorption peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur- accepteur » entre les électrons  $\pi$  du cycle aromatique et les orbitales « d » non saturées du métal [9]; il s'agit de la chimisorption.

L'isotherme d'adsorption peut modéliser le mode d'action d'un inhibiteur, s'il est dû principalement à l'adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour décrire le processus d'adsorption des inhibiteurs. Leur détermination peut fournir des indices importants sur la nature des interactions métal-inhibiteur [3].

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de Basic Yellow et Basic Red, les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ), qui est proportionnel à l'efficacité inhibitrice (EI%), ont été déterminées en utilisant la relation ci-dessous :

$$\theta = EI\% / 100 \quad (10)$$

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ), obtenues par les méthodes de Tafel et d'impédance, correspondant aux différentes concentrations de Basic Yellow et Basic Red à 25°C, ont été utilisées pour tracer les isothermes d'adsorption. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour identifier parmi toutes les isothermes d'adsorption, celle qui corrèle le mieux nos points expérimentaux. Le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



**Figure.II.1-2 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'alliage dans HCl 1 M en présence de Basic Yellow et Basic Red à 25 °C.**

(La figure .II.1-2) illustre la linéarité de la variation du rapport  $C_{inh}/\theta$  en fonction de  $C_{inh}$ , indiquant que le processus d'adsorption de Basic Yellow et Basic Red, sur la surface de la fonte en milieu HCl 1M, est rigoureusement décrit par l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La pente de chacune des deux droites est proche de 1, 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 [4]. 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 [5].

L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), 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 :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \ln 55,5 K_{ads} \quad (11)$$

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

Il est généralement admis que les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  atteignant les  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sont significatives d'une adsorption physique ; par conséquent l'inhibition se produit via des

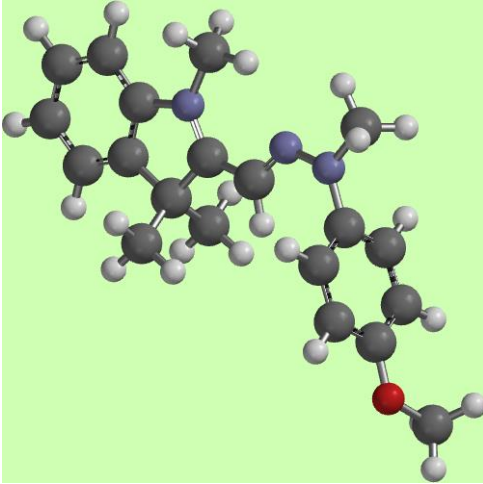
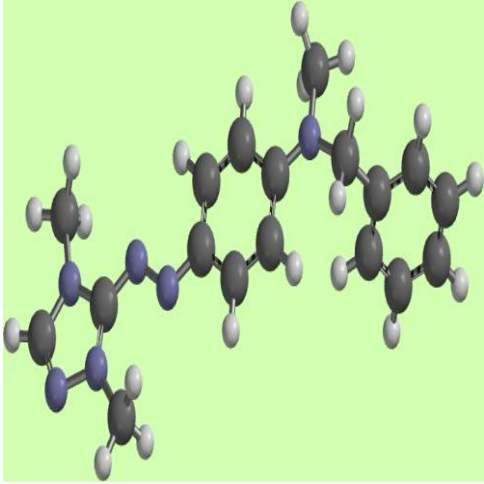
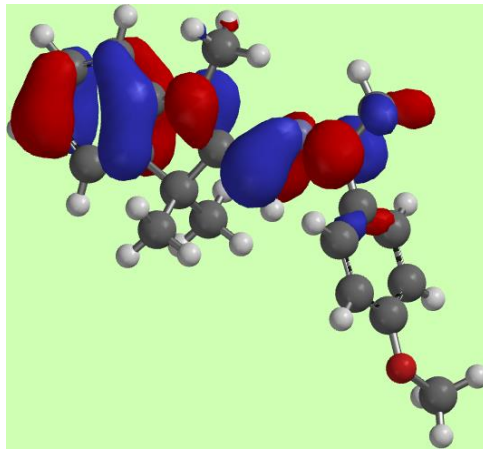
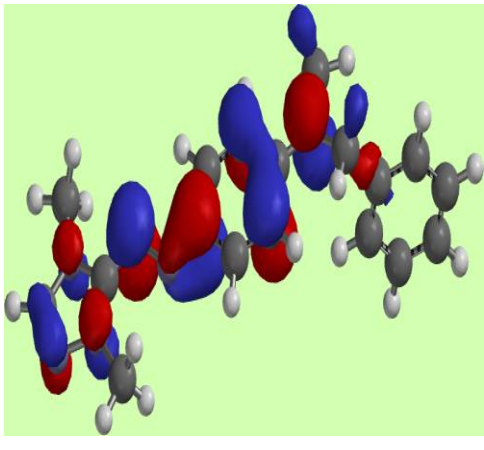
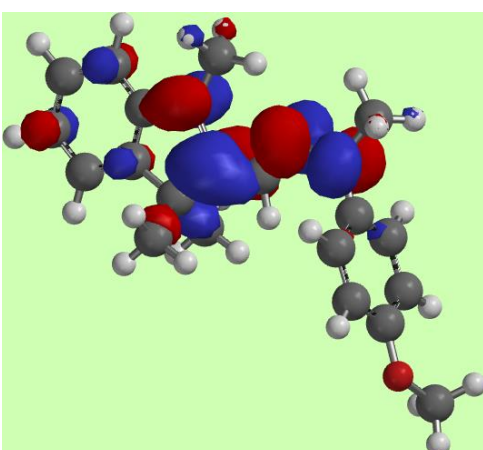
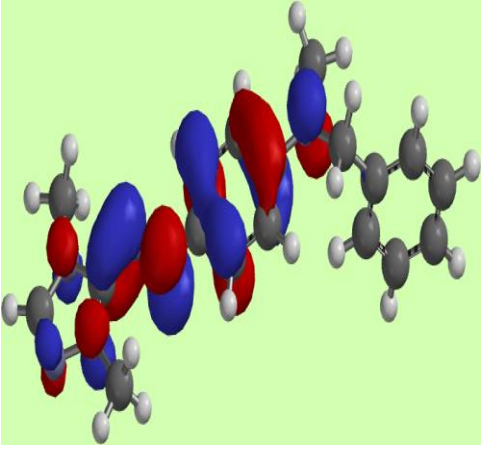
interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé [6]. En revanche, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , d'environ  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou plus négatives, sont relatives à une chimisorption, résultant du partage de charge ou du transfert d'électrons des molécules d'inhibitrices vers la surface du métal [7]. Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  déduites des courbes de polarisation potentiodynamique pour les molécules de Basic Yellow et Basic Red sont respectivement de  $-25,53 \text{ kJ mol}^{-1}$  et de  $-26,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La valeur négative élevée de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  traduit la spontanéité du processus d'adsorption des molécules organiques sur la surface de la fonte. En outre, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  calculées sont dans l'intervalle des interactions électrostatiques et sont loin de la région des interactions chimiques. Ces résultats plaident en faveur d'une adsorption mixte, où la physisorption est prédominante, mais les deux phénomènes d'adsorption contribuent à l'ensemble du processus d'adsorption [8].

### **III. Étude théorique :**

Les calculs de la chimie quantique se sont avérés être un moyen très pertinent pour comprendre la réactivité des molécules inhibitrices de corrosion des matériaux métalliques. Ainsi, une approche théorique a été entreprise afin d'étudier la relation entre la structure des deux molécules inhibitrice de corrosion. Les paramètres structurels, tels que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée ( $E_{HOMO}$ ), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée ( $E_{LUMO}$ ), le gap énergétique  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ , le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté absolue ( $\eta$ ) et l'indice d'électrophile ( $\omega$ ) ont été calculés et répertoriés dans le tableau 2. Les structures moléculaires optimisées et les distributions des orbitales moléculaires frontières sont illustrées dans la figure 3.

#### **III.1. Propriétés de réactivité globale :**

La réactivité des inhibiteurs est étroitement liée à l'énergie de leurs orbitales moléculaires frontières ( $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$ ). En effet, plus l'énergie HOMO de l'inhibiteur est élevée, plus sa capacité à donner des électrons à l'orbitale-d inoccupée du métal (fer) est élevée, entraînant une inhibition de la corrosion très efficace. Par ailleurs, plus  $E_{LUMO}$  est faible, plus l'inhibiteur accepte aisément les électrons du métal. La différence entre les énergies LUMO et HOMO est un autre facteur important à prendre en compte. En effet, les faibles valeurs de l'écart d'énergie ( $\Delta E$ ) présagent d'un bon taux d'inhibition, car l'énergie d'ionisation, nécessaire pour éliminer un Électron de la dernière orbitale occupée, sera faible [9-10].

	Basic Yellow 28	Basic Red 46
Structure optimisée		
HOMO		
LUMO		

**Figure III.1-3 Structure optimisée et topologie HOMO et LUMO des molécules neutres déduites des calculs DFT au niveau**

Selon les résultats obtenus des calculs DFT (tableau III.1-2), la molécule Basic Red (B.R 46) présente la valeur la plus élevée de  $E_{\text{HOMO}}$ , la plus faible différence énergétique ( $\Delta E$ ), la plus faible dureté ( $\eta$ ) et une fraction des électrons transférées ( $\Delta N$ ) la plus importante ; tous ces paramètres quantiques confirment la meilleure performance d'inhibition de la Basic Red 46 (B.R46). Comme signalé précédemment, l'énergie élevée d' $E_{\text{HOMO}}$  de la Basic Red peut

favoriser la formation de liaisons covalentes en fournissant des électrons aux atomes de fer. D'autre part, la molécule Basic Yellow 28 (B.Y 28) possède l'énergie  $E_{LUMO}$  le plus élevée, ce qui suggère sa disposition à faire face aux attaques nucléophiles et sa plus grande propension à accepter des électrons [11].

aqueuse

**Tableau III .1-2 Paramètres chimiques quantiques de la Basic Red 46 (B.R 46) et de la Basic Yellow 28 (B.Y 28) déduits des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) en phase**

	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\Delta E$	$\mu$	I	A	X	$\eta$	$\Delta N$
<b>B.Y 28</b>	-6.07	-2.27	3.80	3.57	6.07	2.27	4.17	1.90	0.74
<b>B.R 46</b>	-5.74	-2.86	2.88	6.67	5.74	2.86	4.30	1.44	0.93

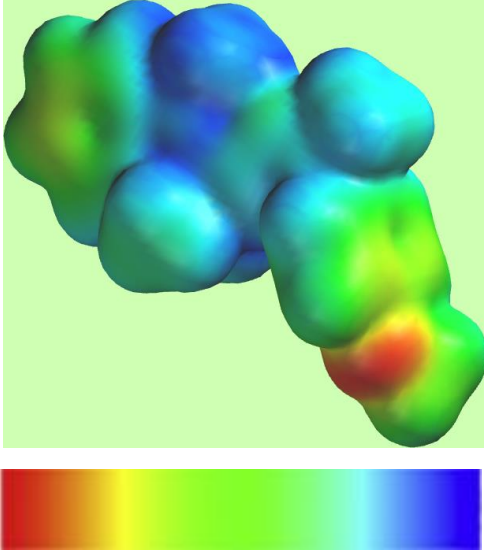
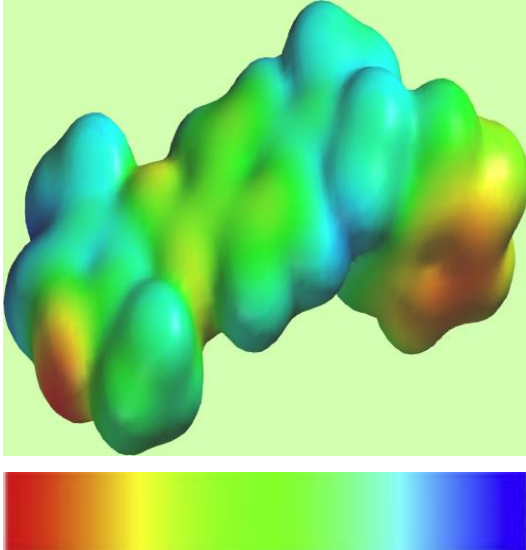
L'influence de l'évolution du moment dipolaire ( $\mu$ ) sur l'efficacité d'inhibition peut être interprétée de différentes manières. Certaines études suggèrent qu'une faible valeur du moment dipolaire entraîne l'accumulation de molécules à la surface du métal, ce qui favorise une meilleure inhibition de la corrosion [12], tandis que d'autres investigations stipulent qu'une valeur élevée du moment dipolaire conduit à des interactions entre molécules sur la surface, par conséquent une amélioration de l'inhibition [13]. Dans le présent travail, la molécule Basic Red 46 (B.R 46) présente la valeur la plus élevée de ( $\mu$ ), ce qui est cohérent avec la deuxième explication, indiquant des interactions plus forte d'espèces de film inhibiteur.

Une bonne corrélation est établie entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques. En fait, la molécule Basic Red 46 a la plus forte tendance à donner des électrons et de ce fait elle inhibe efficacement la corrosion de la fonte dans du HCl 1 M. Cette observation corrobore bien les résultats de l'étude électrochimique.

### ➤ III.2. Propriétés de réactivité locale :

Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP), illustré dans la Figure XIV., est une méthode qui permet de distinguer l'emplacement de la densité électronique dans une molécule donnée.

Sur ces cartes, différentes couleurs sont observées, où le rouge représente la zone le MEP de potentiel négatif, associée aux sites réactifs aux attaques électrophiles et la couleur bleue est inhérente à la zone de potentiel positif et représente le centre approprié aux attaques nucléophiles.

	Basic Yellow 28 (B.Y 28)	Basic Red 46 (B.R 46)
MEP		

**Figure .III.2-4 Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la Basic Yellow 28 (B.Y 28) de la Basic Red**

# **Conclusion générale et perspectives**

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'une fonte ductile (ou à graphite sphéroïdal) dans l'acide chlorhydrique par des composés organiques, peu toxiques, biodégradables et respectueux de l'environnement. La conclusion générale rassemble les points les plus significatifs de ce travail et propose quelques perspectives à la lumière des résultats obtenus.

Nous nous sommes intéressés à ces deux colorants qui possèdent des molécules plane riche en électrons, soluble en milieu acide, de toxicité légère ; elles présentent en effet tous les atouts des inhibiteurs de corrosion efficace.

L'effet inhibiteur de deux composés utilisé comme colorant dans l'industrie, à savoir, le composé Basic Yellow 28 et le composé Basic Red, contre la corrosion de la fonte ductile dans une solution de HCl 1 M, a été étudié à l'aide de mesures électrochimiques, de calculs chimiques quantiques et d'études thermodynamiques. Les conclusions suivantes peuvent être tirées des études réalisées :

- Les composés étudiés offrent une protection substantielle à la fonte en milieu acide chlorhydrique. Leur efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration.
- Les courbes de polarisation ont révélé que les colorants agissent comme des inhibiteurs de type mixte.
- L'adsorption de ces colorants sur la surface métallique est modélisée par l'isotherme de Langmuir. Deux types d'interaction sont impliqués dans le processus d'adsorption, la physisorption et la chimisorption.
- Le colorant Basic Red 46 a la meilleure efficacité inhibitrice qui est de l'ordre de 86 %.
- Les paramètres chimiques quantiques présentent une bonne corrélation avec les performances d'inhibition et corroborent les travaux expérimentaux.

Les travaux obtenus montrent également l'importance de la complémentarité qui peut exister entre l'expérimentale et la théorie. En perspective, Il est important de continuer à explorer le lien entre les différents domaines de la chimie afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes.

## References

- [1] J. Olofsson, I. Svensson, *Mater. Des.* 43 (2013) 264–271.
- [2] A. Ostovari, S. M. Hoseinieh, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, S. J. Hashemi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1935–1949.
- [3] S. S. Abd- El Rehim, M. A. M. Ibrahim, K.F. Khalid, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 268–273.
- [4] A. M. Badiea, K. N. Mohana, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2231–2241.
- [5] M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro, A.P. Udoh, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1317–1325.
- [6] A. A. El-Awady, B. A. Abd-El-Nabey, S. G. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2149–2154.
- [7] I. B. Obot, N.O Obi-Egbedi, E.E Ebenso, A.S. Afolabi and E.E. Oguzie, *Res. Chem. Intermed.* 39 (5) (2013) 1927–1948.
- [8] M. Abdeli, N. P. Ahmadi, R. A. Khosroshahi, *J. Solid. State. Electrochem.* 15 (2011) 1867–1873.
- [9] H. Lgaz, I.-M. Chung, R. Salghi, I.H. Ali, A. Chaouiki, Y. El Aoufir, M.I. Khan, *Appl. Surf. Sci.* 463 (2019) 647–658.
- [10] S. Kaya, P. Banerjee, S.Kr. Saha, B. Tüzün, C. Kaya, *RSC. Adv.* 6 (2016) 74550 –74559.
- [11] E.A Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154.
- [12] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand Avei, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 239–252.
- [13] N.A. Wazzan, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 291–308.
- [14] T. Erdey, M. Volmer, *Z. Physik. Chem.* 150 (1930) 203.

## ملخص:

تم تخصيص هذا العمل لدراسة تثبيط تآكل حديد الدكتايل (أو الجرافيت الكروي) في حمض الهيدروكلوريك بواسطة المركبات العضوية، منخفضة السمية، قابلة للتحلل البيولوجي وتحترم البيئة. يجمع الاستنتاج العام أهم نقاط هذا العمل ويقدم بعض وجهات النظر في ضوء النتائج التي تم الحصول عليها. تم فحص التأثير المثبط لمركبين يستخدمان كصبغة في الصناعة وهما مركب Basic Yellow 28 ومركب Basic Red ضد تآكل حديد الدكتايل في محلول HCl 1 M باستخدام القياسات الكهروكيميائية والحسابات الكيميائية الكمومية والدراسات الديناميكية الحرارية، تتمتع صبغة Basic Red 46 بأفضل فعالية مثبطة تبلغ حوالي 86%. حيث توضح النتائج الذي تم الحصول عليه أيضًا أهمية التكامل الذي يمكن أن يوجد بين التجربة والنظرية في المنظور، من المهم الاستمرار في استكشاف الصلة بين مجالات الكيمياء المختلفة من أجل الحصول على فهم أفضل للظواهر.

الكلمات المفتاحية: التآكل، التثبيط، الأحمر الأساسي، متساوي الحرارة الأصفر الأساسي، الفولاذ، MEP

## Résumé :

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'une fonte ductile (ou à graphite sphéroïdal) dans l'acide chlorhydrique par des composés organiques, peu toxiques, biodégradables et respectueux de l'environnement. La conclusion générale rassemble les points les plus significatifs de ce travail et propose quelques perspectives à la lumière des résultats obtenus. L'effet inhibiteur de deux composés utilisés comme colorant dans l'industrie, à savoir, le composé Basic Yellow 28 et le composé Basic Red, contre la corrosion de la fonte ductile dans une solution de HCl 1 M, a été étudié à l'aide de mesures électrochimiques, de calculs chimiques quantiques et d'études thermodynamiques. Le colorant Basic Red 46 a la meilleure efficacité inhibitrice qui est de l'ordre de 86%. Le résultat obtenus montrent également l'importance de la complémentarité qui peut exister entre l'expérimentale et la théorie. Il est important de continuer à explorer le lien entre les différents domaines de la chimie afin d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes.

. Mots clés : corrosion, inhibiteur, rouge basique, jaune basique Isotherme d'adsorption, acier, MEP

## Abstract :

This work was devoted to the study of the inhibition of corrosion of ductile iron (or spheroidal graphite) in hydrochloric acid by organic compounds, low toxic, biodegradable and environmentally friendly. The general conclusion brings together the most significant points of this work and offers some perspectives in the light of the results obtained. The inhibitory effect of two compounds used as a dye in industry, namely, Basic Yellow 28 compound and Basic Red compound, against corrosion of ductile iron in 1 M HCl solution, has been investigated at the using electrochemical measurements, quantum chemical calculations and thermodynamic studies. Basic Red 46 dye has the best inhibitory efficacy which is around 86%. The results obtained also shows the importance of the complementarity that can exist between the experimental and the theory. It is important to continue to explore the link between the different fields of chemistry in order to gain a better understanding of the phenomena..

Key words : corrosion, inhibitor, basic red, basic yellow Adsorption isotherm, steel, MEP.