

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

**Centre de Recherche** : Centre Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (CERNE2D)

**Structure de Recherche** : Energie, Matériaux et Développement Durable (EMDD)

**Discipline** : Chimie

**Spécialité** : Chimie-Physique

Présentée et soutenue le 12/02/2024 par :

**Brahim OULD ABDELWEDOUD**

**Etudes expérimentales et théoriques des performances  
d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par des dérivés de  
saccharine en milieu HCl 1M**

Devant le **JURY** :

Ahmed KABOURI	PES, Université Mohammed V, Ecole Supérieure de Technologie- Salé	Président
Driss CHEBABE	PH, Université Moulay Ismaïl, Faculté des Sciences et Techniques- Errachidia	Rapporteur/ Examineur
Sidi el hassane DRISSI	PES, Université Mohammed V, Ecole Supérieure de Technologie- Salé	Rapporteur/ Examineur
Meriem BAMAAROUF	PES, Université Mohammed V, Ecole Supérieure de Technologie- Salé	Rapporteur/ Examineur
Anas CHRAKA	PA, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des Sciences- Tétouan	Invité
Mohamed DAMEJ	Docteur, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences - Kénitra	Invité
Mohammed BENMESSAOUD	PES, Université Mohammed V, Ecole Supérieure de Technologie- Salé	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023-24

## إهداء

إلى قدوتي وملهمي من كان لي نعم المربي ونعم السند... إلى من تعلمت منه فضل العلم والمعرفة... إلى من بذل الغالي والنفيس في سبيل نجاحي... أبي والدي الحبيب لا زال من الله في أمن وأمان ومحبة ورضوان...

إلى نبع المحبة والوفاء.. منبع المودة والصفاء... من منحني خالص الحنان وغمرتني بالعطف والوداد... ومحضتني صادق النصح والإرشاد... أمي الحبيبة التي توفيت بمرض السرطان الدماغ على روحها رحمت الرحمن ولها منه روح وريحان وجنة نعيم... اهدي هذا العمل المتواضع لها ولأساتذتي الكرام

إلى سندي.. وعوني.. مصدر قوتي.. ومكان ثقتي.. وكمال فرحتي.. إخوتي الأعزاء.. إلى أخواتي ملح حياتي.. ومصدر مسراتي...

إلى من أناروا لي ظلمات الجهل بمصابيح العلم... سيداتي.. سادتي.. أساتذتي الكرام...

إلى كل من كانت له يد بيضاء في نجاح مسيرتي الدراسية... إلى من دعمني من أصدقائي.. أقاربي.. أحبابي...

اهدي هذا العمل المعرفي هدية امتنان للجميع.. وعرفان بالجميل.. يرفها محب.. صادق.. تحفة سرور وعنوان محبة...

## DEDICACES

À mon modèle et à mon inspiration, qui a été le meilleur éducateur et le meilleur soutien pour moi..... À celui de qui j'ai appris la vertu de la science et du savoir..... À celui qui a tout sacrifié pour ma réussite..... **Mon père** bien-aimé, Dieu merci, est toujours en sûreté, sécurité, amour et contentement.

À la source de l'amour et de la fidélité... la source de l'affection et de la sérénité... celle qui m'a donné une tendresse sincère et m'a comblé de bonté et d'affection... et m'a donné des conseils et une orientation sincères... **Ma mère** bien-aimée. Qui est morte d'un cancer du cerveau, que la miséricorde du Très Miséricordieux repose sur son âme, et qu'elle ait une âme, du basilic et un jardin de bonheur... Je lui dédie cet humble travail ainsi qu'à mes estimés professeurs.

À mon soutien... et mon aide... la source de ma force... et le lieu de ma confiance... et la perfection de ma joie... **Mes chers frères**... à mes sœurs, le sel de ma vie... et la source de ma joie...

À ceux qui ont éclairé pour moi les ténèbres de l'ignorance avec les lampes de la connaissance... Mesdames... Messieurs... **Mes honorables professeurs**...

À tous ceux qui ont contribué à la réussite de mon parcours académique... à ceux qui m'ont soutenu parmi **Mes amis**... **Mes proches**...

Je dédie ce travail de connaissance comme un cadeau de gratitude à tous... présenté par une personne aimante... honnête... un chef-d'œuvre de plaisir et une adresse d'amour...

Brahim OULD ABDELWEDOUD

## REMERCIEMENTS

Je commence par exprimer ma gratitude envers ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a donné la force, le courage et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail. Après de nombreuses années d'efforts acharnés, cette thèse voit enfin le jour.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire **Energie, Matériaux et Développement Durable (EMDD)** à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers la structure d'accueil, EMDD, pour son expertise inestimable et son environnement propice à la recherche, qui ont grandement enrichi mon parcours académique.

Mes plus grands remerciements vont à Monsieur **Mohammed BENMESSAOUD**, professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens à remercier Monsieur **Ahmed KABOURI**, professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse et pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je voudrais remercier infiniment Monsieur **Driss CHEBABE**, professeur habilité à la Faculté des Sciences et Techniques d'Errachidia, qui a bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail et de faire partie de ce jury. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance. Je le remercie également pour ses remarques et ses questions pertinentes et enrichissantes.

Mes sincères remerciements à Monsieur **Sidi el hassane DRISSI**, professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, pour ses judicieux conseils scientifiques, qui ont contribué à enrichir mon expérience durant la thèse, toujours alliée à une grande gentillesse et disponibilité. Je le remercie également d'être rapporteur de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Madame **Meriem BAMAAROUF**, professeur de l'enseignement supérieur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, pour la bienveillante attention qu'elle a accordée à ce travail et la participation à ce jury, et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit.

Je remercie sincèrement Monsieur **Anas CHRAKA**, professeur assistant à la Faculté des Sciences de Tétouan, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, d'avoir accepté d'être invité, et d'avoir bien voulu m'honorer de sa présence parmi le jury de soutenance.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Mohamed DAMEJ**, Docteur à la Faculté des Sciences de Kénitra, a bien voulu participer à mon travail et de faire partie de ce jury. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance. Je le remercie également pour ses judicieux conseils scientifiques, qui ont contribué à enrichir mon expérience durant la thèse, toujours alliée à une grande gentillesse et disponibilité.

J'aimerais exprimer mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire EMDD, qui ont pris le temps de discuter mon sujet. Chacun de ces échanges m'a aidé à faire avancer mon travail. Je tiens tout particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements à **Kaoutar TASSAOUI** docteur à l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé, pour ses judicieux conseils scientifiques, qui ont contribué à enrichir mon expérience durant la thèse, toujours alliée à une grande gentillesse et disponibilité.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à toutes celles et ceux qui m'ont aidée dans le bon déroulement de la thèse et l'achèvement de ce présent manuscrit.

## Résumé

Ce travail de recherche est une étude comparative axée sur l'effet de la N-benzoyl saccharine (NBS) et de la N-allyl saccharine (NAS), et de la N-propargyl saccharine (NPS) sur le comportement électrochimique et la dégradabilité de l'acier au carbone dans l'environnement acide de la solution chlorhydrique et sur le mécanisme de protection, à travers plusieurs techniques électrochimiques qui mesurent les propriétés d'un système électrochimique. Les inhibiteurs ont révélé des résultats d'inhibition significatifs dans la suppression du dégagement d'hydrogène et une efficacité d'inhibition élevée à 1 mM, dont NBS et NAS, NPS affichaient respectivement 87,58 %, 90,27 %, et 92,31 %. L'évolution des valeurs  $R_{ct}$  s'explique par un mécanisme d'adsorption qui conduit à la construction d'une couche empêchant la corrosion de la surface métallique, limitant ainsi la dégradabilité de l'acier au carbone. De plus, des études isothermes et thermodynamiques ont montré l'apparition de processus d'adsorption spontané et d'adsorption mixte des inhibiteurs. La conséquence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur a été examinée, et elle s'est avérée affectée par l'augmentation de la température, confirmant que le processus par lequel l'acier retient l'inhibiteur sous forme d'un film mince se produit entre la physisorption et la chimisorption. De plus, les résultats théoriques (DFT, MC et MD) confortent les résultats expérimentaux, car les résultats de simulation ont montré que la géométrie d'adsorption de la molécule inhibitrice et l'énergie d'adsorption sur la surface du fer sont affectées par la nature de l'interaction entre la molécule inhibitrice et la surface. De plus, la microscopie électronique à balayage a montré qu'une couche protectrice se forme sur la surface après l'ajout des inhibiteurs à la solution corrosive, indiquant que le NBS et le NAS, NPS protègent l'acier en assemblant une couche qui empêche la corrosion.

Mots clés : Saccharine, inhibition, EIS, C38, DFT, dynamique moléculaire

## Abstract

This research paper is a comparative investigation focusing on the effect of N-benzoyl saccharin (NBS) and N-allyl saccharin (NAS), N-propargyl saccharine (NPS) on the electrochemical behavior and degradability of carbon steel in the acidic environment of the hydrochloric solution and on the protection mechanism, through several electrochemical techniques that measure the properties of an electrochemical system. The inhibitors revealed significant inhibition results in the suppression of hydrogen evolution and high inhibition efficiency at 1 mM which NBS and NAS, NPS displayed 87.58% and 90.27%, 92.31%, respectively. The evolution of  $R_{ct}$  values is explained by an adsorption mechanism that leads to the construction of a layer that prevents corrosion of the metal surface, thus limiting the degradability of carbon steel. Moreover, isothermal and thermodynamic studies showed the occurrence of spontaneous adsorption and mixed adsorption processes of the inhibitors. The consequence of temperature on the effectiveness of the inhibitor was examined, and it was found to be affected by increasing temperature, confirming that the process by which the steel retains the inhibitor in the form of a thin film occurs between physisorption and chemisorption. Moreover, the theoretical results (DFT, MC, and MD) support the experimental results, as the simulation results showed that the inhibitor molecule's adsorption geometry and adsorption energy on the iron surface are affected by the nature of the interaction between the inhibitor molecule and the iron surface. Furthermore, scanning electron microscopy showed that a protective layer forms on the surface after adding the inhibitors to the corrosive solution, indicating that NBS and NAS, NPS protect the steel by assembling a layer that prevents corrosion.

Keywords: Saccharin, inhibition, EIS, C38, DFT, Molecular Dynamic.

## LISTE DES FIGURES

Figure I. 1. a) Cubiques centrées (ferrite), b) tétraogonales centrées (martensite), c) cubiques à faces centrées (austénite)[31].....	9
Figure I. 2. Corrosion des tuyaux[38]. .....	12
Figure I. 3. Corrosion dans les fixations en acier au carbone revêtu[41]. .....	13
Figure I. 4 Répartition des coûts de corrosion selon les secteurs industriels[47].....	15
Figure I. 5 Représentation schématique de la corrosion (fer + gouttelettes d'eau) et des réactions associées côté anodique et côté cathodique[51]. .....	16
Figure I. 6 Phénomène de Corrosion (acier + goutte d'eau + d'ions chlorure)[52].....	17
Figure I. 7 Image MEB de cellules microbiennes à la surface d'un métal corrodé[53]. .....	18
Figure I. 8 Destruction du film par contact mécanique[54]. .....	19
Figure I. 9 Les principales formes de corrosion sont regroupées selon leur facilité de reconnaissance[57]. .....	21
Figure I. 10 Relation entre la concentration en ions chlorures et la vitesse de corrosion[59].....	22
Figure I. 11 Effet des inhibiteurs sur la vitesse de corrosion à différentes températures [61]. .....	24
Figure I. 12 Diagramme du potentiel d'équilibre en fonction du pH (Pourbaix) pour le fer dans l'eau à 25 °C. (a) ligne de dégagement d'oxygène, (b) ligne de dégagement d'hydrogène[63].....	25
Figure I. 13 Une carte typique de microscopie d'imagerie d'orientation d'une zone à la surface de l'échantillon 316LVM. (a) Orientation cristallographique des gains marqués par la couleur et (b) répartition des micro-piqûres sur les grains représentée en (a) [64]. .....	26
Figure I. 14 Effets de l'oxygène et du dioxyde de soufre sur les vitesses de corrosion de l'acier au carbone en phase CO <sub>2</sub> saturée en eau pendant 24 h[67]. .....	28
Figure I. 15 Courbes courant-potentiel basées sur l'équation de Butler-Volmer[68]. .....	30
Figure I. 16 Tracé de Tafel pour déterminer la densité du courant de corrosion. $\beta_A$ et $\beta_C$ , coefficients Tafel anodiques et cathodiques ; $j$ , densité de courant appliquée ; $j_{corr}$ , densité de courant de corrosion $E$ , potentiel ; $E_{corr}$ , potentiel de corrosion[69]. .....	31
Figure I. 17 Mécanisme de protection du revêtement HPA-PANI/époxy[76]. .....	33
Figure I. 18 La morphologie de surface du revêtement de zinc[77].....	34
Figure I. 19 Morphologie en coupe transversale du revêtement K <sub>0,50</sub> Na <sub>0,50</sub> NbO <sub>3</sub> préparé sur l'acier 20Cr : (a) image MEB ; (b) Spectre EDS[78]. .....	34
Figure I. 20 Système d'anode sacrificielle[80]. .....	36
Figure I. 21 Système à courant imposé[80]. .....	36
Figure I. 22 Inhibiteur de corrosion en milieu acide[85].....	38

Figure I. 23 Diagramme schématique représentant le mécanisme d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface en acier doux [86].	41
Figure I. 24 Mécanisme des inhibiteurs anodiques[91].	42
Figure I. 25 Mécanisme des inhibiteurs cathodiques[92].	43
Figure I. 26 Mécanisme d'inhibition suggéré d'un substrat métallique dans une solution acide[93].	44
Figure I. 27 Régression linéaire de l'isotherme de Langmuir[94].	44
Figure I. 28 1,1-dioxo-1,2-benzothiazol-3-one	46
Figure II. 1 (a) N-allyl saccharine, (b) N-propargyl saccharine, (c) N-benzoyl saccharine.	51
Figure II. 2 Présentation schématique du dispositif de mesure du potentiel de corrosion pour étudier l'effet de l'oxyde de zinc dans la lutte contre la corrosion[100].	52
Figure II. 3. Extrapolation de Tafel (corrosion du métal en milieu acide) [105].	55
Figure II. 4 Représentation d'une cellule de corrosion et de son circuit électrique équivalent (EEC), WE est l'électrode de travail, CE est la contre-électrode et RE est l'électrode de référence[106].	57
Figure II. 5. Mesure de l'impédance d'un système à l'aide d'un signal alternatif de petite amplitude. ...	58
Figure II. 6 L'impédance Z tracée sous forme de vecteur plan en utilisant des coordonnées rectangulaires et polaires[109].	58
Figure II. 7.Exemples de tracé de Nyquist et de tracé de Bode correspondant pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique[110].	59
Figure II. 8 Diagramme de Nyquist et circuit électrique avec un CPE pour adapter les données d'impédance correspondant à la corrosion de l'acier du pipeline immergé dans HCl 1 M. $R_s = 1,58 \Omega\text{-cm}^2$ , $C_{dl} = 53,04 \mu\text{F/cm}^2$ , $R_{ct} = 24,71 \Omega\text{-cm}^2$ [106].	59
Figure II. 9. Tracé log-log du spectre d'impédance d'une cellule électrochimique visualise la transition entre différents processus physiques dominants[110].	60
Figure II. 10. Tracés de Nyquist pour les blocs de circuits dans le modèle de cellule de Randles[110].	60
Figure II. 11 Le circuit équivalent de Randles, qui décrit la réponse d'un processus de transfert de charge en une seule étape avec diffusion de réactifs et/ou de produits vers l'interface[109].	61
Figure II. 12 Organigramme pour la mesure et la caractérisation d'un système matériau-électrode[109].	62
Figure II. 13 Simulation schématique de l'interface électrochimique métal/électrolyte (double couche électrique) et de son modèle CEE de circuit électrique équivalent représentatif. $R_s$ est la résistance de la solution, $R_{ct}$ est la résistance au transfert de charge, $C_{dl}$ est la capacité de la double couche[106].	62
Figure II. 14 Microscope électronique à balayage SU3500 [113].	64
Figure II. 15 Schéma du microscope électronique à balayage (MEB) [115].	65
Figure II. 16 La disposition circuit potentiostatique/cellule de polarisation[130].	68

Figure III. 1 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d’immersion de l’acier au carbone C38 dans une solution de 1M HCl à différentes concentrations en NPS, NBS et NAS .	71
Figure III. 2 : Courbes de polarisation de l’acier au carbone C38 dans une solution de 1M HCl à différentes concentrations en NPS, NBS et NAS .....	72
Figure III. 3 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS en milieu HCl 1 M à 298 K.....	75
Figure III. 4 :Diagrammes d’angle de phase pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS en milieu HCl 1 M à 298 K .....	75
Figure III. 5 : Diagrammes de Bode pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS en milieu HCl 1 M à 298 K.....	76
Figure III. 6 :Circuit Electrique Equivalent (CEE) .....	77
Figure III. 7 : Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier dans HCl 1M en présence de 1 mM de NBS, NAS et NPS .....	79
Figure III. 8 :Courbes intensité-potentiel du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale de 1mM en NPS, NBS et NAS.....	81
Figure III. 9 : Ln(icorr) en fonction de 1000/T pour l’électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de 1mM en NPS, NBS et NAS à différentes températures.....	83
Figure III. 10 : Ln(icorr/T) en fonction de 1000/T pour l’électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de 1mM en en NPS, NBS et NAS à différentes températures...	84
Figure III. 11 :Micrographies MEB de la surface d’acier C38 après immersion de 24h à 293 K : HCl, NBS, NAS et NPS. ....	85
Figure III. 12 : Analyse par l’EDX de la surface de l’acier C38 après immersion de 24h à 293 K: (HCl, NBS, NAS et NPS. ....	86
Figure IV. 1. Inhibiteurs : Surfaces HOMO, LUMO et ESP.....	90
Figure IV. 2. Les charges de Mulliken Moléculaire pour les inhibiteurs : NPS, NBS et NAS.....	92
Figure IV. 3. MC et MD obtenus à partir des configurations d'adsorption des inhibiteurs dans les milieux de corrosion simulés sur la surface Fe(110). ....	93
Figure IV. 4. Contribution des différents termes énergétiques lors des calculs MC. ....	94
Figure IV. 5 Distribution des énergies d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du fer obtenue par via MC.....	95
Figure IV. 6. Fluctuation de la température (T=298 K) pendant les essais de simulation numérique dans le milieu de corrosion simulé. ....	96
Figure IV. 7. Atomes d'oxygène et d'azote RDF pour les inhibiteurs sur la surface Fe(110) obtenus par MD.....	97

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau III. 1 Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations en NPS, NBS et NAS en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante.....	73
Tableau III. 2. Paramètres électrochimiques tirés des courbes d'impédance pour la corrosion de l'acier C38 dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de NBS, NAS et NPS à 298 K .....	77
Tableau III. 3. Constante d'équilibre, coefficient de régression et enthalpie libre d'adsorption de NBS, NAS et NPS d'acier C38 dans HCl 1M.....	80
Tableau III. 4. Ecorr, icorr et EIPPD pour C38 à 1mM en NPS, NBS et NAS dans 1M HCl à différentes températures.....	82
Tableau III. 5. Paramètres d'activation de l'acier C38 en milieu HCl 1M sans et avec addition de NPS, NBS et NAS à 1 mM. ....	84
Tableau IV. 1. Paramètres chimiques théoriques calculés pour les inhibiteurs.....	91

# Table des matières

إهداء.....	I
<b>DEDICACES .....</b>	<b>II</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>III</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>V</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>X</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>5</b>
<i>I.1. Acier au carbone.....</i>	<i>6</i>
I.1.1. Métallurgie .....	6
I.1.2. Types d'acier au carbone .....	9
I.1.3. Propriétés de l'acier au carbone .....	10
I.1.4. Applications de l'acier au carbone.....	11
I.1.5. Avantages de l'acier au carbone .....	11
I.1.6. Corrosion de l'acier au carbone.....	11
<i>I.2. Phénomène de la corrosion.....</i>	<i>14</i>
I.2.1. Définition .....	14
I.2.2. Aspect économique .....	14
I.2.3. Aspect social et environnemental .....	15
I.2.4. Nature de la corrosion .....	16
I.2.5. Corrosion en milieu liquide aqueux.....	17
I.2.6. Modes de corrosion .....	17
I.2.7. Formes de corrosion .....	20
I.2.8. Facteurs influençant la corrosion .....	22
I.2.9. Approche thermodynamique et cinétique de la corrosion .....	28
<i>I.3. Protection et lutte contre la corrosion .....</i>	<i>32</i>
I.3.1. Application de revêtements protecteurs.....	32
I.3.2. Protection cathodique .....	34
I.3.3. Protection par inhibition.....	37
I.3.3.1. Inhibiteur de corrosion en milieu acide .....	38
I.3.3.2. Inhibiteurs organiques .....	40
I.3.3.3. Mécanisme d'action .....	42
I.3.3.4. Composés de saccharine .....	45
<i>I.4. Conclusion .....</i>	<i>48</i>
<b>CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>49</b>
<i>II.1. Matériau et milieu électrolytique .....</i>	<i>50</i>
<i>II.2. Procédure pour les synthèses d'inhibiteurs.....</i>	<i>50</i>
<i>II.3. Méthodes et techniques expérimentales .....</i>	<i>51</i>
II.3.1. Potentiel à circuit ouvert .....	51
II.3.2. Méthode stationnaire : courbes de polarisation .....	53
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	57

II.3.4.	Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie .....	64
II.3.5.	Analyse de théorie fonctionnelle de la densité (DFT).....	66
II.3.6.	Simulation de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (MD).....	66
II.4.	<i>Conditions expérimentales</i> .....	67
<b>CHAPITRE III : Effet inhibiteur de N-benzoyl saccharine (NBS) et de N-allyl saccharine (NAS), N-propargyl saccharine (NPS).....</b>		<b>69</b>
III.1.	<i>Introduction</i> .....	70
III.2.	<i>Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps</i> .....	70
III.3.	<i>Polarisation potentiodynamique (PPD)</i> .....	71
III.4.	<i>Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)</i> .....	74
III.5.	<i>Isothermes d'adsorption</i> .....	79
III.6.	<i>Paramètres thermodynamiques</i> .....	81
III.7.	<i>Analyse de surface par microscopie électronique à balayage couplé avec EDX</i> .....	85
III.8.	<i>Conclusion</i> .....	87
<b>CHAPITRE IV : CALCUL THEORIQUE .....</b>		<b>88</b>
IV.1.	<i>Introduction</i> .....	89
IV.2.	<i>Résultats de la DFT</i> .....	89
IV.3.	<i>Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire</i> .....	92
IV.4.	<i>Conclusion</i> .....	98
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>		<b>100</b>
<b>REFERENCES .....</b>		<b>102</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Prévenir la corrosion des métaux est essentiel dans la vie quotidienne et industrielle. Ce problème a des conséquences économiques, environnementales et sociétales, par exemple en 2002 [1]; le coût direct annuel total de la corrosion a été estimé à environ 276 milliards de dollars aux États-Unis. Ces coûts n'incluent généralement pas les accidents, les arrêts forcés et les conséquences sur la sécurité des personnes ou sur l'environnement ; ce qui signifie que le coût est plus élevé que cela ; C'est pourquoi de nombreuses industries s'engagent à éviter les coûts de corrosion, en appliquant une méthode de protection contre la corrosion adéquate, qui peut augmenter la durée de vie du métal.

Pour cette raison, les scientifiques prennent en compte l'importance de l'anticorrosion des matériaux, et la protection par inhibition est l'une des méthodes les plus importantes et les moins coûteuses, utilisée dans différents environnements en fonction du type d'inhibiteur [2–8]. De plus, cela ne nécessite pas beaucoup d'études techniques, par exemple, les inhibiteurs organiques sont largement utilisés, et les propriétés de ce type sont la présence d'une vaste famille d'entre eux selon leur fonction chimique. Certains dérivés du triazole ont été étudiés comme des inhibiteurs de corrosion dans divers environnements, les résultats ont révélé que le mécanisme d'adsorption est spécifiquement la physisorption et la chimisorption [9–12].

De plus, des résultats théoriques ont montré que les composés organiques peuvent s'adsorber sur la surface active du métal via des hétéroatomes, y compris des électrons  $\pi$  [13]. Cela confirme l'importance du type d'hétéroatomes et de la nature des liaisons chimiques dans le processus d'adsorption [14–16].

En outre, les avantages des feuilles et des graines de produits naturels, pour la préparation des inhibiteurs de corrosion, ont été largement documentés par plusieurs auteurs dans divers milieux [17–21].

De plus, de nombreux scientifiques se sont intéressés à l'analogie structurelle et à son impact sur le mécanisme de protection et à l'effet qui en résulte sur l'efficacité [22]. La capacité des analogues du Quinolin-8-ol à empêcher la détérioration de l'acier C40E dans un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, a changé d'environ 3 % à 0,001, avec une efficacité d'inhibition de plus de 90 %.

Deux analogues de la 8-hydroxyquinoléine ont été examinés dans du HCl (37%) 1 M pour empêcher la corrosion de l'acier C22E. Leurs performances étaient inférieures à 90 % et leur efficacité pour empêcher la corrosion était modifiée d'environ 4 % à  $10^{-3}$  M ; la détermination du mécanisme d'inhibition est complexe, en particulier pour la famille des analogues qui influent sur l'efficacité de l'inhibition [23]. En lien avec ce document de recherche, la saccharine est synonyme de sulfimide benzoïque qui contient des propriétés pouvant la qualifier d'inhibiteur.

Ces composés sont utilisés dans de nombreux domaines et présentent un comportement différent. Dans le revêtement par électrodéposition, la saccharine peut réduire la contrainte du revêtement [24], être également utilisée comme adoucissant [25], et améliorer la résistance à la corrosion du revêtement par électropolymérisation [26].

En tant qu'inhibiteurs, de nombreux scientifiques ont tenté de comprendre l'effet inhibiteur des composés de saccharine en tant qu'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement qui offrent une protection très acceptable contre la corrosion des métaux [27,28].

Cependant, l'effet de l'analogie structurelle sur le mécanisme de protection et l'efficacité de l'inhibition n'a pas été étudié davantage. Selon une enquête récente [29], les auteurs ont synthétisé de nouveaux composés azoïques contenant de la saccharine et ont

démontré par ordinateur la capacité de les utiliser comme inhibiteurs pour empêcher la détérioration du métal, sans prouver les techniques électrochimiques.

Pour cette raison, nous étudierons les composés de N-benzoyl saccharine (NBS) et de N-allyl saccharine (NAS), *N*-propargyl saccharine (NPS) qui ont la même structure de base et montrerons leur influence sur le système électrochimique et la dégradabilité de l'acier au carbone dans l'environnement acide du milieu chlorhydrique. Ainsi que le mécanisme de protection.

Pour cela, chaque chapitre de ce travail de recherche aborde un aspect spécifique du sujet et fournit une analyse approfondie basée sur des sources fiables et réalistes.

Chapitre I: Revue de littérature, dans ce chapitre, nous introduisons le sujet de la recherche et expliquons son importance. Nous présentons également les travaux de recherche existants sur le sujet. Nous analysons les différentes théories, concepts et modèles qui ont été développés par d'autres chercheurs dans le domaine. Nous identifions également les lacunes dans la littérature existante et expliquons comment notre recherche contribue à combler ces lacunes.

Chapitre II: Méthodologie, ce chapitre décrit en détail la méthodologie utilisée pour mener cette recherche. Nous expliquons comment nous avons collecté les données, sélectionné l'échantillon, mesuré les variables et analysé les résultats.

Chapitre III et IV: Résultats et discussion, dans ces chapitres, nous représentons les résultats de notre recherche et les analysons en détail.

Une conclusion générale pour récapituler l'ensemble des résultats de cette étude.

## **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I.1. Acier au carbone**

L'acier au carbone est composé de fer et de carbone, avec d'autres éléments tels que le manganèse, le silicium et le cuivre présents en quantités variables en fonction de la qualité spécifique et de l'application prévue. C'est l'un des matériaux les plus utilisés dans la fabrication et la construction en raison de sa haute résistance, de sa durabilité et de son prix abordable.

### **I.1.1. Métallurgie**

#### **➤ Composition chimique**

La structure métallurgique et la teneur en carbone contribuent largement aux propriétés globales des différents matériaux en acier au carbone. Les matériaux classés comme acier au carbone peuvent également contenir de petites quantités d'autres éléments, tels que le chrome, le nickel, le molybdène, le cuivre, le vanadium, le niobium (columbium), le phosphore et le soufre. Les éléments ajoutés sont responsables de nombreuses différences entre les divers types ou qualités d'aciers au carbone. Voici une liste des éléments couramment ajoutés au fer et leurs effets sur la matière[30] :

- **Carbone** : Le carbone est l'élément d'alliage le plus important dans l'acier et peut être présent jusqu'à 2 % (bien que la plupart des aciers soudés en contiennent moins de 0,5 %). Le carbone peut exister soit dissous dans le fer, soit sous une forme combinée, comme le carbure de fer ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Des quantités accrues de carbone augmentent la dureté et la résistance à la traction ainsi que la réponse au traitement thermique (trempabilité). D'un autre côté, des quantités accrues de carbone réduisent la soudabilité.
- **Manganèse** : Les aciers contiennent généralement au moins 0,3 % de manganèse, ce qui agit de manière triple : il participe à la désoxydation de l'acier, empêche la formation d'inclusions de sulfure de fer et favorise une plus grande résistance en

augmentant la trempabilité de l'acier. Des quantités allant jusqu'à 1,5 % sont couramment trouvées dans les aciers au carbone.

- **Silicium :** Habituellement, seules de petites quantités (0,2% par exemple) sont présentes dans l'acier laminé lorsque le silicium est utilisé comme désoxydant. Cependant, en acier moulages, 0,35 à 1,0 % est courant. Le silicium se dissout dans le fer et tend pour le renforcer. Le métal fondu contient généralement environ 0,5 % de silicium comme désoxydant. Certains métaux d'apport peuvent contenir jusqu'à 1,0 % assurent un nettoyage et une désoxydation améliorés pour le soudage sur des surfaces contaminées. Lorsque ces métaux d'apport sont utilisés pour le soudage de surfaces propres, la résistance du métal soudé résultant sera nettement augmentée. La diminution de ductilité qui en résulte pourrait présenter des problèmes de fissuration dans certaines situations.
- **Soufre :** Il s'agit d'une impureté indésirable dans l'acier plutôt que d'un élément d'alliage. Des efforts particuliers sont déployés pour éliminer ou minimiser le soufre lors de la fabrication de l'acier. En quantités supérieures à 0,05 %, il a tendance à provoquer une fragilité et à réduire la soudabilité. Les ajouts de soufre en quantités de 0,1 % à 0,3 % auront tendance à améliorer l'usinabilité de l'acier mais à nuire à la soudabilité. Ces types d'acier peuvent être appelés usinage libre.
- **Phosphore :** Le phosphore est également considéré comme un élément indésirable impureté dans l'acier. On le trouve normalement en quantités allant jusqu'à 0,04 % dans la plupart des aciers au carbone. Dans les aciers trempés, il a tendance à provoquer une fragilisation. Dans les aciers faiblement alliés et à haute résistance, le phosphore peut être ajouté en quantités allant jusqu'à 0,10 % pour améliorer à la fois la force et la résistance à la corrosion, bien qu'il ne soit généralement pas ajouté pour cette raison dans les aciers au carbone.

- **Chrome** : Le chrome est un puissant élément d'alliage de l'acier. Il est ajouté pour deux raisons principales : premièrement, il augmente considérablement la trempabilité de l'acier ; Deuxièmement, il améliore considérablement la résistance à la corrosion du fer et de l'acier dans des environnements oxydants. Sa présence dans certains aciers pourrait provoquer une dureté excessive et des fissures dans et à proximité de la soudure. Les aciers inoxydables contiennent du chrome en quantité supérieure à 12 %.
- **Molybdène** : Cet élément est un puissant formateur de carbure et est généralement présent dans les aciers alliés en quantités inférieures à 1,0 %. Il est ajouté pour augmenter la trempabilité et augmenter la résistance à la température.
- **Nickel** : Le nickel est ajouté aux aciers pour augmenter leur trempabilité. Il fonctionne bien dans cette fonction car il améliore souvent la ténacité et la ductilité de l'acier, même avec une résistance et une dureté accrues. Le nickel est fréquemment utilisé pour améliorer la ténacité de l'acier à basse température.
- **Vanadium** : L'ajout de vanadium entraînera une augmentation de la trempabilité de l'acier. Il est très efficace dans ce rôle, c'est pourquoi il est généralement ajouté en quantités infimes. En quantités supérieures à 0,05%, il peut y avoir une tendance à l'affaiblissement de l'acier lors des traitements de relaxation des contraintes thermiques.
- **Niobium** : comme le vanadium, est généralement considéré comme augmentant la trempabilité de l'acier. Cependant, En raison de sa forte affinité pour le carbone, il peut se combiner avec le carbone dans le l'acier pour entraîner une diminution globale de la trempabilité.

## ➤ Microstructure

Les matériaux métalliques prennent la forme d'une structure cristalline à l'état solide (à l'exception des métaux amorphes qui se sont formés dans des conditions de refroidissement radical, contrairement à celles qui se produisent lors d'un traitement normal).

La structure cristalline et les éléments d'alliage ajoutés au fer pur confèrent à l'acier au carbone la capacité de posséder un large éventail de propriétés, ce qui en fait l'un des matériaux les plus utiles dans l'industrie actuelle. La structure cristalline de l'acier au carbone peut inclure des formes cubiques centrées (ferrite), cubiques à faces centrées (austénite) ou tétraogales centrées (martensite)(Figure I. 1).

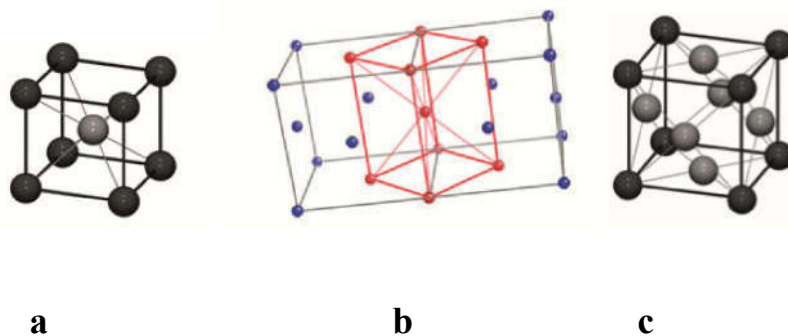


Figure I. 1. a) Cubiques centrées (ferrite), b) tétraogales centrées (martensite), c) cubiques à faces centrées (austénite)[31].

### I.1.2. Types d'acier au carbone

L'acier au carbone peut être classé en différentes catégories en fonction de sa composition chimique et de ses propriétés mécaniques. C'est le matériau le plus utilisé dans un large éventail d'applications. Il contient généralement moins de 2% de carbone et peut être classé en :

- **Acier à faible teneur en carbone** : également connu sous le nom d'acier doux, l'acier à faible teneur en carbone contient une quantité relativement faible de carbone (généralement jusqu'à 0,3 %) et se caractérise par sa malléabilité et sa facilité de

formage. Il est couramment utilisé dans les applications structurelles, les composants automobiles et les machines[32,33].

- **Acier au carbone moyen** : Avec une teneur en carbone allant de 0,3 % à 0,6 %, l'acier au carbone moyen offre une résistance et une dureté plus élevées que l'acier à faible teneur en carbone. Ce type d'acier au carbone est souvent utilisé dans le forgeage, les essieux, les engrenages et d'autres composants nécessitant une résistance à l'usure accrue[34].
- **Acier à haute teneur en carbone** : L'acier à haute teneur en carbone contient une teneur en carbone plus élevée (allant de 0,6 à 0,99%) et est réputé pour sa dureté exceptionnelle et sa capacité à maintenir un bord tranchant. Il est couramment utilisé dans la production d'outils de coupe, de couteaux, de ressorts et de fils[35].
- **Acier à très haute teneur en carbone** est un type d'acier qui contient un pourcentage élevé de carbone, généralement compris entre 1,0 et 2,0 %. Cette teneur en carbone dépasse de manière significative la quantité trouvée dans d'autres types d'aciers au carbone, ce qui rend l'acier à très haute teneur en carbone exceptionnellement dur et résistant. L'augmentation de la teneur en carbone permet la formation d'un plus grand nombre de carbures dans la matrice d'acier, ce qui contribue à sa dureté[36].

### **I.1.3. Propriétés de l'acier au carbone**

- **Résistance** : L'acier au carbone présente une résistance élevée à la traction, ce qui le rend adapté aux applications structurelles où la capacité portante est essentielle.
- **Durabilité** : En raison de sa nature robuste, l'acier au carbone offre une excellente durabilité et peut résister à un usage intensif sans déformation ni défaillance.
- **Usinabilité** : En fonction de la teneur en carbone, certaines qualités d'acier au carbone sont facilement usinables, permettant des processus de fabrication efficaces.

- **Soudabilité** : De nombreux types d'acier au carbone peuvent être soudés à l'aide de diverses techniques, offrant ainsi une polyvalence dans la fabrication et la construction.

#### **I.1.4. Applications de l'acier au carbone**

- **Construction** : L'acier au carbone est largement utilisé dans l'industrie de la construction pour les poutres structurelles, les colonnes et les barres de renfort en raison de sa résistance et de sa fiabilité.
- **Fabrication** : Il sert de matériau principal pour la fabrication de machines, de composants d'équipement et de pièces automobiles.
- **Infrastructure** : les tuyaux en acier au carbone sont largement utilisés dans les systèmes de distribution d'eau, les oléoducs et gazoducs et les réseaux d'égouts en raison de leur durabilité et de leur résistance à la corrosion.

#### **I.1.5. Avantages de l'acier au carbone**

- **Rentable** : l'acier au carbone est relativement peu coûteux par rapport aux autres aciers alliés, ce qui en fait un choix économique pour diverses applications.
- **Polyvalence** : Sa gamme diversifiée de qualités permet des propriétés sur mesure pour répondre aux exigences spécifiques de différentes industries.
- **Disponibilité** : L'acier au carbone est facilement disponible sous diverses formes telles que des tôles, des barres et des formes structurelles, garantissant un accès facile pour les fabricants.

#### **I.1.6. Corrosion de l'acier au carbone**

La corrosion de l'acier au carbone est un processus naturel qui se produit lorsque l'acier entre en contact avec des éléments tels que l'oxygène et l'humidité. Lorsque ces éléments réagissent avec le fer contenu dans l'acier, ils forment de l'oxyde de fer, communément

appelé rouille (Figure I. 2). La rouille affaiblit progressivement la structure de l'acier, ce qui peut entraîner des dommages importants. Plusieurs facteurs influent sur la vitesse et l'étendue de la corrosion de l'acier au carbone, notamment le niveau d'humidité, la température, la composition chimique de l'environnement et la présence de contaminants[37].

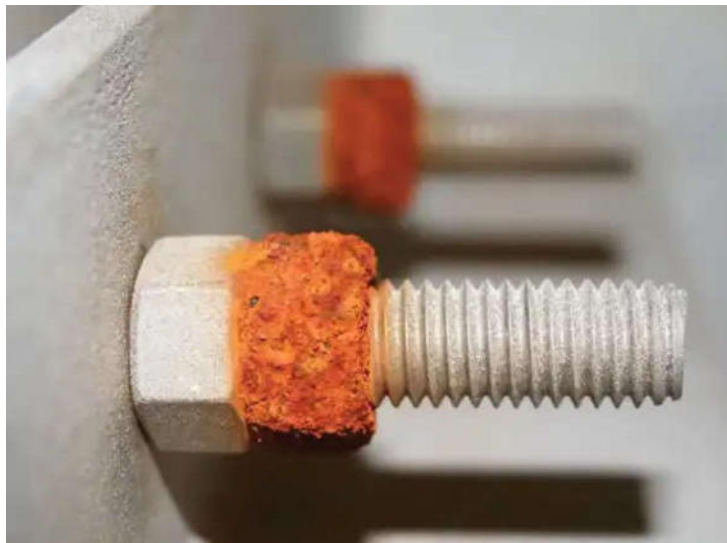


**Figure I. 2. Corrosion des tuyaux[38].**

Il existe plusieurs types de corrosion qui peuvent affecter l'acier au carbone, notamment la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, la corrosion galvanique et la corrosion sous contrainte[39]. Chacun de ces types de corrosion présente des caractéristiques spécifiques et peut être influencé par des facteurs tels que le pH du milieu environnant, la température et la composition chimique.

Par exemple, dans l'acide chlorhydrique, la corrosion de l'acier au carbone est un processus électrochimique complexe qui peut conduire à la dégradation des structures et équipements. Comprendre les mécanismes et les facteurs influençant cette corrosion est crucial pour concevoir des matériaux résistants à la corrosion et des mesures de protection.

Lorsque l'acier au carbone entre en contact avec l'acide chlorhydrique, plusieurs réactions chimiques se produisent, conduisant à la formation de chlorure de fer et d'hydrogène gazeux. La dissolution du fer dans la solution acide entraîne la formation d'ions ferreux, lesquels réagissent ensuite avec les ions chlorure pour former divers composés de chlorure de fer [40]. Ces réactions peuvent conduire à une détérioration de la surface de l'acier, provoquant un affaiblissement et une défaillance structurelle(Figure I. 3).



**Figure I. 3. Corrosion dans les fixations en acier au carbone revêtu[41].**

La vitesse et l'étendue de la corrosion dépendent de divers facteurs tels que la concentration et la température de l'acide chlorhydrique, la présence d'impuretés, l'état de surface de l'acier et le temps d'exposition. De plus, des revêtements protecteurs et des inhibiteurs peuvent être utilisés pour atténuer la corrosion de l'acier au carbone dans des environnements d'acide chlorhydrique.

Comprendre les principes fondamentaux qui sous-tendent ce type de corrosion est essentiel pour développer des stratégies efficaces visant à prévenir ou minimiser son impact sur les infrastructures et équipements industriels.

## **I.2. Phénomène de la corrosion**

### **I.2.1. Définition**

La corrosion a été définie de plusieurs façons en raison de la diversité des milieux rencontrés. La norme ISO 8044 fournit des lignes directrices pour l'évaluation de la corrosion des métaux et alliages. Elle décrit les principaux types de corrosion, les facteurs influençant la corrosion, les méthodes d'essai pour évaluer la résistance à la corrosion, ainsi que les termes et définitions associés à ce domaine. Elle définit la corrosion comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement. Cette réaction, généralement de nature électrochimique, entraîne une modification des propriétés physiques et chimiques du métal qui peut souvent conduire à sa fragilisation[42]. D'après cette définition, la corrosion peut se produire de différentes manières, telles que la corrosion électrochimique, la corrosion par piqûres, la corrosion par frottement, etc. Elle peut causer des dommages importants aux structures métalliques, aux équipements et aux infrastructures, les rendant inemployables pour toute application attendue. En générale, sous l'action de l'eau, de l'oxygène, de radiations solaires, de variations de température et d'agents polluants, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où les métaux et alliages ont tendance à revenir à leurs états d'origine naturelle dont la composition est proche de celle des minéraux d'origine[43].

### **I.2.2. Aspect économique**

Les organisations internationales s'occupent exclusivement de ce phénomène de corrosion qui représente une part économique importante, coûtant environ 3 % du PIB mondial[44] ; Au Maroc, le coût représente environ 5% du PIB national[45]. Tandis qu'aux USA, l'Association nationale des ingénieurs de corrosion (NACE) estime son coût à 3.1% du PIB[46]. Qui compte les coûts directs associés au remplacement des matériaux et équipements corrodés dans tous les secteurs de l'économie aux USA en 2002, sans prendre en

considération les pertes indirectes générées par la réparation et les pertes de production correspondent à l'arrêt des installations (Figure I. 4).

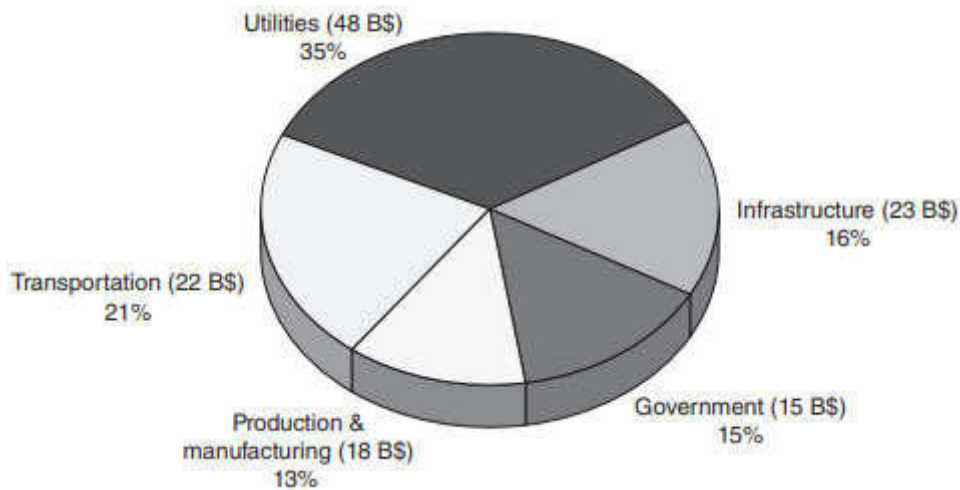


Figure I. 4 Répartition des coûts de corrosion selon les secteurs industriels[47].

### I.2.3. Aspect social et environnemental

D'autres aspects sociaux peuvent ajouter qui rendent le coût de la corrosion plus élevé, nous situons ici, la sécurité, par exemple, une défaillance soudaine peut provoquer un incendie, une explosion, un dégagement de produit toxique et effondrement de la construction. Autre part, la santé, par exemple, la pollution due à la fuite de produit de la corrosion équipement ou dû à un produit de corrosion lui-même. Cependant, l'extraction et l'utilisation intensives des métaux ont entraîné un déclin des gisements économiquement accessibles. En conséquence, la corrosion contribue à l'épuisement des combustibles fossiles en raison de leur utilisation généralisée pour la production de métaux et d'alliages[48].

Globalement, pour l'acier, le métal le plus consommé, principaux pays producteurs sont la Chine, Inde, Corée de production totale en tonnes 1 800 000 000 avec part de la production 94,77 % dans sa famille. Autrement dit, la chaîne mondiale de production du fer et de l'acier est en effet l'un des principaux contributeurs aux impacts du changement climatique,

représentant environ un quart de la demande mondiale d'énergie dans le secteur industriel. L'important volume de production de l'industrie et ses besoins énergétiques élevés contribuent de manière significative à son empreinte environnementale[49].

#### I.2.4. Nature de la corrosion

La corrosion de l'acier est principalement due à l'oxydation du fer (II) en fer (III), qui est facilitée par la présence d'oxygène et d'humidité. Ce processus peut conduire à la formation de rouille qui est un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de Fe(II) et Fe(III)[50]. Une couche "épaisse" composée d'oxydes plus ou moins hydratés et non totalement imperméables recouvre le métal en présence d'oxygène et d'eau. La plupart de ces produits de corrosion résultent du phénomène de corrosion électrochimique, qui se produit lorsque des piles se forment en raison de l'hétérogénéité à la surface de l'acier, créant ainsi des zones anodiques et des zones cathodiques (Figure I. 5).

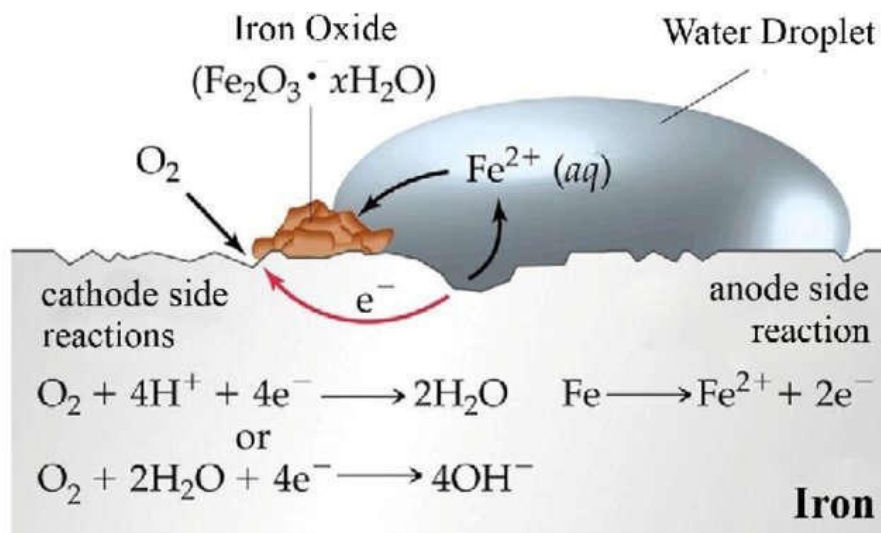


Figure I. 5 Représentation schématisée de la corrosion (fer + gouttelettes d'eau) et des réactions associées côté anodique et côté cathodique[51].

### I.2.5. Corrosion en milieu liquide aqueux

Selon la nature et l'état physique du milieu corrosif, on peut distinguer trois principaux processus de corrosion, la corrosion sèche, la corrosion en milieu liquide non aqueux, la corrosion en milieu humide, ou la corrosion aqueuse, et nous détaillerons ce dernier type.

Le processus de corrosion aqueuse se produit lorsque le milieu est constitué de solutions aqueuses comme la corrosion de l'acier par l'acide chlorhydrique. C'est un phénomène complexe qui dépend de facteurs métallurgiques, chimiques, physiques et électrochimiques, ainsi que de l'absence ou de la présence d'impuretés telles que le chlorure qui auront souvent une grande influence sur l'accélération de ce processus de corrosion (Figure I. 6).

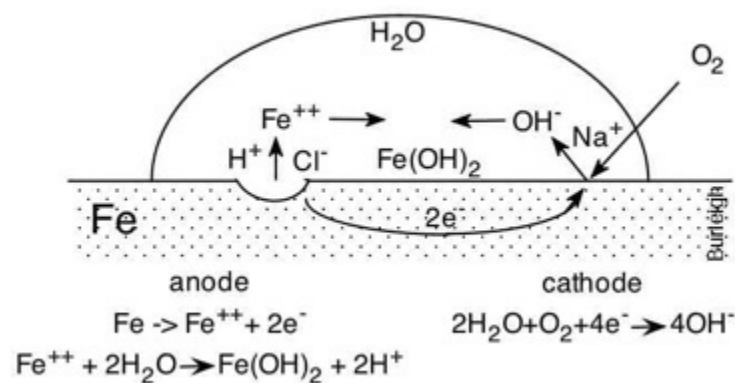


Figure I. 6 Phénomène de Corrosion (acier + goutte d'eau + d'ions chlorure)[52].

### I.2.6. Modes de corrosion

Dans différents milieux, les processus de corrosion consistent en des réactions hétérogènes qui se produisent à la surface des métaux ou des alliages selon trois modes d'agressivité différents qui caractérisent les types de corrosion.

- **Corrosion chimique** se produit souvent à haute température et se fait sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant. À haute température, les réactions peuvent être accélérées, entraînant une détérioration plus rapide du métal. Contrairement à la corrosion

électrochimique, qui implique un échange d'électrons entre le métal et l'oxydant, la corrosion chimique se produit sans ce transfert d'électrons.

- **Biocorrosion**, également connue sous le nom de corrosion sous influence microbiologique (MIC), est un type de corrosion qui se produit en présence de micro-organismes tels que des bactéries, des champignons ou des algues. Ces micro-organismes accélèrent le processus de corrosion en produisant divers composés susceptibles d'endommager les métaux et autres matériaux(Figure I. 7).

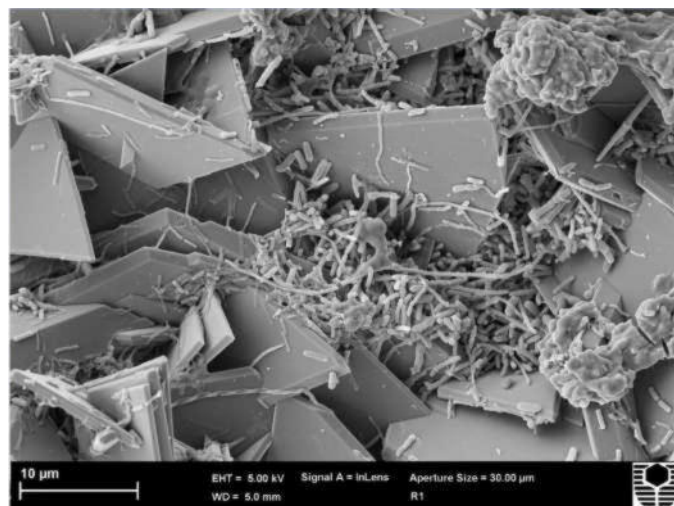


Figure I. 7 Image MEB de cellules microbiennes à la surface d'un métal corrodé[53].

- **Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique**, telles que frottements, érosions, abrasions, vibrations, etc., est un phénomène complexe qui peut conduire à une détérioration accélérée des matériaux. Lorsque les contraintes mécaniques sont combinées à des environnements corrosifs, le processus de corrosion peut être considérablement amplifié. La friction et l'abrasion peuvent éliminer les couches protectrices de la surface, exposant ainsi le matériau à la corrosion (Figure I. 8).

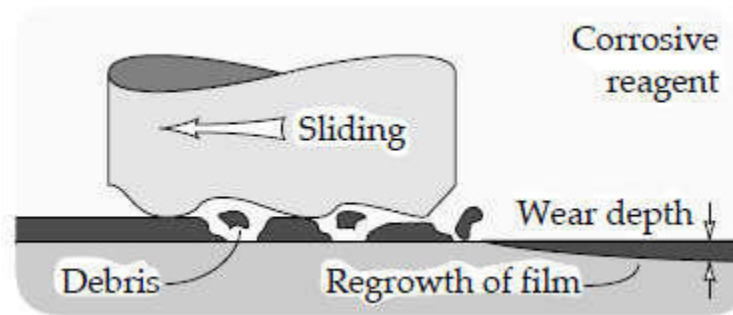


Figure I. 8 Destruction du film par contact mécanique[54].

- **Corrosion électrochimique** se produit sous l'influence d'une réaction électrochimique (réaction redox). Cette réaction s'accompagne de la formation de pôles cathodiques et anodiques qui forment des cellules électrochimiques dans lesquelles des réactions chimiques de corrosion conduisent à la circulation d'un courant électrique entre ces deux pôles.

Dans ce cas, la réaction d'oxydation anodique du métal de valence  $n$  ( $M^{n+}$ ) se produit selon la demi-équation suivante :



Puis sur la surface cathodique, les «  $ne^{-}$  » sont consommés par un oxydant selon la demi-équation de réduction suivante :



Notons que dans ce mode de corrosion, la réaction cathodique et la réaction anodique se produisent simultanément.

### I.2.7. Formes de corrosion

La corrosion est le processus par lequel un matériau se dégrade en raison de réactions chimiques et électrochimiques avec son environnement. Il existe plusieurs formes de corrosion, chacune ayant des mécanismes et des caractéristiques différents[55,56]. Les principales formes de corrosion sont les suivantes (Figure I. 9) :

- **Corrosion uniforme** : La corrosion uniforme, également connue sous le nom de corrosion généralisée, est la forme de corrosion la plus courante qui se produit lorsque la surface d'un matériau est uniformément attaquée par des substances corrosives telles que l'air, l'eau ou des produits chimiques. Ce type de corrosion se caractérise par une répartition constante et uniforme de la corrosion sur la surface du matériau, entraînant une perte uniforme de masse et d'épaisseur.
- **Corrosion galvanique**: La corrosion galvanique est un type de corrosion qui se produit lorsque deux métaux différents entrent en contact dans un environnement corrosif. Elle est provoquée par la circulation du courant électrique entre les deux métaux, qui crée une cellule électrochimique, entraînant la corrosion du métal le plus réactif. Il s'agit d'un phénomène courant qui peut se produire dans diverses industries, telles que l'aérospatiale, l'automobile et la construction, où différents métaux sont utilisés à proximité les uns des autres.
- **Corrosion par piqûres** : La corrosion par piqûres se produit généralement dans des environnements où l'humidité est présente, tels que les environnements marins ou les zones industrielles exposées à des agents corrosifs. Les métaux tels que l'aluminium, le fer, l'acier inoxydable et certains alliages sont particulièrement sujets à la corrosion par piqûre. Lorsque ces matériaux sont exposés à des conditions favorables à la corrosion, des réactions électrochimiques se produisent, entraînant la formation de petites zones anodiques et cathodiques à la surface du matériau. Cela crée un

déséquilibre électrochimique qui favorise la formation de cavités localisées, conduisant ainsi à une corrosion par piqûre.

- **Corrosion sous contrainte** : La corrosion sous contrainte se produit lorsque la contrainte appliquée sur un matériau atteint un niveau critique qui provoque une rupture dans la couche passive protectrice du matériau. Cette forme de corrosion est souvent associée à des environnements corrosifs tels que les solutions salines ou les acides.
- **Corrosion intergranulaire** : La corrosion intergranulaire se produit lorsque la corrosion se produit le long des limites de grains dans un matériau. Cette forme de corrosion est souvent causée par une exposition prolongée à des températures élevées, ce qui peut provoquer la précipitation de phases intermétalliques dans les limites de grains.

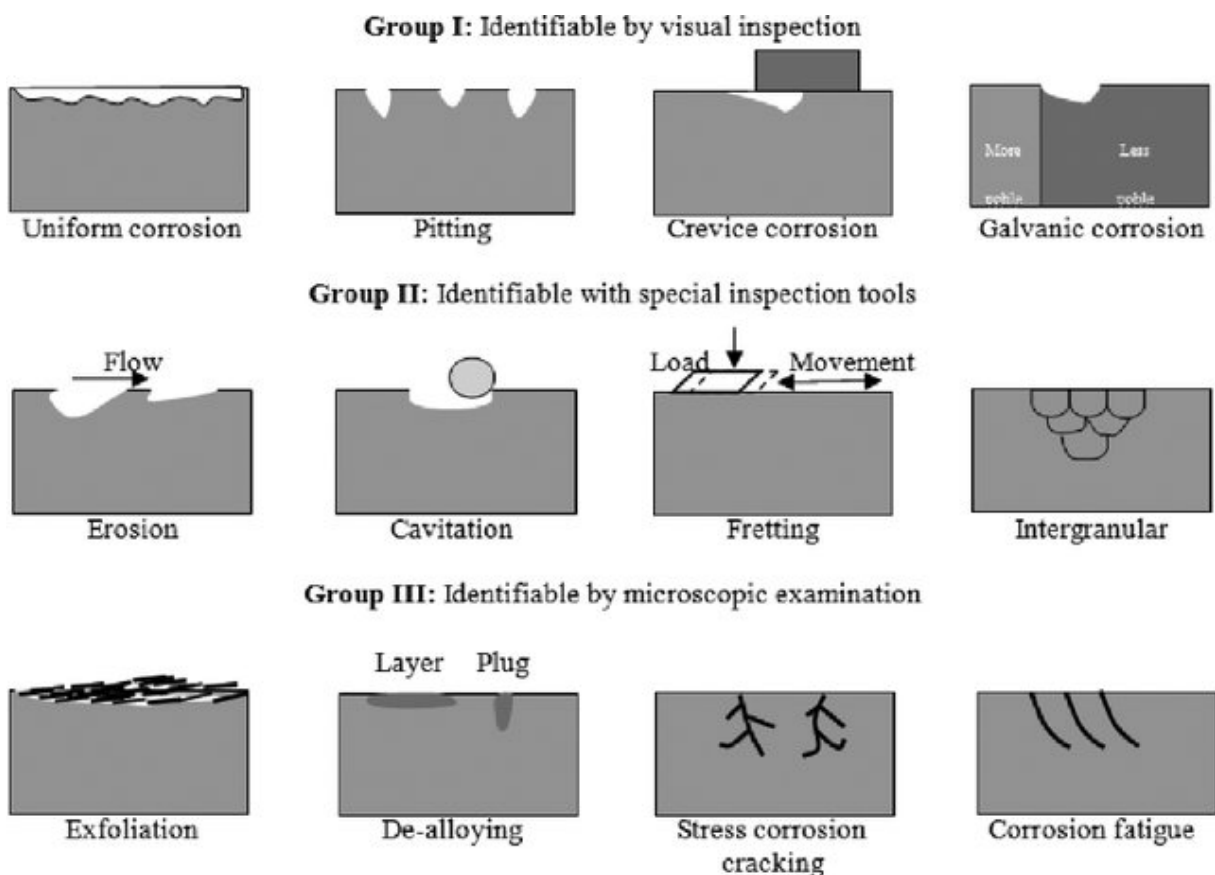


Figure I. 9 Les principales formes de corrosion sont regroupées selon leur facilité de reconnaissance[57].

### I.2.8. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion est un phénomène complexe causé par plusieurs facteurs qui affectent le type de corrosion et l'état de la vitesse de décomposition du matériau. En général, ces facteurs peuvent interagir les uns avec les autres de manière complexe et synergique.

#### - Influence de la concentration du réactif

En milieu aqueux, l'effet de la concentration en ions doit être pris en compte lorsqu'une pièce métallique entre en contact avec celui-ci, notamment parce qu'il ne reflète pas toujours une relation avec la vitesse de corrosion (Figure I. 10). Qu'il suffise de citer ici par exemple la corrosion d'une lame de fer dans une solution d'acide nitrique, ce métal est corrodé dans une solution d'acide nitrique 1N par contre il est passivé dans une solution 12N. De plus, les ions chlorures peuvent aggraver la situation en augmentant la concentration, et plusieurs auteurs ont étudié cet effet sur diverses substances ; En plus de l'effet synergique qui peut réduire le phénomène de corrosion des métaux, Graf a constaté que la combinaison de l'inhibiteur 1,5-diaminonaphtalène et du NaCl 0,1 M est plus efficace pour réduire la corrosion de l'acier dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M [58].

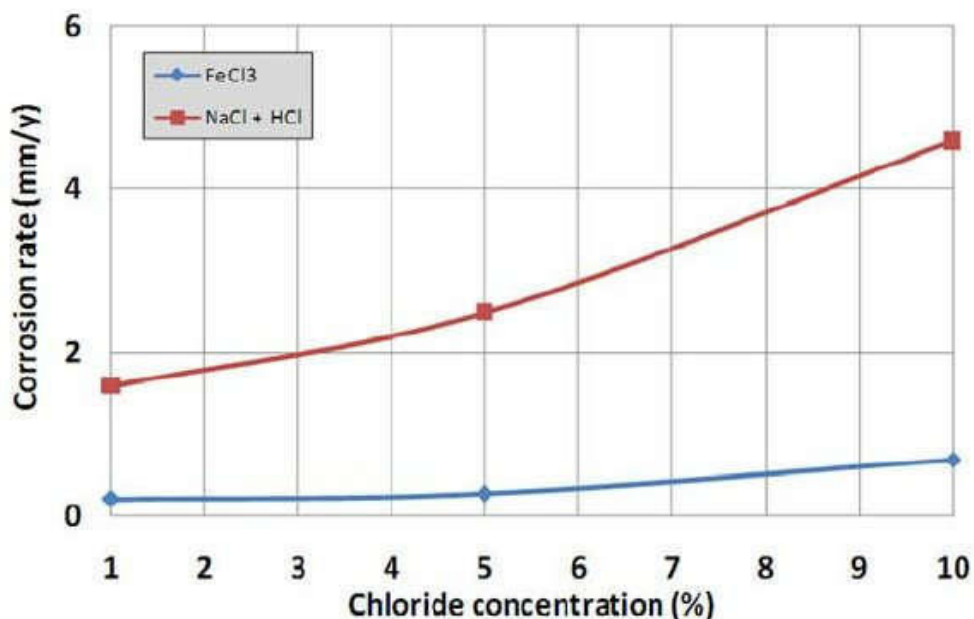


Figure I. 10 Relation entre la concentration en ions chlorures et la vitesse de corrosion[59].

## - Influence de la température

La température est une grandeur physique qui revêt une grande importance dans un système chimique particulier, car elle peut nous renseigner sur la cinétique d'une réaction chimique. Dans la plupart des cas, une modification de ce paramètre entraîne des modifications de la vitesse de la réaction électrochimique (Figure I. 11), telles que la vitesse de corrosion, et d'autre part, elle peut expliquer le mécanisme de la réaction dans une expérience particulière.

En général, la température modifie le taux de corrosion ( $W$ ) de façon exponentielle. Souvent l'évolution est donnée par la loi empirique d'Arrhenius [60]:

$$W = A \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{I-1})$$

ou  $E_a$  est l'énergie d'activation et  $A$  un facteur pré-exponentiel.

De plus, l'étude de l'effet de la température sur l'énergie d'activation du processus de corrosion en l'absence ( $E_a^\circ$ ) et en présence ( $E_a$ ) de l'inhibiteur peut éclaircir le mécanisme d'action de ce dernier sur le métal (chimisorption ou physisorption). Par conséquent, il peut expliquer l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu spécifique. Dans ce cas nous pouvons citer deux situations :

$E_a > E_a^\circ$  : Les inhibiteurs s'adsorbent sur le substrat par des liaisons électrostatique (physisorption). Dans ce cas, le taux d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température.

$E_a < E_a^\circ$  : Les inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons chimiques fortes (chimisorption), dont le taux d'inhibition augmente avec l'élévation de la température.

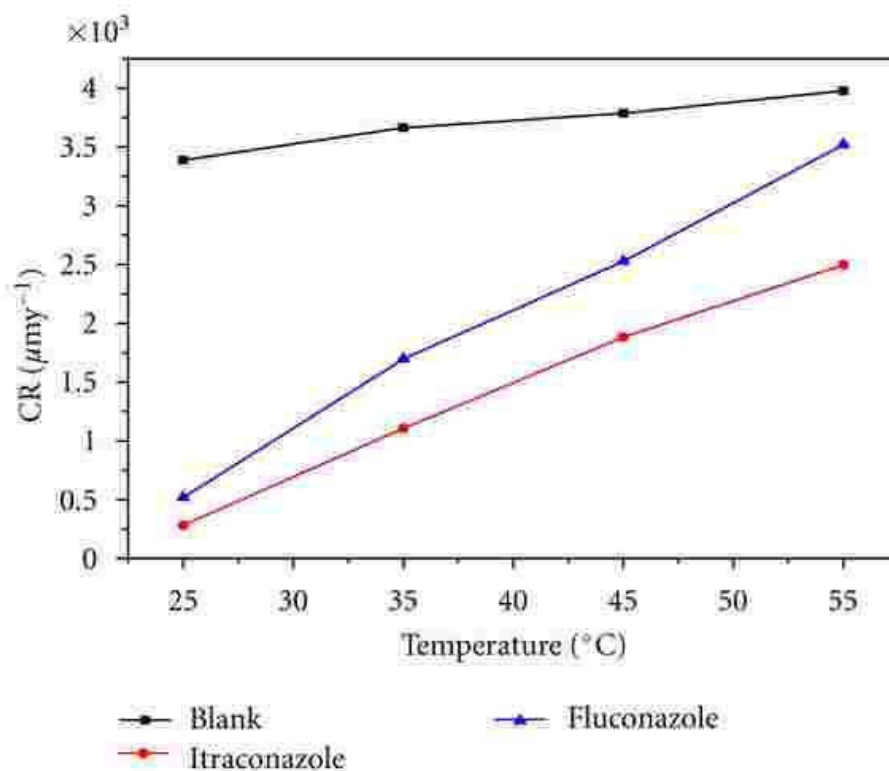


Figure I. 11 Effet des inhibiteurs sur la vitesse de corrosion à différentes températures [61].

### - Influence du pH

La dissolution et la protection du métal dépendent fortement du pH du milieu environnant. La seule façon de comprendre l'effet de ce paramètre est d'apprendre à utiliser le diagramme de Pourbaix tension-pH qui identifie les différentes zones où le métal se corrode, et est susceptible de se passiver ou de se stabiliser par rapport au réactif[62] , il donne également un aperçu des réactions chimiques possibles. Dans le cas de fer, l'influence du pH sur le taux de corrosion du fer en milieu aqueux se représente comme suit : À des valeurs de pH faibles (<4), le fer existe principalement sous forme d'ions  $Fe^{2+}$ . Lorsque le pH augmente,  $Fe_2O_3$  devient plus stable, et à pH 7,  $Fe_3O_4$  est la forme la plus stable. A des valeurs de pH élevées (>9),  $HFeO_2^-$  devient dominant (Figure I. 12).

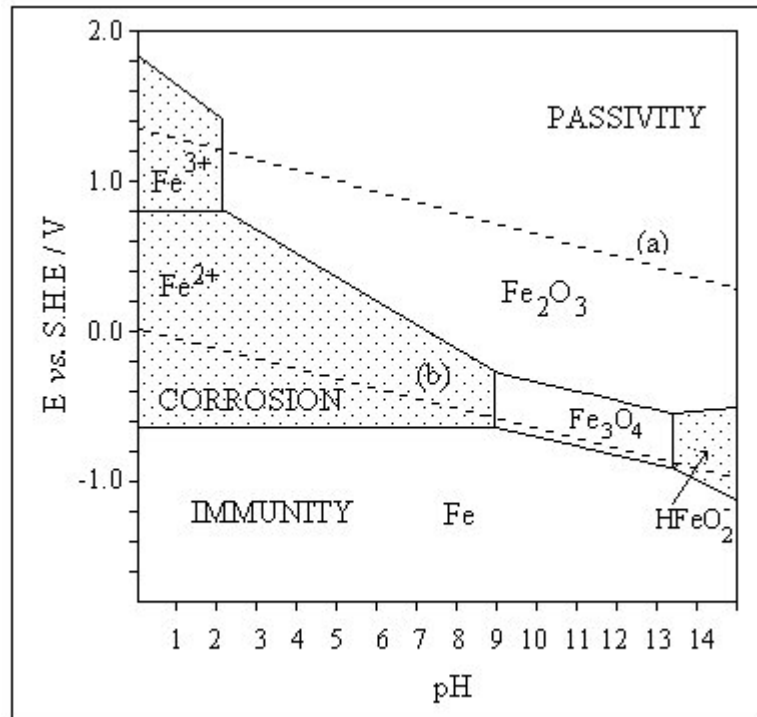


Figure I. 12 Diagramme du potentiel d'équilibre en fonction du pH (Pourbaix) pour le fer dans l'eau à 25 °C.  
 (a) ligne de dégagement d'oxygène, (b) ligne de dégagement d'hydrogène[63].

#### - Influence de l'état de surface

Les propriétés de l'état de surface du métal sont fondamentales dans l'étude du phénomène de corrosion, en particulier lorsque le métal est en contact avec un agent corrosif, plus précisément, il joue un rôle crucial dans les phénomènes physiques et chimiques, tels que l'adsorption, la tension superficielle, la valeur du potentiel de dissolution du métal. Les propriétés élastiques et mécaniques, y compris la présence de rugosité de surface, peuvent également être indiquées, qui a une influence sur les phénomènes de passivité et d'adsorption.

Nous pouvons citer ici quelques caractéristiques de la surface qui interviennent dans le processus de corrosion :

- **Cristallographie:** Effet de la taille et de l'orientation des grains, par exemple, il a été démontré que la susceptibilité de la surface de l'acier inoxydable 316LVM à la

corrosion par piqûre dépend fortement de l'orientation cristallographique des plans parallèles à la surface (Figure I. 13) [64].

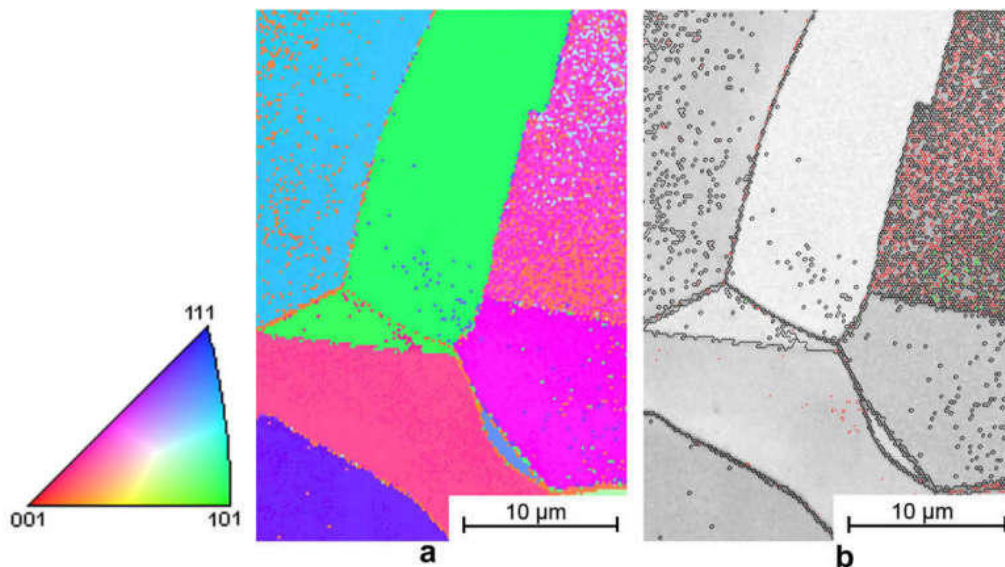


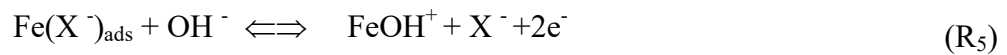
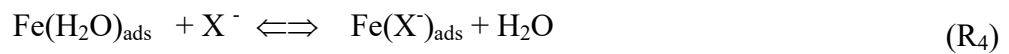
Figure I. 13 Une carte typique de microscopie d'imagerie d'orientation d'une zone à la surface de l'échantillon 316LVM. (a) Orientation cristallographique des grains marqués par la couleur et (b) répartition des micro-piqûres sur les grains représentée en (a) [64].

- **Impuretés chimiques:** La présence d'impuretés chimiques en surface peut améliorer la corrosion du métal, car le métal pur se corrode moins que le métal contenant des impuretés ou des atomes étrangers.
- **Formation d'un film:** De manière générale, la plupart des métaux ont tendance à former spontanément un film naturel en surface, le comportement du métal dans un environnement donné est donc dépendant de la nature et des propriétés physico-chimiques de ce film.
- **Microgéométrie de la surface:** effet du profil micro-géométrique sur la corrosion s'explique par la présence de pics, d'irrégularités, de cavités et de zones contaminées.
- **Effet des ions agressifs :**

La vitesse de la corrosion du métal peut être accélérer en présence des ions agressifs (les halogénures,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...) dans le milieu (Figure I. 14). L'effet de ces ions, notamment des

chlorures, sur le mécanisme anodique de dissolution du fer a fait l'objet de nombreuses études dont nous aborderons en détail dans cette section.

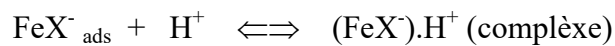
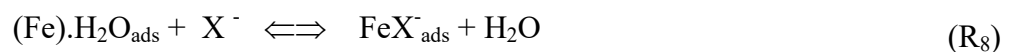
Les ions chlorures sont connus pour favoriser la corrosion acide par une diminution locale significative du pH. En même temps, ils peuvent être facilement adsorbé à la surface des métaux, ce qui peuvent également affecter les intermédiaires adsorbants. Eichkorn et col.[65] ont suggéré le mécanisme suivant:



L'étape limitant :



Dan le cas en présence une forte concentration en proton et en chlorures, McCafferty et Hackerman [66] ont proposé le mécanisme suivant :



L'étape limitante:



En effet, pour interpréter les réactions anodiques de la dissolution de fer, il faut prendre en considération le pH de milieu et la concentration des agents agressifs.

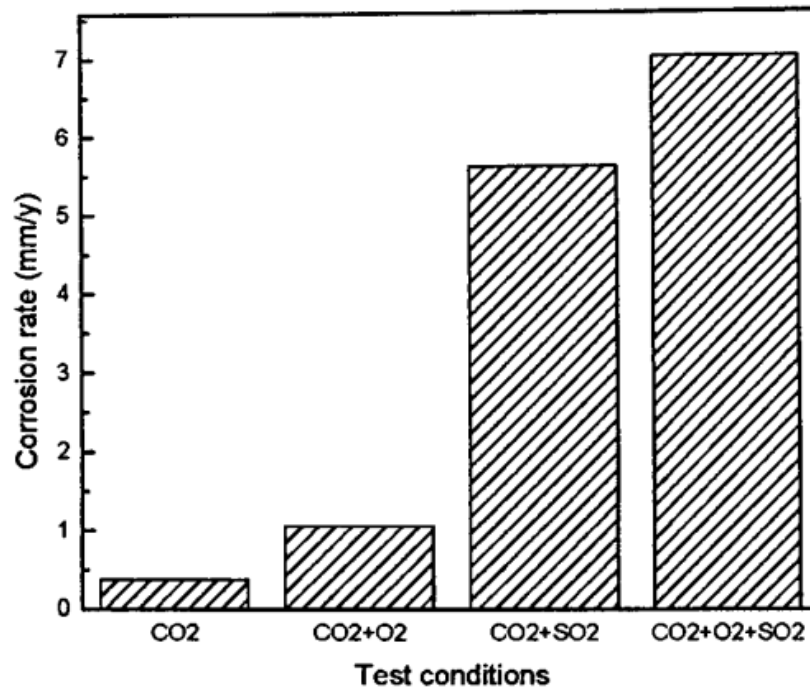


Figure I. 14 Effets de l'oxygène et du dioxyde de soufre sur les vitesses de corrosion de l'acier au carbone en phase CO<sub>2</sub> saturée en eau pendant 24 h[67].

### I.2.9. Approche thermodynamique et cinétique de la corrosion

L'importance de la stabilité thermodynamique du métal et les produits de corrosion peut être expliqué par utilisation les diagrammes E-pH de Pourbaix[63], qui donnent l'état de stabilité d'un système en fonction du pH et le potentiel d'électrode, ce qui correspond aux différentes possibilités thermodynamiques de corrosion, de passivation et d'immunité d'un métal en contact avec l'eau. Ces diagrammes indiquent également les zones de potentiel et de pH correspondant à la solubilité thermodynamique de chaque espèce considérée, métal, oxydes, hydroxydes ou espèces ioniques en solution.

Plus la thermodynamique prévoit la formation de ces composés en vérifiant la négativité de l'enthalpie libre de formation de ces réactions. Ainsi que, le processus de la corrosion implique que la réaction spontanée des métaux ou alliages avec son environnement doit être vérifié la relation entre l'enthalpie libre de formation et Le potentiel électrochimique standard du métal par la relation :

$$\Delta G_f^\circ + nFE^\circ = 0 \quad (\text{E-1})$$

D'autre part, Il existe plusieurs modèles cinétiques pour décrire le processus de corrosion, tels que le modèle de Butler-Volmer. Ce modèle mathématique largement utilisé qui décrit la cinétique des réactions électrochimiques se produisant à la surface des électrodes[68]. Il fournit une description quantitative de la relation courant-tension dans les systèmes électrochimiques et est particulièrement utile pour comprendre et prédire le comportement des processus d'électrodes dans diverses applications, notamment les batteries, les piles à combustible, la corrosion et la galvanoplastie.

Le modèle a été proposé pour la première fois indépendamment par John Alfred Valentine Butler et Ernst Alexander Volmer au début du XXe siècle. Elle repose sur l'hypothèse qu'une réaction électrochimique se déroule en deux étapes élémentaires : l'oxydation des réactifs à l'anode et la réduction des réactifs à la cathode. La vitesse de réaction globale est déterminée par les vitesses de ces deux étapes.

L'équation de Butler-Volmer exprime la densité de courant ( $i$ ) en fonction du surpotentiel ( $\eta$ ), qui est la différence entre le potentiel appliqué ( $E$ ) et le potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ) pour la réaction (Figure I. 15)[68] :

$$j_e = i_0 [\exp((- \alpha n F \eta) / (RT)) - \exp(((1 - \alpha) n F \eta) / (RT))] \quad (\text{E-2})$$

Où  $i_0$  est la densité du courant d'échange,  $\alpha$  est le coefficient de transfert,  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  est la constante des gaz et  $T$  est la température en Kelvin.

La densité du courant d'échange représente la vitesse à laquelle les réactifs sont convertis en produits dans des conditions d'équilibre. Cela dépend de facteurs tels que les concentrations de réactifs, la température et la surface de l'électrode. Le coefficient de transfert décrit la vitesse à laquelle les électrons sont transférés entre l'électrode et les

réactifs pendant la réaction. Il varie de 0 à 1 et dépend de facteurs tels que le mécanisme de réaction et les propriétés de l'électrode.

L'équation peut être utilisée pour analyser divers phénomènes électrochimiques. Par exemple, il peut être utilisé pour déterminer les caractéristiques courant-tension d'une cellule électrochimique dans différentes conditions de fonctionnement. En ajustant les données expérimentales à l'équation, des paramètres tels que la densité de courant d'échange et le coefficient de transfert peuvent être déterminés, fournissant ainsi un aperçu de la cinétique de la réaction.

Le modèle permet également d'analyser les facteurs qui influencent la vitesse de réaction. Par exemple, la modification de la température affecte la vitesse de réaction en modifiant les termes exponentiels de l'équation. De même, les changements dans les concentrations de réactifs ou dans la surface des électrodes peuvent être incorporés au modèle pour prédire leur impact sur la vitesse de réaction.

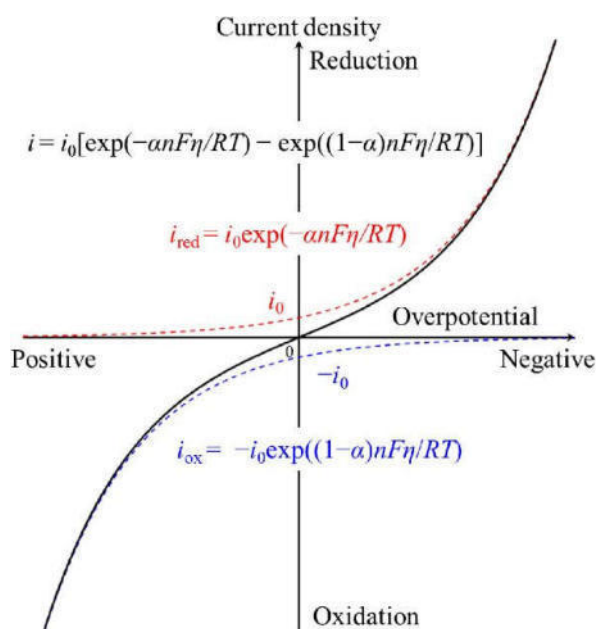


Figure I. 15 Courbes courant-potentiel basées sur l'équation de Butler-Volmer[68].

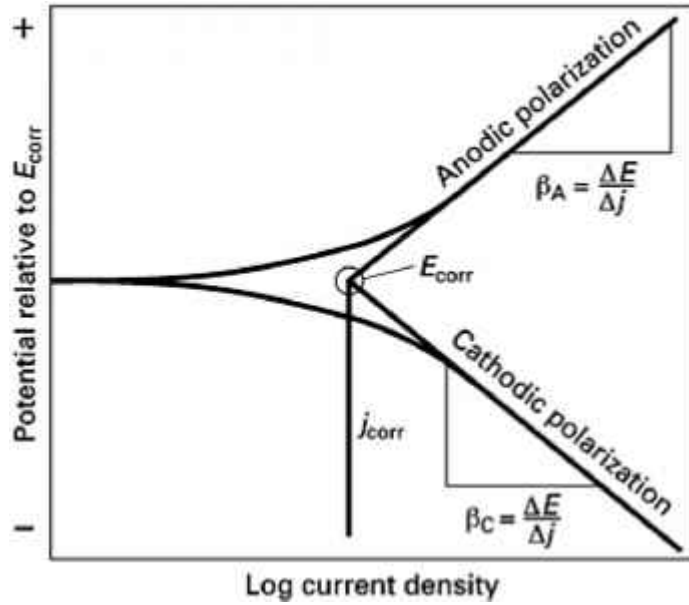


Figure I. 16 Tracé de Tafel pour déterminer la densité du courant de corrosion.  $\beta_A$  et  $\beta_C$ , coefficients Tafel anodiques et cathodiques ;  $j$ , densité de courant appliquée ;  $j_{corr}$ , densité de courant de corrosion  $E$ , potentiel ;  $E_{corr}$ , potentiel de corrosion[69].

Généralement, la corrosion est un processus électrochimique complexe qui implique des réactions chimiques et cinétiques. De ce fait, la cinétique de la corrosion est l'étude de la vitesse à laquelle les réactions électrochimiques se produisent sur une surface métallique exposée à un environnement corrosif. Cette vitesse est influencée par plusieurs facteurs, tels que la composition du métal, la nature de l'environnement corrosif, le pH et la température.

Concernant l'effet de la température sur la vitesse de corrosion, la chaleur standard d'adsorption  $\Delta H_a$  et l'entropie standard ( $\Delta S_a$ ) sont calculées selon l'équation suivante. (6) [70]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (E-3)$$

Où  $i_{corr}$  est la densité du courant de corrosion,  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $h$  est la constante de Planck. En outre, l'équation d'Arrhenius est utilisée pour évaluer l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) de dissolution du métal (équation (7)) [71], dont  $K$  est le facteur de fréquence, tous ces paramètres sont calculés à l'aide de la figure III.9 et 10.

$$i_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (E-4)$$

Ces paramètres peuvent être mesurés expérimentalement à l'aide de techniques telles que la gravimétrie, l'électrochimie et la spectroscopie. Ce qui permet de comprendre les mécanismes de corrosion et développer des stratégies de prévention et de protection contre la corrosion.

### **I.3. Protection et lutte contre la corrosion**

La corrosion est un processus naturel de détérioration des métaux et autres matériaux causé par des réactions chimiques avec l'environnement. La protection et la lutte contre la corrosion sont donc essentielles pour préserver la durée de vie et l'intégrité des structures métalliques, des machines, des équipements et des infrastructures. Il existe plusieurs méthodes de protection et de lutte contre la corrosion, notamment l'utilisation de revêtements protecteurs, la protection cathodique, la passivation, ou encore l'ajout d'inhibiteurs de corrosion, entretien et nettoyage réguliers[72,73].

L'une des méthodes les plus courantes consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion. Ces inhibiteurs agissent comme une barrière entre la surface métallique et l'environnement, empêchant ou ralentissant le processus de corrosion en ajoutant des produits chimiques qui réagissent avec la surface métallique et forment une couche protectrice[74]. Ces inhibiteurs peuvent être ajoutés à des fluides tels que l'eau ou l'huile pour protéger l'équipement et les machines.

#### **I.3.1. Application de revêtements protecteurs**

Pour protéger et lutter contre la corrosion, une méthode couramment utilisée est l'application de revêtements protecteurs sur la surface des matériaux. Les revêtements sont des couches de matériaux appliquées sur la surface d'un matériau agissent comme une barrière physique entre

le matériau et son environnement, empêchant ainsi l'humidité, les produits chimiques corrosifs et d'autres facteurs qui provoquent la corrosion. Il existe plusieurs types de revêtements les plus couramment utilisés sont [75]:

- **Les revêtements organiques** : Ces revêtements sont composés de polymères organiques tels que les peintures, les vernis et les résines (Figure I. 17). Ils offrent une excellente protection contre la corrosion en formant une barrière étanche à l'humidité et aux produits chimiques corrosifs. Les revêtements organiques peuvent être appliqués par pulvérisation, brossage ou trempage, et ils sont souvent utilisés dans des applications telles que la protection des métaux dans l'industrie automobile, l'aérospatiale et la construction.

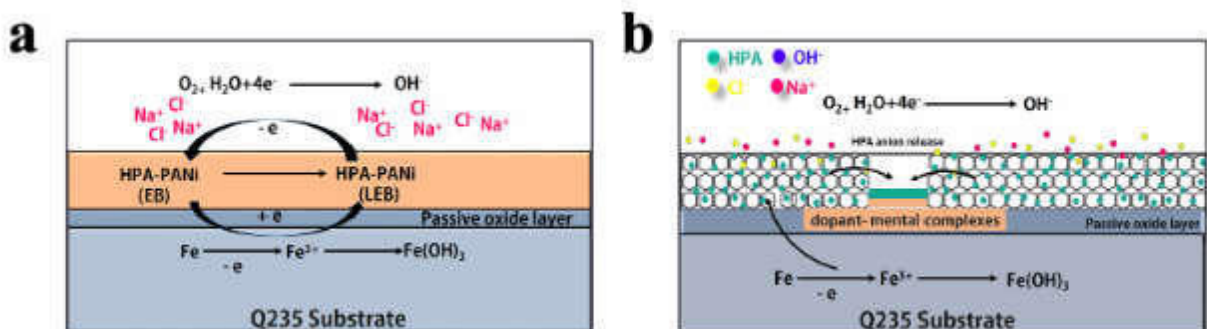


Figure I. 17 Mécanisme de protection du revêtement HPA-PANI/époxy[76].

- **Les revêtements métalliques** : Ces revêtements sont généralement composés de métaux tels que le zinc, l'aluminium ou le chrome (Figure I. 18). Ils agissent comme une couche sacrificielle qui se corrode à la place du matériau de base, protégeant ainsi celui-ci contre la corrosion. Les revêtements métalliques sont souvent utilisés dans des applications où une protection à long terme est nécessaire, telles que les structures en acier exposées à des environnements marins ou industriels agressifs.



courant continu à la surface du métal, ce qui déplace le potentiel de corrosion du métal vers une valeur plus négative, inhibant ainsi le processus de corrosion[79].

Cela conduit à la protection des structures métalliques, ce qui prolonge la durée de vie des structures métalliques, réduit les coûts de maintenance et améliore la sécurité. De plus, c'est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour prévenir ou contrôler la corrosion dans diverses industries telles que le pétrole et le gaz, les réservoirs de stockage, les structures offshore, les coques de navires, les ponts et les services publics souterrains.

Le principe de la protection cathodique réside dans la création d'un circuit électrique de protection qui détourne le flux d'électrons de la surface métallique vers un autre métal plus facilement corrodé ou vers une source d'alimentation externe. Ce processus peut être réalisé par deux méthodes principales : la protection cathodique anodique sacrificielle et la protection cathodique à courant imposé[79].

- **La protection cathodique anodique sacrificielle** consiste à relier un métal plus réactif (anode sacrificielle) à la structure métallique à protéger (cathode) (Figure I. 20). L'anode sacrificielle se corrode de manière sacrificielle à la place du métal protégé, empêchant sa corrosion. Les matériaux couramment utilisés comme anodes sacrificielles comprennent le zinc, l'aluminium et le magnésium[79]. Ces anodes sont stratégiquement placées et remplacées périodiquement au fur et à mesure de leur consommation.

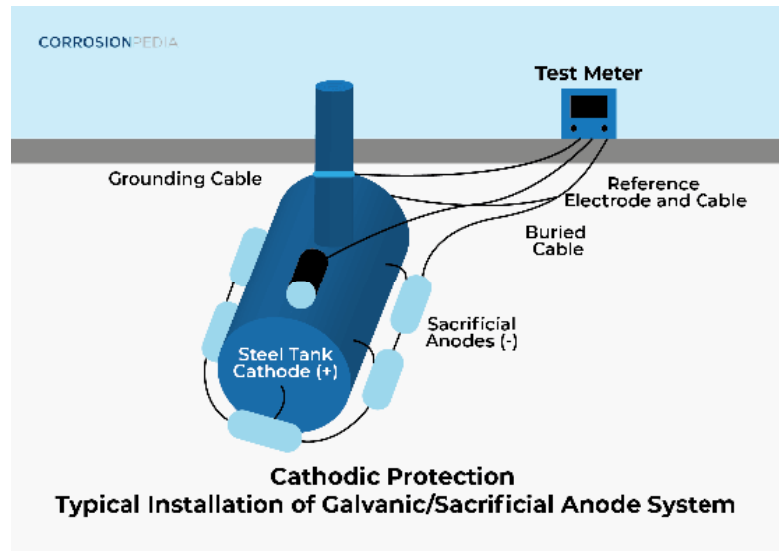


Figure I. 20 Système d'anode sacrificielle[80].

- **La protection cathodique à courant imposé**, quant à elle, utilise une source d'alimentation externe pour fournir le courant électrique nécessaire à la protection (Figure I. 21). Dans ce procédé, des anodes inertes constituées de matériaux tels que le titane recouvert de platine ou le titane recouvert d'oxydes métalliques mixtes sont utilisées[81]. La source d'alimentation externe fournit un courant continu qui neutralise le processus naturel de corrosion en polarisant la structure métallique et en la rendant moins sensible à la corrosion.

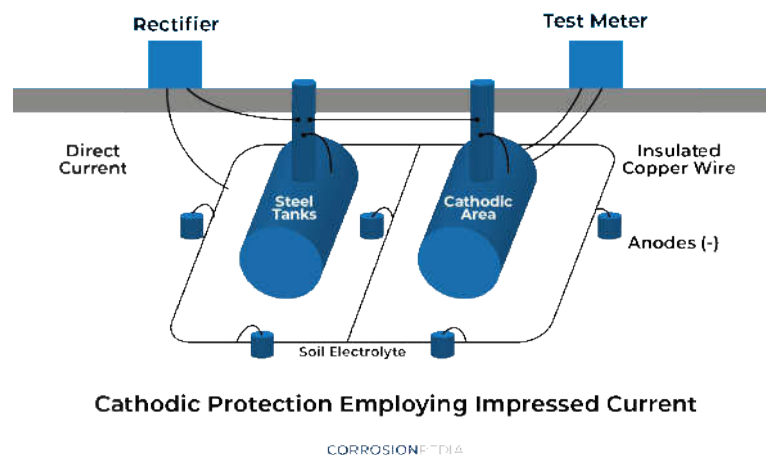


Figure I. 21 Système à courant imposé[80].

Les systèmes de protection cathodique nécessitent une conception et une installation minutieuses pour garantir leur efficacité. Des facteurs tels que le type de structure, la résistivité du sol, l'état du revêtement doivent être pris en compte lors de la phase de conception. La surveillance et la maintenance sont également cruciales pour garantir l'efficacité continue du système.

Des inspections régulières, des mesures de potentiel électrique et le remplacement périodique des anodes sacrificielles ou la maintenance des systèmes à courant imposé sont nécessaires pour maintenir un fonctionnement optimal du système de protection cathodique. De plus, un revêtement approprié de la surface métallique est essentiel pour fournir une barrière supplémentaire contre la corrosion.

### **I.3.3. Protection par inhibition**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques qui sont ajoutées à un milieu pour réduire ou prévenir la corrosion d'un matériau. Ils agissent en formant une couche protectrice sur la surface du matériau, empêchant ainsi les réactions électrochimiques qui conduisent à la corrosion. Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie pour protéger les équipements et les structures métalliques contre la corrosion[74].

Il existe plusieurs types d'inhibiteurs de corrosion, notamment les inhibiteurs de corrosion organiques et inorganiques. Les inhibiteurs organiques sont généralement des composés organiques contenant des groupes fonctionnels tels que les amines, les amides et les imidazolines[82]. Les inhibiteurs inorganiques, quant à eux, sont des sels métalliques tels que les nitrates et les phosphates[83]. Ils peuvent être utilisés dans une variété d'applications industrielles, notamment dans l'industrie pétrolière et gazière, l'industrie chimique, l'industrie alimentaire, ainsi que dans la production d'énergie[84].

Son utilisation peut avoir des avantages significatifs en termes de coûts et de durée de vie des équipements. En effet, la corrosion peut causer des dommages importants aux équipements et aux structures métalliques, entraînant ainsi des coûts élevés pour leur réparation ou leur remplacement. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion peut aider à prolonger la durée de vie des équipements et à réduire les coûts de maintenance.

### I.3.3.1. Inhibiteur de corrosion en milieu acide

Un inhibiteur de corrosion en milieu acide est une substance chimique qui est ajoutée à un milieu acide pour réduire la corrosion des métaux. Les acides sont des liquides très corrosifs qui peuvent endommager les métaux en les oxydant. Cependant, l'ajout d'un inhibiteur de corrosion peut réduire ou même empêcher la corrosion en formant une couche protectrice sur la surface du métal (Figure I. 22). Ils peuvent être utilisés dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie pétrolière et gazière, l'industrie chimique, l'industrie alimentaire, ainsi que dans les systèmes de refroidissement et de chauffage.

Ils sont souvent utilisés dans les applications industrielles car ils sont efficaces et peu coûteux. Ils peuvent également être classés en fonction de leur mode d'action. Certains inhibiteurs fonctionnent en formant une couche protectrice sur la surface du métal, tandis que d'autres fonctionnent en neutralisant les ions qui causent la corrosion.

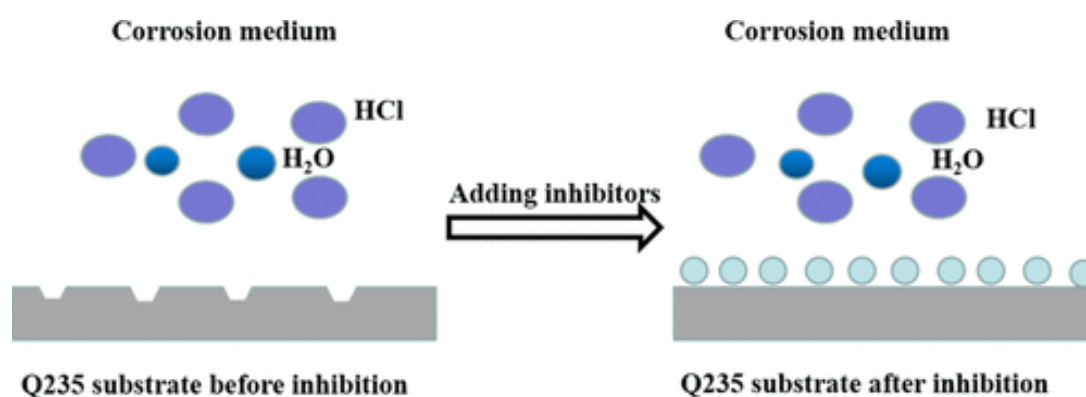


Figure I. 22 Inhibiteur de corrosion en milieu acide[85].

De plus, de nombreux scientifiques se sont intéressés à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans des environnements acides et à leur impact sur le mécanisme de protection et à l'effet qui en résulte sur l'efficacité. Dans un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, le Quinolin-8-ol prévient les dommages à l'acier C40E, qui se comporte comme un inhibiteur de corrosion adéquat avec une efficacité d'inhibition supérieure à 90 % [22]. La 8-hydroxyquinoléine a été examinée dans un milieu HCl 1 M pour empêcher la corrosion de l'acier C22E. La performance s'est avérée inférieure à 90 % et variait d'environ 4 % [23]; Comme nous avons observé que l'efficacité de l'inhibition est compliquée, elle dépend de la nature du milieu acide étudié.

La solubilité des inhibiteurs est un autre facteur crucial à prendre en compte. Elle peut varier dans des environnements acides. Certains inhibiteurs peuvent devenir plus solubles, facilitant ainsi leur disponibilité pour réagir avec la surface métallique, tandis que d'autres peuvent précipiter hors de la solution, réduisant ainsi leur efficacité. Cependant, certains inhibiteurs peuvent également subir des réactions chimiques ou une dégradation dans des conditions acides, entraînant une efficacité réduite.

De plus, le comportement d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique peut être influencé par l'acidité du milieu acide, impactant leur capacité à former une barrière protectrice contre la corrosion. Il est important de noter que le comportement spécifique des inhibiteurs en milieu acide dépend fortement de leur nature chimique, ainsi que de la composition et des caractéristiques du métal à protéger. Par conséquent, une compréhension approfondie des propriétés de l'inhibiteur et de son interaction avec les environnements acides est cruciale pour un contrôle efficace de la corrosion.

### **I.3.3.2. Inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques de corrosion sont des substances chimiques qui sont ajoutées à un liquide pour réduire la corrosion des métaux. Ils fonctionnent en formant une couche protectrice sur la surface du métal (Figure I. 23), empêchant ainsi les réactions électrochimiques qui conduisent à la corrosion[82]. Cette couche peut être adsorbée sur la surface métallique, formant une barrière physique entre le métal et l'environnement corrosif, ou elle peut modifier les propriétés électrochimiques de la surface métallique pour empêcher les réactions de corrosion.

Par exemple, les inhibiteurs organiques sont largement utilisés, et les propriétés de ce type sont la présence d'une vaste famille d'entre eux selon leur fonction chimique. Divers dérivés du triazole ont été examinés en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans différents environnements. Les résultats ont démontré que le mécanisme d'adsorption implique principalement la physisorption et la chimisorption [9–12]. Dans une autre étude, un composé organique synthétisé comportant une structure imidazole-pyrimidine a été testé dans une solution d'acide chlorhydrique. Les résultats théoriques ont indiqué qu'il peut s'adsorber sur la surface métallique active via des atomes d'oxygène et d'azote, notamment des électrons  $\pi$  [13]. Ceci confirme l'importance du type d'hétéroatomes et de la nature des liaisons chimiques dans le processus d'adsorption [14–16]. Ces caractéristiques améliorent le processus par lequel l'acier retient les particules d'inhibiteur sous forme d'un film mince, créant ainsi une barrière qui prolonge la durée de vie du métal.

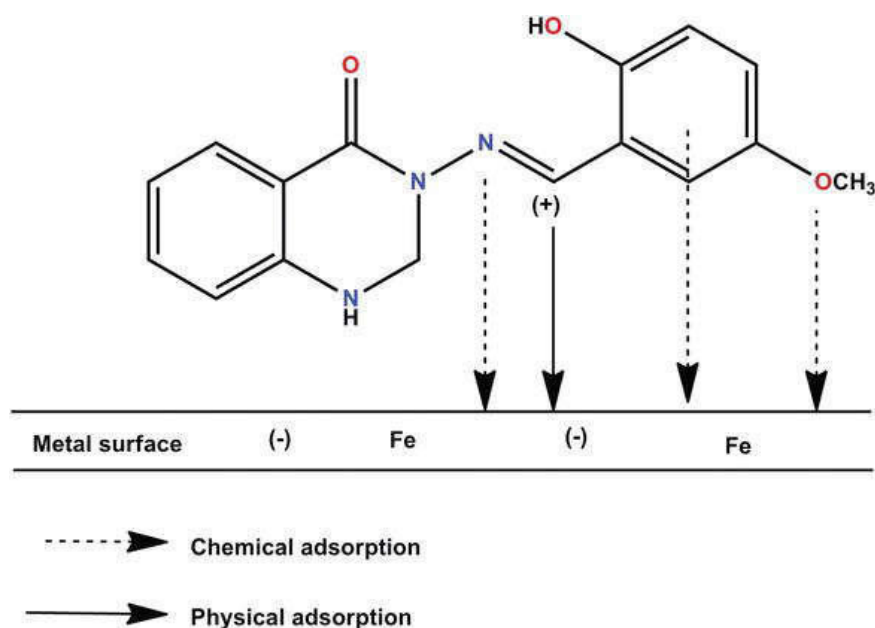


Figure I. 23 Diagramme schématisant le mécanisme d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface en acier doux [86].

Pour cela, Ils sont largement utilisés dans l'industrie pour protéger les pipelines, les réservoirs de stockage et les équipements contre la corrosion. Il existe plusieurs types, notamment les amines, les acides, les polyphénols, les azoles et les imidazolines. Chaque type d'inhibiteur a ses propres avantages et inconvénients en termes d'efficacité, de coût et de compatibilité avec d'autres produits chimiques[87].

L'utilisation de ces inhibiteurs présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de protection contre la corrosion telles que le revêtement ou l'anode sacrificielle. Ils peuvent être facilement ajoutés aux liquides ou aux gaz existants sans nécessiter de modifications importantes des équipements. De plus, ils peuvent être utilisés pour protéger les surfaces métalliques difficiles à atteindre ou à revêtir.

Cependant, l'utilisation d'inhibiteurs organiques de corrosion présente également des inconvénients potentiels. Certains inhibiteurs peuvent être toxiques pour les humains ou l'environnement, et leur utilisation doit donc être réglementée. De plus, certains inhibiteurs

peuvent réagir avec d'autres produits chimiques présents dans le liquide, ce qui peut réduire leur efficacité.

### I.3.3.3. Mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion organiques sont des composés chimiques qui, lorsqu'ils sont ajoutés à un milieu corrosif, réduisent la vitesse de corrosion des métaux. Leur mécanisme d'action peut être divisé en deux catégories principales: les inhibiteurs anodiques et cathodiques[88].

Les inhibiteurs anodiques fonctionnent en se liant aux sites actifs sur la surface du métal, empêchant ainsi l'oxydation et la formation de produits de corrosion (Figure I. 24)[89]. Les inhibiteurs cathodiques, quant à eux, bloquent les sites cathodiques qui empêchent les réactions de dégagement d'hydrogène, ce qui réduit la réactivité du métal et évite ainsi la corrosion (Figure I. 25) [90]. Il existe également des inhibiteurs mixtes qui combinent les mécanismes d'action anodiques et cathodiques pour offrir une protection contre la corrosion plus complète[89,90].

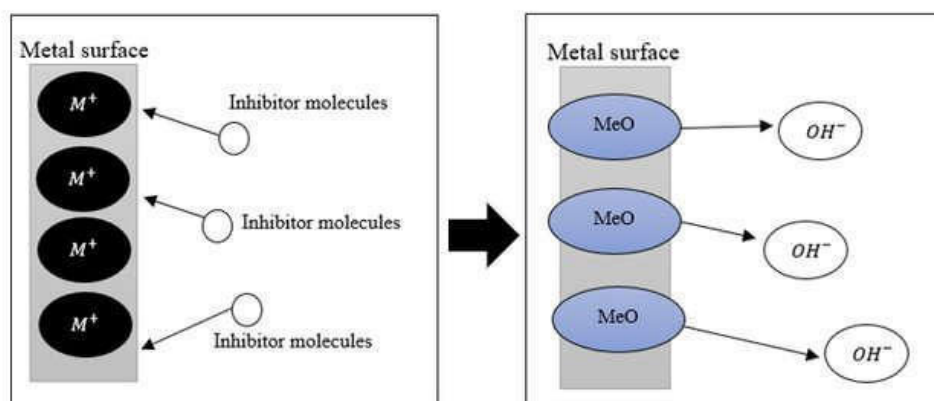
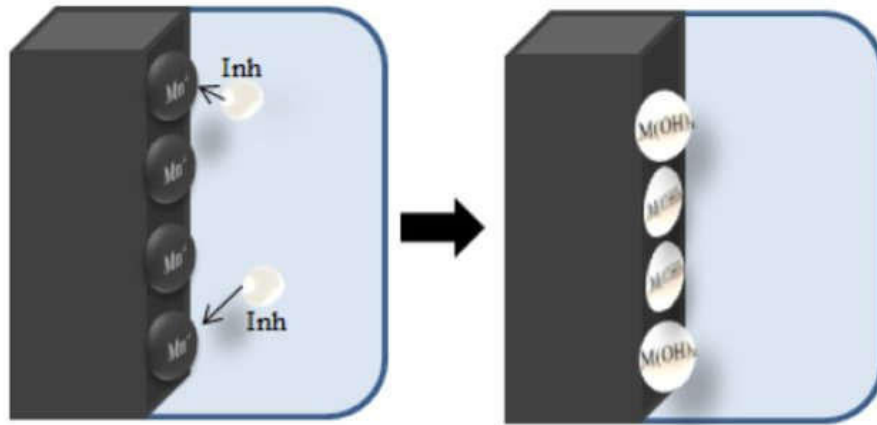


Figure I. 24 Mécanisme des inhibiteurs anodiques[91].



**Figure I. 25 Mécanisme des inhibiteurs cathodiques[92].**

Généralement, ces inhibiteurs agissent en se liant à la surface du métal, formant une couche protectrice qui empêche les agents corrosifs de réagir avec le métal. Cette couche est souvent appelée une couche d'adsorption. Il existe plusieurs mécanismes par lesquels les inhibiteurs de corrosion organiques peuvent fonctionner. Le premier mécanisme est l'adsorption chimique, où l'inhibiteur réagit avec la surface du métal pour former une couche protectrice (Figure I. 26). Cette réaction chimique peut être catalysée par des ions métalliques présents dans le milieu corrosif. Le deuxième mécanisme est l'adsorption physique, où l'inhibiteur se lie directement à la surface du métal pour former une couche protectrice (Figure I. 26). Cette couche peut être constituée d'une monocouche ou d'une multicouche, selon la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

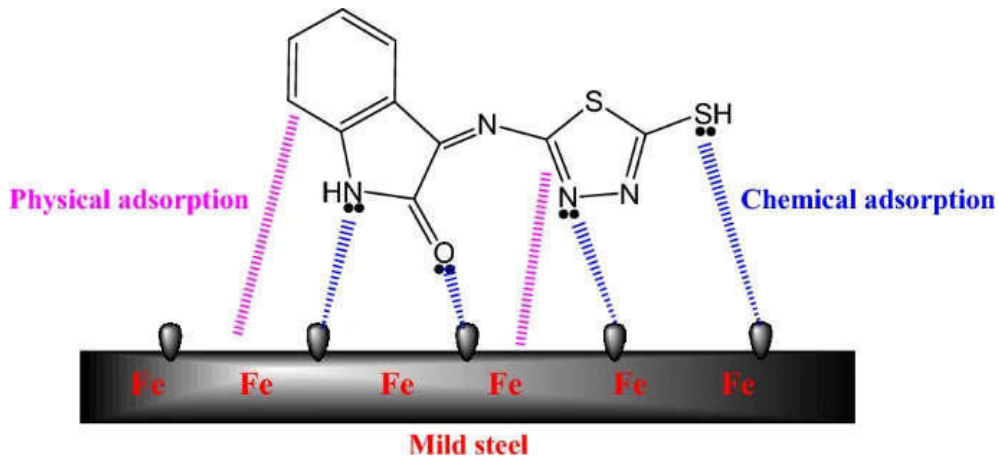


Figure I. 26 Mécanisme d'inhibition suggéré d'un substrat métallique dans une solution acide[93].

Dans ce contexte, l'isotherme de Langmuir est souvent utilisée pour modéliser l'adsorption de molécules dans des domaines tels que la chimie, la physique des surfaces et la science des matériaux. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par (Figure I. 27):

$$\theta = (K_p * C) / (1 + K_p * C) \quad (E-5)$$

Où  $\theta$  est la fraction de sites de surface occupés,  $C$  est la concentration du gaz ou du soluté en phase liquide ou gazeuse,  $K_p$  est la constante d'équilibre de Langmuir et dépend de la température et des propriétés du système.

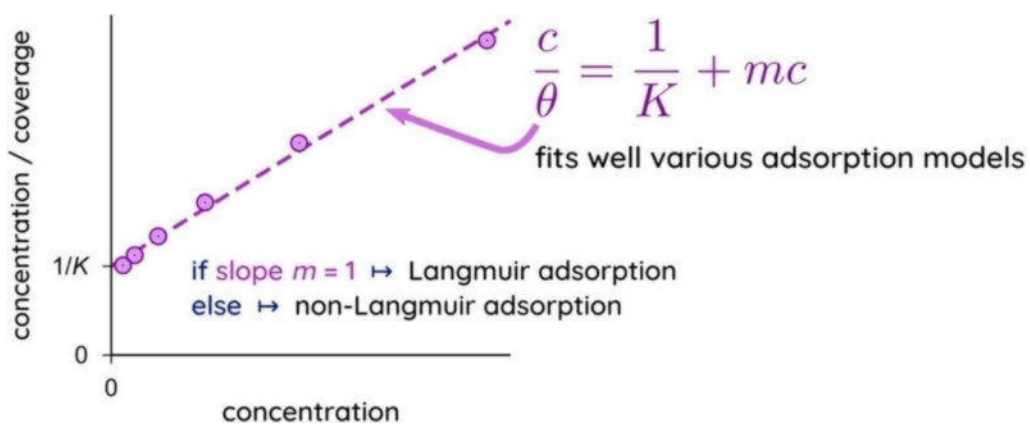


Figure I. 27 Régression linéaire de l'isotherme de Langmuir[94].

D'un autre côté, l'énergie libre standard d'adsorption est cruciale pour comprendre le mécanisme d'adsorption ; et il a été obtenu par  $K_p$  en utilisant l'équation suivante (5) [95]:

$$\Delta G = -RT \ln(K_p * C_{\text{solvent}}) \quad (\text{E-6})$$

Où R est la constante uniforme des gaz, T représente la température absolue et 55,5 définit la concentration d'eau dans la solution (mol/L).

L'isotherme de Langmuir a plusieurs hypothèses clés. Tout d'abord, elle suppose que les molécules adsorbées sont uniformément réparties sur la surface et qu'il n'y a pas d'interactions entre elles. De plus, elle suppose que les molécules adsorbées ne réagissent pas chimiquement avec la surface et qu'il n'y a pas de changement significatif dans le volume ou la structure de la surface lors de l'adsorption. L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour déterminer des paramètres importants tels que la capacité d'adsorption maximale et la constante d'équilibre. Elle peut également être utilisée pour comparer différentes surfaces et pour comprendre les mécanismes d'adsorption.

#### **I.3.3.4. Composés de saccharine**

Les composés de saccharine, également connus sous le nom de sulfimide benzoïque, constituent une classe d'édulcorants artificiels plusieurs centaines de fois plus sucrés que le saccharose (sucre de table)[96]. Ils sont couramment utilisés comme substitut du sucre dans divers produits alimentaires et boissons, en particulier dans les versions diététiques ou hypocaloriques. La saccharine est également utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour masquer le goût amer de certains médicaments.

Chimiquement, la saccharine est un composé organique de formule moléculaire  $C_7H_5NO_3S$  (Figure I. 28). Il est synthétisé par oxydation de l'o-toluène sulfonamide ou de l'anhydride phtalique. La saccharine est stable dans des conditions acides mais peut se

dégrader dans des environnements alcalins. La douceur de la saccharine est attribuée à sa capacité à se lier aux récepteurs gustatifs de la langue, déclenchant une sensation sucrée sans apporter de contenu calorique significatif.

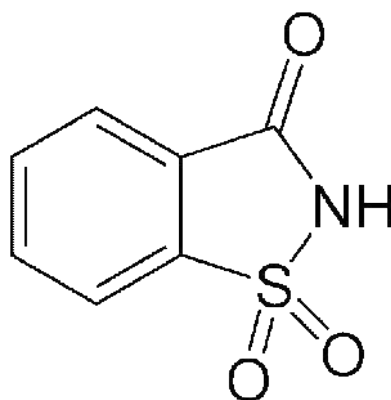


Figure I. 28 1,1-dioxo-1,2-benzothiazol-3-one

Lié à ce document de recherche, la saccharine est un synonyme de sulfure benzoïque qui contient des propriétés qui peuvent le qualifier comme un inhibiteur. Ces composés sont utilisés dans de nombreux domaines et présentent un comportement différent.

Dans le revêtement par électrodéposition, la saccharine peut réduire le stress du revêtement[24], être également utilisée comme adoucissant [25], et améliorer la résistance à la corrosion du revêtement par électropolymérisation [26]. Et en tant qu'inhibiteur, de nombreux scientifiques ont essayé de comprendre l'effet inhibiteur de ces composés en tant qu'inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement qui offre une protection très acceptable contre la corrosion des métaux [27,28,97,98]. Mais l'effet de l'analogie structurel sur le mécanisme de la protection et l'efficacité de l'inhibition ne sont pas étudiées plus avant.

Selon une étude récente [29], les auteurs ont synthétisé de nouveaux composés azoïques contenant de la saccharine et ont démontré par le calcul théorique, la capacité de les utiliser comme inhibiteurs pour empêcher la détérioration du métal, sans les prouver par les

techniques électrochimiques. Pour cette raison, nous étudierons les composés N-benzoyl saccharine (NBS), N-allyl saccharine (NAS), *N*-propargyl saccharine (NPS) qui ont la même structure de base de saccharine et montrerons leur influence sur le système électrochimique et la dégradabilité de l'acier au carbone dans l'environnement acide de la solution chlorhydrique, aussi le mécanisme de protection.

## **I.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons examiné les recherches existantes sur le sujet, mettant en lumière les différentes théories, concepts et modèles élaborés par d'autres chercheurs dans ce domaine. Notre démarche a également consisté à identifier les lacunes présentes dans la littérature actuelle et à expliciter la manière dont nos propres travaux contribuent à combler ces lacunes.

Dans le cadre de cette thèse de recherche, de nombreux scientifiques ont tenté de comprendre l'effet inhibiteur des dérivés de saccharine en tant qu'inhibiteurs de corrosion offrant une protection très acceptable contre la corrosion des métaux. Cependant, l'effet de l'analogie structurel sur le mécanisme de protection et l'efficacité de l'inhibition n'a pas été étudié plus en détail.

Dans cette étude, nous explorons les composés N-benzoyl saccharine (NBS), N-allyl saccharine (NAS), et N-propargyl saccharine (NPS), tous partageant la même structure de base que la saccharine. Nous analyserons leur influence sur le système électrochimique et la dégradabilité de l'acier au carbone dans l'environnement acide d'une solution chlorhydrique, ainsi que le mécanisme de protection associé.

Pour ce faire, le chapitre suivant décrit en détail la méthodologie utilisée pour mener cette recherche. Nous expliquons comment nous avons collecté les données, mesuré les variables et analysé les résultats.

## **CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériau utilisé et de décrire les conditions expérimentales, les méthodes électrochimiques ainsi que les techniques d'analyses de surface utilisées tout au long de cette étude.

## **II.1. Matériau et milieu électrolytique**

La composition chimique de l'acier au carbone traité a été caractérisée et les résultats sont présentés 0,439% Mn, 0,203% Cu, 0,179% C, 0,165% Si, 0,034% S, et le reste est Fe. De plus, l'agent de polissage utilisé dans cette préparation était du papier au carbure de silicium ; ce papier a été utilisé avec une augmentation du nombre de grades jusqu'à l'obtention d'une surface lisse, puis nettoyé à l'eau distillée puis à l'acétone pour éliminer la graisse. Pour stimuler l'environnement agressif acide, une concentration de 1 M de la solution d'acide chlorhydrique HCl (37%) a été utilisée.

## **II.2. Procédure pour les synthèses d'inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques utilisés pour protéger les surfaces métalliques de la corrosion (Figure II. 1). Ils peuvent être utilisés dans une variété d'industries, telles que la marine, l'automobile et l'aérospatiale. La procédure générale de synthèse des inhibiteurs de corrosion comporte plusieurs étapes et nécessite un examen attentif des composants chimiques utilisés.

Pour la sélection de ces inhibiteurs de corrosion, nous avons fait appel à trois saccharines synthétisées au Laboratoire de Chimie Végétale et de Synthèse Organique et Bioorganique de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la supervision du Professeur Bougrin et la direction du Docteur Tachallait. L'article de Tachallait [99] vise à fournir une vue d'ensemble du protocole de synthèse général des inhibiteurs de corrosion N-allyl, N-propargyl, et N-benzoyl saccharine (2a, 2b, et 2c). Il décrit en détail les différentes étapes nécessaires à cette synthèse. De la sélection des bonnes matières premières à la réalisation de tests de contrôle qualité

rigoureux, il est essentiel de passer par chaque étape de la synthèse avec soin afin de produire un inhibiteur de corrosion fiable et efficace.

De plus, comprendre comment chaque étape contribue au résultat final peut aider à formuler des méthodes plus efficaces afin d'atteindre les résultats souhaités.

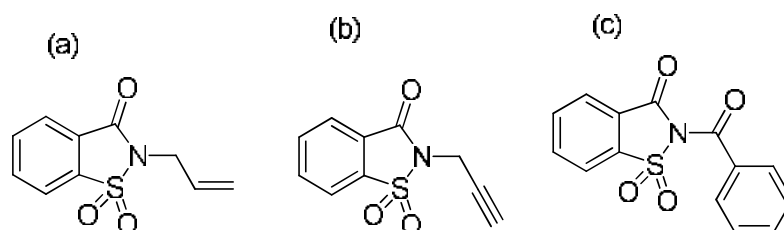
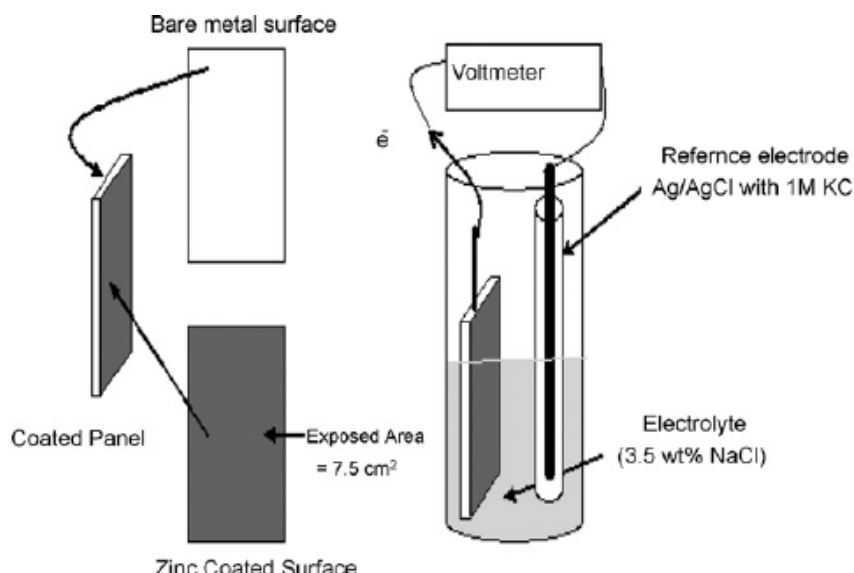


Figure II. 1 (a) N-allyl saccharine, (b) N-propargyl saccharine, (c) N-benzoyl saccharine.

## II.3. Méthodes et techniques expérimentales

### II.3.1. Potentiel à circuit ouvert

Le potentiel à circuit ouvert (OCP) est la technique la plus simple et est souvent utilisé comme étape préliminaire avant d'autres techniques. Il est mesuré à l'aide d'une électrode de référence, telle qu'une électrode au calomel saturé (SCE) ou une électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl). L'électrode de référence est connectée à la surface métallique via une solution électrolytique, formant une cellule électrochimique via un voltmètre (Figure II. 2).



**Figure II. 2 Présentation schématique du dispositif de mesure du potentiel de corrosion pour étudier l'effet de l'oxyde de zinc dans la lutte contre la corrosion[100].**

Dans le cadre de la protection contre la corrosion, l'OCP est utilisé pour surveiller le potentiel d'un métal dans un environnement électrolytique et est également appelé " potentiel d'abandon", "potentiel mixte" ou "potentiel de corrosion". Il représente le potentiel naturel d'un métal dans un environnement électrolytique lorsqu'aucun courant externe n'est appliqué. En mesurant l'OCP, fournit des informations nécessaires sur la tendance thermodynamique d'un métal à se corroder dans un environnement spécifique[101].

En effet, une surface métallique peut être soit dans un état passif (valeurs OCP plus positives), soit dans un état actif (valeurs OCP plus négatives)[102]. A l'état passif, une couche d'oxyde se forme sur la surface métallique, à l'état actif, la surface métallique n'est pas recouverte d'une couche d'oxyde stable. La valeur OCP peut varier en fonction de facteurs tels que la température, le pH, la concentration en oxygène dissous et la présence d'ions agressifs dans la solution électrolytique. Cependant, il est important de noter que l'OCP ne peut à lui seul fournir une compréhension complète du comportement à la corrosion d'un matériau.

### II.3.2.Méthode stationnaire : courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont des graphiques qui représentent la variation de la tension et du courant électrique dans un circuit électrochimique lorsqu'une polarisation est appliquée. Elles sont utilisées pour étudier les propriétés électrochimiques des matériaux et des systèmes, ainsi que pour caractériser les réactions électrochimiques.

Elles sont souvent utilisées en électrochimie pour étudier les réactions d'oxydoréduction qui se produisent à l'interface entre deux phases, telles qu'une électrode et une solution électrolytique permettant de déterminer les propriétés cinétiques et thermodynamiques des réactions électrochimiques, telles que les constantes de vitesse et les énergies d'activation.

Il existe plusieurs types de courbes de polarisation, notamment les courbes de polarisation linéaire, les courbes de polarisation cyclique et les courbes de polarisation potentiostatique. Chaque type de courbe de polarisation est adapté à un type spécifique d'expérience ou d'analyse.

Dans le domaine de corrosion utilisation les courbes de polarisation potentiostatique est essentielle pour déterminer les propriétés cinétiques et thermodynamiques d'un système électrochimique ; et ceci en appliquant la loi de Tafel qui permet de quantifier la vitesse des réactions électrochimiques en fonction du potentiel électrochimique appliqué. Elle est basée sur l'équation de Butler-Volmer, qui décrit la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction à l'interface entre le matériau métallique et l'environnement corrosif[103,104].

La relation entre la vitesse de réaction, exprimée par une densité de courant ( $i$ ) et la force motrice ou potentiel  $E$ , est donnée par l'équation de Butler – Volmer pour une réaction dans laquelle la vitesse est limitée par la surtension d'activation [105]:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F (E - E_{rev})}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F (E - E_{rev})}{RT}\right) \quad (\text{E II.1})$$

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \quad (\text{E II.2})$$

où :

- $i$  est la densité de courant de corrosion.
- $i_0$  est la densité de courant d'échange.
- $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge.
- $n$  est le nombre d'électrons.
- $E$  est le potentiel électrochimique appliqué.
- $R$  est la constante des gaz parfaits.
- $T$  est la température absolue en kelvins.
- $\eta = E_{\text{appliqué}} - E_{\text{corr}}$

Pour des réactions anodiques et cathodiques distinctes, lorsqu'une valeur suffisamment grande de polarisation anodique à partir du potentiel réversible se produit (surpotentiel  $\eta_a > 50$  mV), la densité de courant nette peut être calculée par [105]:

$$i_{net} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) \quad (\text{E II. 3})$$

L'équation de Tafel est donnée par :

$$\eta_a = \frac{\beta_a \log i_a}{i_0} \quad (\text{E II.4})$$

$$\eta_c = -\frac{\beta_c \log i_c}{i_0} \quad (\text{E II.5})$$

Où  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , appelés pentes de Tafel, sont donnés par [105]:

$$\beta_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (\text{E II.6})$$

$$\beta_c = 2.303 \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \quad (\text{E II.7})$$

Les pentes anodique et cathodique seront identiques lorsque  $\alpha$  est égal à 0,5, ce qui correspond à une proportion égale d'énergie électrique favorisant la réaction directe et

éliminant la réaction inverse. Une relation expérimentale entre le surpotentiel et la densité de courant est donnée par Tafel sous la forme

$$\eta = a \pm b \log i \quad (\text{E II.8})$$

Où  $b$  est la pente de Tafel de la réaction anodique ou cathodique. Les valeurs des constantes  $a$  et  $b$  dans l'équation de Tafel peuvent être calculées en comparant les équations. (E II.4) et (E II.5) avec l'équation. (E II.8).

Un graphique, appelé tracé de Tafel, peut être dessiné représentant la relation entre le surpotentiel et la densité de courant logarithmique (Figure II. 3). Il peut ensuite être utilisé pour trouver les valeurs de la pente de Tafel, de la densité du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en utilisant l'approche d'extrapolation[105].

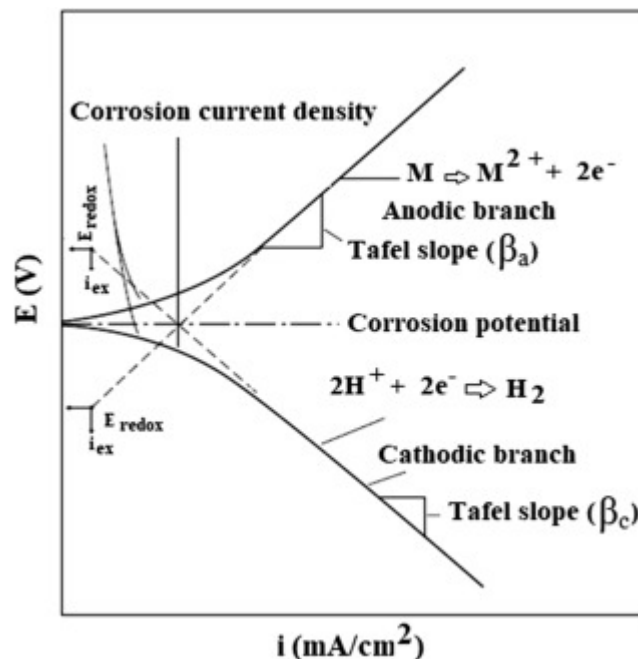


Figure II. 3. Extrapolation de Tafel (corrosion du métal en milieu acide) [105].

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe à  $E_{\text{corr}}$  est utilisée pour obtenir la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes cathodiques ( $\beta_c$ ) et anodiques ( $\beta_a$ ) de Tafel par extrapolation des droites de Tafel et par conséquent le calcul du taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

En corrosion, en utilisant l'équation de Stern-Geary, des informations quantitatives sur les potentiels de corrosion ainsi que les courants de corrosion peuvent être obtenues à partir de la pente des courbes, comme suit :

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.303R_p)\left(\frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c}\right)} \quad (\text{E II.9})$$

Où  $i_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont la densité de courant de corrosion en ampères par centimètre carré, la résistance à la corrosion en ohms centimètre carré, la pente de Tafel anodique en volts ou millivolts par décennie de densité de courant et la pente de Tafel cathodique en volts ou millivolts par décennie de densité de courant, respectivement. La quantité  $\left(\frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c}\right)$  fait référence à la constante de Tafel. L'efficacité d'inhibition de la corrosion a été déterminée par l'équation suivante :

$$\eta(\%) = 100\left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0}\right) \quad (\text{E II.10})$$

Dans cette équation,  $i_{corr}$  et  $i_{corr}^0$  sont respectivement la densité du courant de corrosion inhibé et non inhibé, calculée en extrapolant les lignes de Tafel dans le potentiel de corrosion.

Les taux de corrosion de polarisation,  $v$  ( $\text{mm an}^{-1}$ ), ont été déterminés comme suit :

$$v = \left(\frac{i_{corr} \times t \times M}{F \times S \times d}\right) \times 10 \quad (\text{E II.11})$$

Dans cette équation,  $M$ ,  $F$ ,  $S$ ,  $d$  et  $t$  sont la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ), la constante de Faraday ( $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ ), la surface de l'électrode, la densité du fer. et le temps d'immersion respectivement (la constante 10 est utilisée pour convertir l'unité cm en mm) [105].

Il convient de noter que la loi de Tafel est une approximation simplifiée du processus de corrosion réel, qui peut être influencé par d'autres facteurs tels que la concentration des espèces chimiques dans l'environnement corrosif, la rugosité de la surface métallique, la présence d'inhibiteurs de corrosion, etc. Cependant, malgré ses limitations, la loi de Tafel

reste un outil précieux pour comprendre et prédire le comportement de corrosion des matériaux métalliques.

### II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique analytique puissante utilisée pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Dans le domaine de la science de la corrosion, l'EIS peut être utilisé pour surveiller et analyser les processus de corrosion en mesurant les changements d'impédance au fil du temps (Figure II. 4).

Ces informations peuvent ensuite être utilisées pour évaluer l'efficacité des stratégies de protection contre la corrosion et développer de nouveaux matériaux offrant une résistance améliorée à la corrosion.

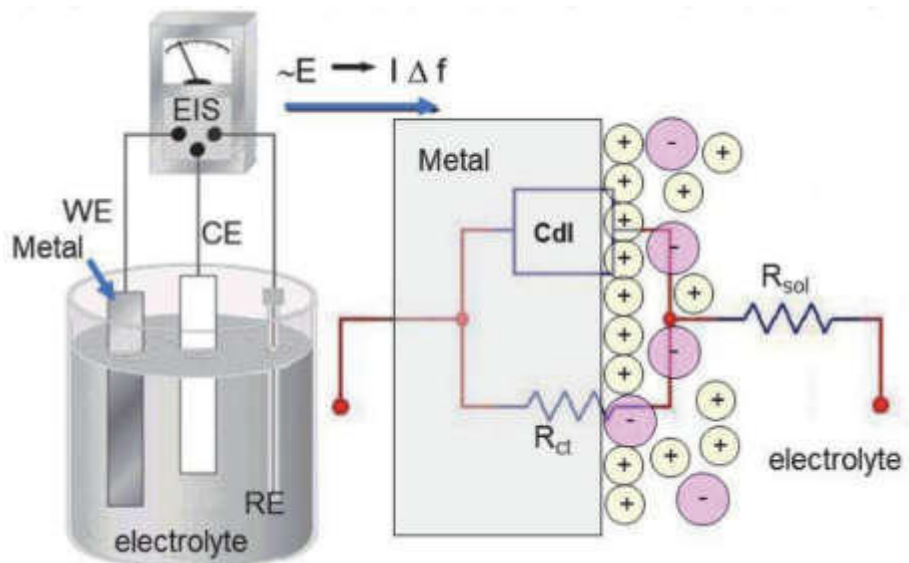


Figure II. 4 Représentation d'une cellule de corrosion et de son circuit électrique équivalent (EEC), WE est l'électrode de travail, CE est la contre-électrode et RE est l'électrode de référence[106].

Le principe de la SIE repose sur la mesure de l'impédance d'un système à l'aide d'un signal alternatif de petite amplitude. Ce signal est appliqué au système et le courant et la

tension résultants sont mesurés à l'aide d'un amplificateur synchrone (Figure II. 5). L'impédance du système est ensuite calculée à partir du courant et de la tension mesurée en utilisant la loi d'Ohm.

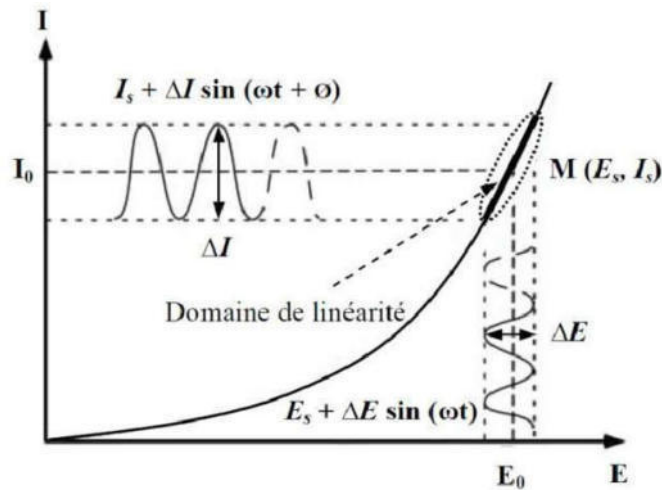


Figure II. 5. Mesure de l'impédance d'un système à l'aide d'un signal alternatif de petite amplitude.

En générale, la fréquence du signal appliqué varie sur une large plage, généralement du millihertz au mégahertz, permettant la détermination de l'impédance en fonction de la fréquence. L'impédance est ensuite représentée par un nombre complexe (diagramme de Nyquist) (Figure II. 6), constitué d'une partie réelle et d'une partie imaginaire, l'autre est un tracé log-log classique, qui montre l'impédance à différentes fréquences (diagramme de Bode) (Figure II. 7)[107,108].

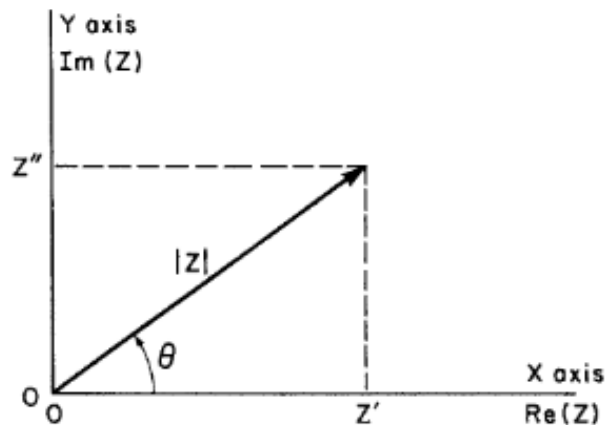


Figure II. 6 L'impédance  $Z$  tracée sous forme de vecteur plan en utilisant des coordonnées rectangulaires et polaires[109].

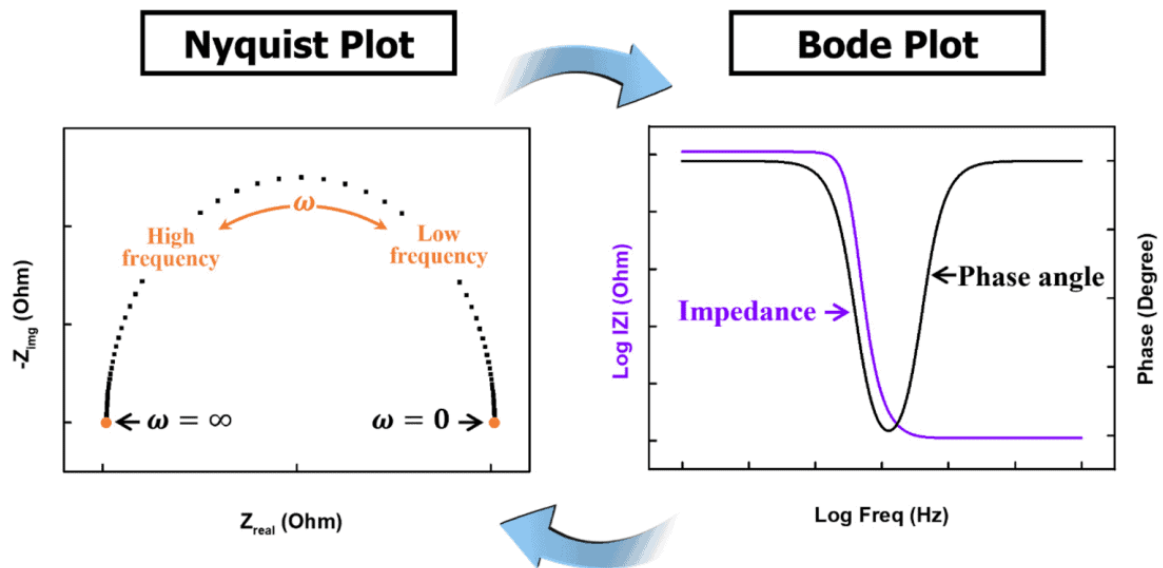


Figure II. 7.Exemples de tracé de Nyquist et de tracé de Bode correspondant pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique[110].

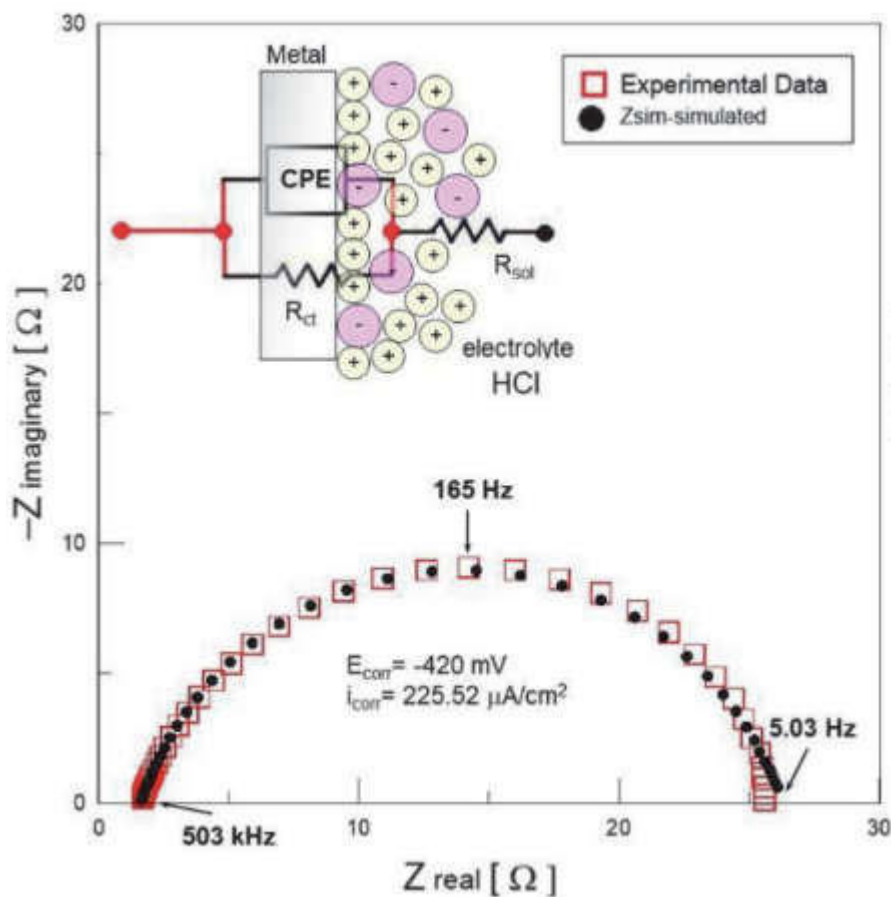


Figure II. 8 Diagramme de Nyquist et circuit électrique avec un CPE pour adapter les données d'impédance correspondant à la corrosion de l'acier du pipeline immergé dans HCl 1 M.  $R_s = 1,58 \Omega\text{-cm}^2$ ,  $Cdl = 53,04 \mu\text{F/cm}^2$ ,  $R_{ct} = 24,71 \Omega\text{-cm}^2$  [106].

De plus, étant donné que différents processus électrochimiques présentent des réponses d'impédance caractéristiques à différentes fréquences. Ces réponses peuvent être analysées à l'aide de modèles de circuits équivalents (Figure II. 8), qui représentent l'interaction complexe entre les éléments résistifs et capacitifs du système (Figure II. 9). En ajustant les données expérimentales à ces modèles, il est possible d'extraire des informations quantitatives sur le système étudié.

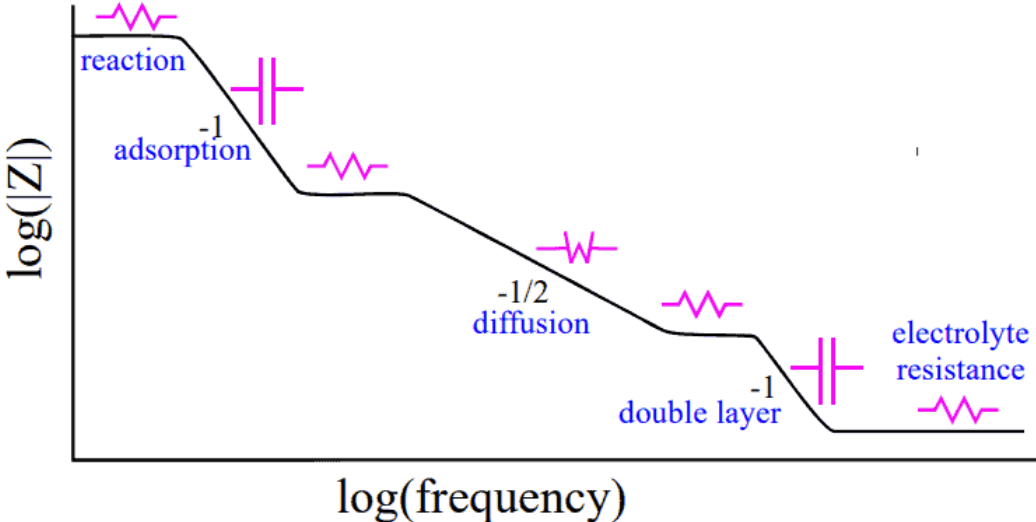


Figure II. 9. Tracé log-log du spectre d'impédance d'une cellule électrochimique visualise la transition entre différents processus physiques dominants[110].

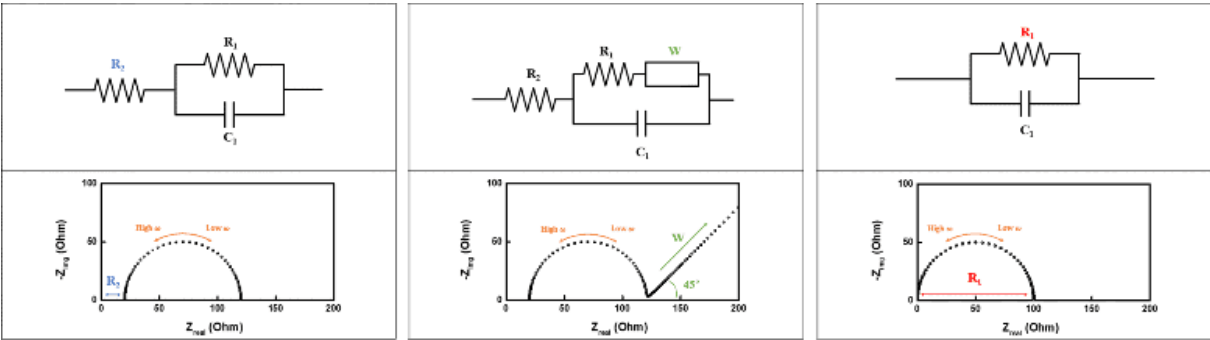
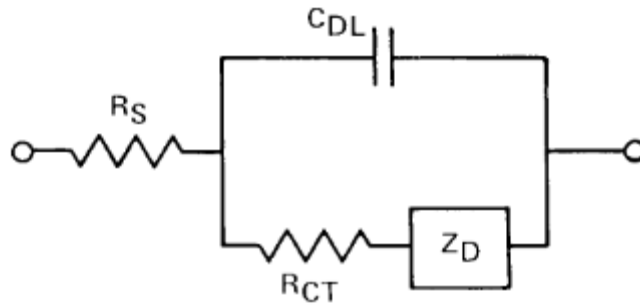


Figure II. 10. Tracés de Nyquist pour les blocs de circuits dans le modèle de cellule de Randles[110].



**Figure II. 11** Le circuit équivalent de Randles, qui décrit la réponse d'un processus de transfert de charge en une seule étape avec diffusion de réactifs et/ou de produits vers l'interface[109].

En outre, l'interprétation des données EIS nécessite une expertise en électrochimie et en analyse d'impédance (Figure II. 12). La modélisation de ces circuits équivalents est une approche courante utilisée pour analyser les spectres d'impédance, dans laquelle différents éléments de circuit représentent des processus électrochimiques spécifiques (Figure II. 10)(Figure II. 11).

Ces éléments comprennent des résistances (représentant la résistance de la solution ou la résistance au transfert de charge), les condensateurs (représentant les processus de capacité ou de diffusion à double couche) et les inducteurs (représentant les phénomènes de transport de masse) (Figure II. 9).

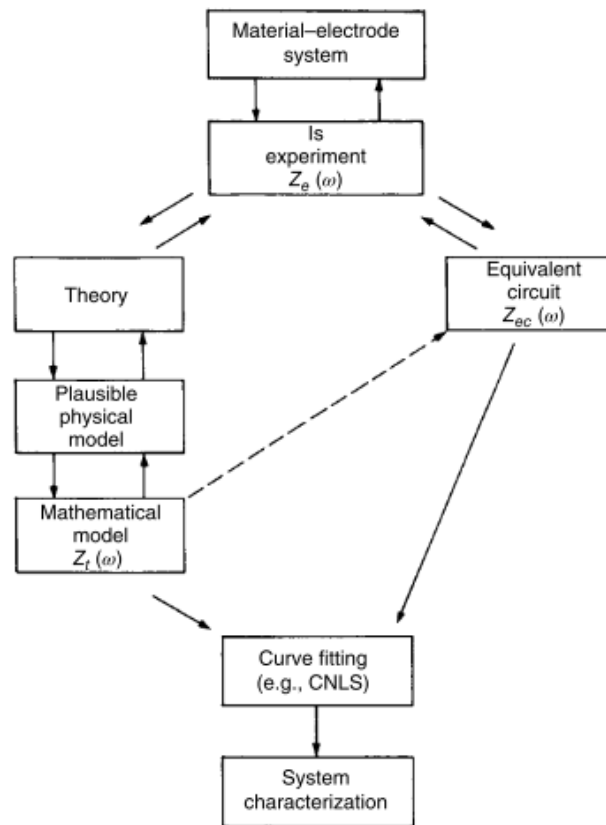


Figure II. 12 Organigramme pour la mesure et la caractérisation d'un système matériau-électrode[109].

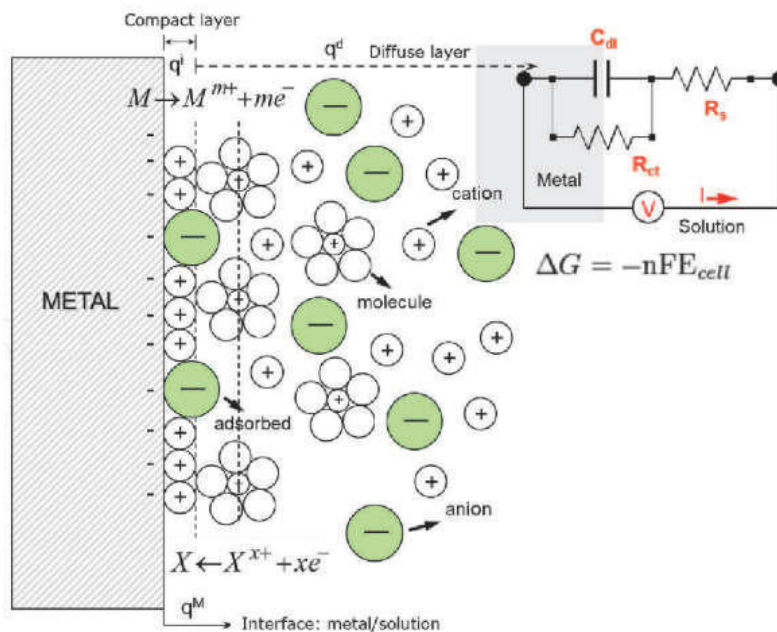


Figure II. 13 Simulation schématique de l'interface électrochimique métal/électrolyte (double couche électrique) et de son modèle CEE de circuit électrique équivalent représentatif.  $R_s$  est la résistance de la solution,  $R_{ct}$  est la résistance au transfert de charge,  $C_d$  est la capacité de la double couche[106].

Dans les cas réels, pour interpréter ces processus électrochimiques, la forme du tracé de Nyquist ne montre pas toujours un demi-cercle parfait comme on l'observe pour les condensateurs purs, il est nécessaire de remplacer le condensateur (C) par un élément à phase constante (CPE) afin de compenser la dépression de le demi-cercle de dispersion de fréquence résultant d'un système expérimental en raison de l'inhomogénéité de la surface, de la rugosité de la surface, de la porosité de l'électrode, du désordre de la surface, des irrégularités géométriques et autres. Le CPE est une expression mathématique utile pour représenter plusieurs éléments électriques [23].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (E II.12)$$

Dans cette équation, Q,  $\omega$  et n sont le CPE, la fréquence angulaire et le CPE exposant, qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface, respectivement. L'utilisation du CPE a été utile pour ajuster les données expérimentales à un ajustement mathématique afin d'obtenir le comportement à la corrosion du métal.

Pour un circuit incluant un CPE, le  $C_{dl}$  pourrait être calculé à partir des valeurs des paramètres CPE, Q et n en utilisant l'expression

$$C_{dl} = Q^{1/n} \times R_p^{(1-n)/n} \quad (E II.13)$$

Où  $C_{dl}$  est la capacité double couche et  $R_p$  est la résistance de polarisation. Pour obtenir la capacité double couche ( $C_{dl}$ ) du CPE, il faut obtenir la fréquence à laquelle la partie imaginaire de l'impédance présente une quantité maximale du demi-cercle de Nyquist ( $\omega_{max}$ ) ainsi que l'exposant n, cet exposant peut avoir des valeurs comprises entre 0,7 à 0,9, ce qui peut être utilisé pour décrire les données expérimentales et une signification physique n'est pas encore claire, Q est la constante de phase élémentaire.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (E II.14)$$

Dans l'équation. (8.16),  $d$ ,  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  et  $A$  sont respectivement l'épaisseur de la couche protectrice, la constante diélectrique du milieu, la permittivité du vide et la surface de l'électrode. Le pourcentage d'efficacité d'inhibition a été déterminé par l'équation suivante [3,111] :

$$E(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad (\text{E II.15})$$

Dans cette équation,  $R_{tc}$  et  $R_{tc}^0$  sont des valeurs de la résistance de transfert de charge observée en présence et en l'absence de molécules inhibitrices, respectivement.

### **II.3.4. Microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie**

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure II. 14) est une technique d'imagerie qui utilise un faisceau d'électrons pour analyser la surface d'un échantillon. Le faisceau d'électrons balaye l'échantillon, provoquant l'émission de différents signaux. Ces signaux peuvent être détectés et utilisés pour générer une image détaillée de la surface de l'échantillon (Figure II. 15) [112].



**Figure II. 14 Microscopie électronique à balayage SU3500 [113].**

Par contre, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) est une technique de spectroscopie qui est souvent utilisée en conjonction avec la MEB. Elle permet d'analyser la

composition chimique des échantillons en mesurant les spectres d'énergie des rayons X émis par l'échantillon lorsqu'il est bombardé par le faisceau d'électrons. Chaque élément chimique a un spectre d'énergie caractéristique, ce qui permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de quantifier leur concentration[114].

En combinant la MEB et l'EDS, il est possible d'obtenir des informations détaillées sur la structure et la composition des échantillons. Par exemple, on peut observer la topographie de la surface d'un matériau et déterminer sa composition chimique en même temps. Cette combinaison de techniques est largement utilisée dans de nombreux domaines de recherche, tels que la science des matériaux et la nanotechnologie.

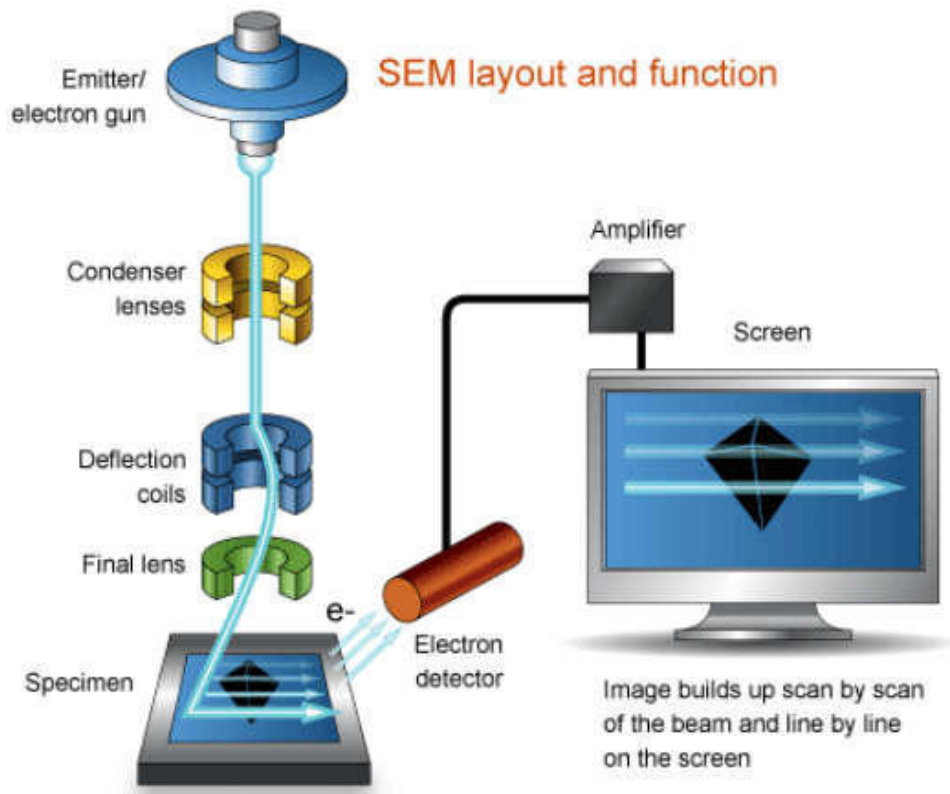


Figure II. 15 Schéma du microscope électronique à balayage (MEB) [115].

### **II.3.5. Analyse de théorie fonctionnelle de la densité (DFT)**

Les calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec succès à l'aide du module avancé DMol3 de BIOVIA Materials Studio [116], qui est hautement capable de fournir des résultats précis de manière rapide et efficace. Ce type de calcul est souvent utilisé pour étudier les propriétés des molécules, des surfaces et des matériaux en général. L'approximation généralisée du gradient [117] a été fournie par M11-L [118], et pour améliorer les optimisations géométriques, l'ensemble de base de qualité triple numérique (TNP) [119] a été utilisé [120,121].

La norme de convergence de champ auto-consistant (SCF) a été spécifiée pour être fixée à une valeur inférieure à 0,000001 kcal/mol afin de garantir des résultats précis pour l'application. Cette valeur est très petite et doit être soigneusement surveillée tout au long du processus de calcul, car même un léger changement peut conduire à des résultats incorrects et à des conclusions trompeuses.

Grâce à une analyse vibratoire, les minimums d'énergie ont été déterminés avec précision et confirmés qu'ils ne contiennent aucune fréquence imaginaire. Cela nous a permis de mieux comprendre la structure énergétique du système, nous permettant ainsi de prendre des décisions éclairées [122].

### **II.3.6. Simulation de Monte Carlo (MC) et de dynamique moléculaire (MD)**

Les simulations Monte Carlo (MC) et Molecular Dynamic (MD) sont des outils puissants pour étudier des systèmes complexes. Ces techniques nous permettent d'étudier le comportement des molécules et des matériaux au niveau atomique, donnant ainsi un aperçu de la manière dont ils interagissent les uns avec les autres.

Dans l'environnement de corrosion simulé, l'interaction du fer et des inhibiteurs est obtenue avec une cellule unitaire de couche de 4 atomes d'épaisseur de surface Fe (110) (dans

des conditions aux limites périodiques). Cela permet une étude plus efficace et plus précise du processus de corrosion et de la manière dont diverses molécules inhibitrices peuvent interagir avec la surface du fer pour empêcher ou ralentir le processus.

Le modèle de dalle utilisé dans les simulations était de 14,894 Angströms sur 14,894 Angströms sur 6,288 Angströms, avec une couche de vide fermée de 20 Angströms sur l'axe C. Celui-ci a été inséré avec 1 molécule d'inhibiteur pour 200 molécules d'eau et 5 ions chlorure et 5 ions hydronium. Dans le progiciel Biovia, le module Forcite a été utilisé pour optimiser la géométrie des boîtiers de simulation en amont de l'étape MD. La tolérance de convergence énergétique a été fixée à  $1 \cdot 10^{-5}$  kcal/mol.

Cela garantit que les résultats des simulations MD sont précis et fiables. Grâce à l'ensemble canonique à volume constant/température constante (NVT), la MD a été réalisée à 25 °C [123], avec un temps de simulation de 0,5 ns et un pas de temps de 1 fs [124,125]. Le thermostat Berendsen a été utilisé pour conserver le paramètre de température. Pour évaluer la qualité de la surface d'énergie potentielle estimée du système étudié, nous avons effectué des simulations MD et MC en utilisant le champ de force COMPASSII [126–128]. L'analyse de la fonction de distribution radiale (RDF) a été réalisée en utilisant l'intégralité de la trajectoire MD [129].

## **II.4. Conditions expérimentales**

Pour caractériser un système électrochimique contrôlé par des mesures électrochimiques, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les mesures de polarisation potentiodynamique, une cellule électrochimique à trois électrodes a été préparée reliant une électrode de platine, un échantillon de métal C38 et une électrode de référence au calomel saturé (SCE) à l'instrument potentiostat (PGZ 100) contrôlé par logiciel via ordinateur, puis ces électrodes ont été immergées dans les solutions préparées (Figure II. 16).

Pour la méthode d'impédance électrochimique, les résultats ont été obtenus en utilisant une gamme de fréquences de  $10^5$  Hz- $10^{-1}$  Hz et une amplitude de 10 mV, et lors des résultats de polarisation potentiodynamique, la gamme de -0,8 V à -0,1 V vs SCE, et un taux de balayage de 1 mV/s ont été exploités.

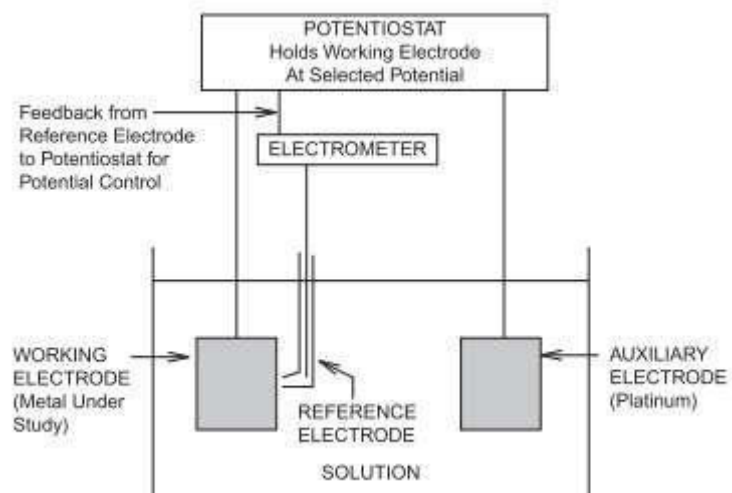


Figure II. 16 La disposition circuit potentiostatique/cellule de polarisation[130].

**CHAPITRE III : Effet inhibiteur de N-benzoyl saccharine (NBS)  
et de N-allyl saccharine (NAS), N-propargyl saccharine (NPS)**

### **III.1. Introduction**

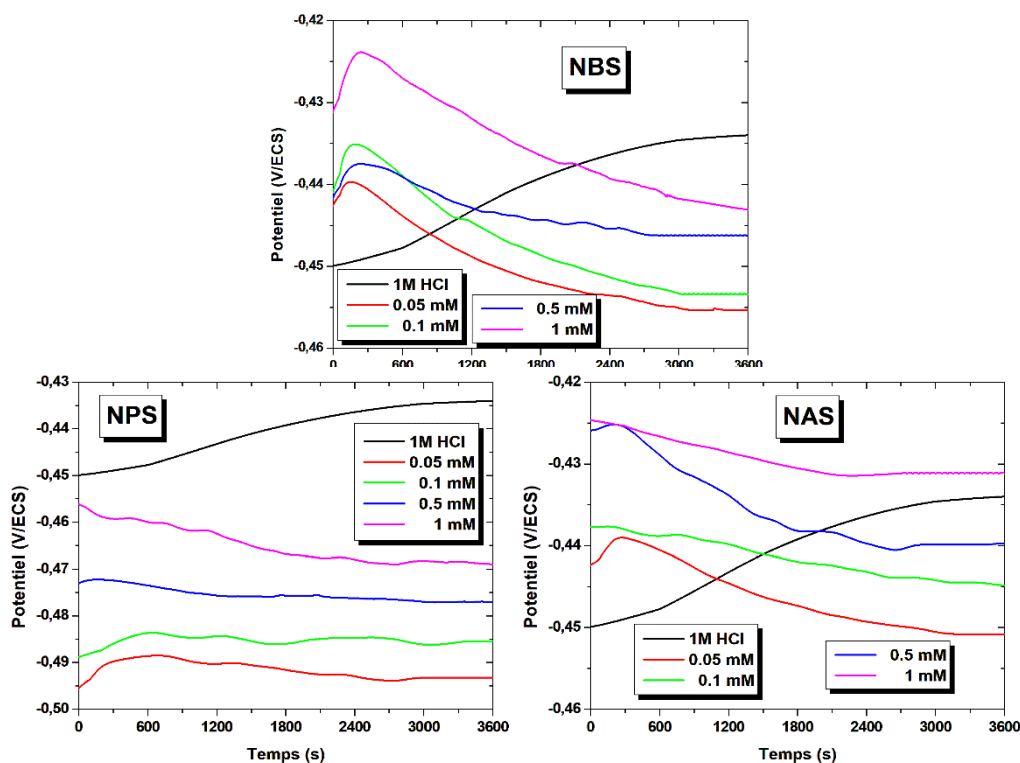
L'inhibition de la corrosion est la méthode la plus avancée pour prévenir d'énormes dégâts aux métaux. Surtout l'acier au carbone, ce métal est sujet à la dégradation lorsqu'il est utilisé dans des traitements de décapage en solution acide tels que sous forme de HCl et dans le processus de l'industrie pétrolière comme matériau pour pipelines et autres opérations.

Pour cela, un inhibiteur organique est souvent utilisé contre la corrosion dans différentes situations, principalement dans un environnement acide. Les composés organiques sont les plus utilisés, et pour le choix de composés précis, très récents les recherches se sont concentrées sur la simplicité de fabrication de l'inhibiteur, à faible coût et écologique. Généralement, l'inhibiteur organique réduit la corrosion du métal en formant une couche protectrice sur la surface métallique, par procédé de chimisorption ou de physisorption.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la résistance à la corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1 M en présence et en absence de N-benzoyl saccharine (NBS), N-allyl saccharine (NAS), N-propargyl saccharine (NPS). Les résultats obtenus ont été évalués par analyses électrochimiques et spectroscopiques

### **III.2. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps**

Le potentiel de corrosion de l'électrode de travail C38 a été enregistré pendant une durée d'une heure, jusqu'à atteindre un état quasi-stationnaire. Les courbes ont été réalisées en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (Figure III.1).



**Figure III. 1 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d’immersion de l’acier au carbone C38 dans une solution de 1M HCl à différentes concentrations en NPS, NBS et NAS**

Nous avons remarqué que dans le cas de la solution de référence, le potentiel en circuit ouvert tend à se stabiliser vers une valeur de 435 mV/ECS après 60 min d’immersion. Ensuite, lorsque les tests sont effectués en présence de différentes concentrations d’inhibiteurs, une variation du potentiel est observée dès les premières minutes, et après cela, le potentiel a tendance à se stabiliser. Cela montre qu’une couche de film protecteur se forme sur la surface de l’acier au carbone C38, par molécules de composés testés.

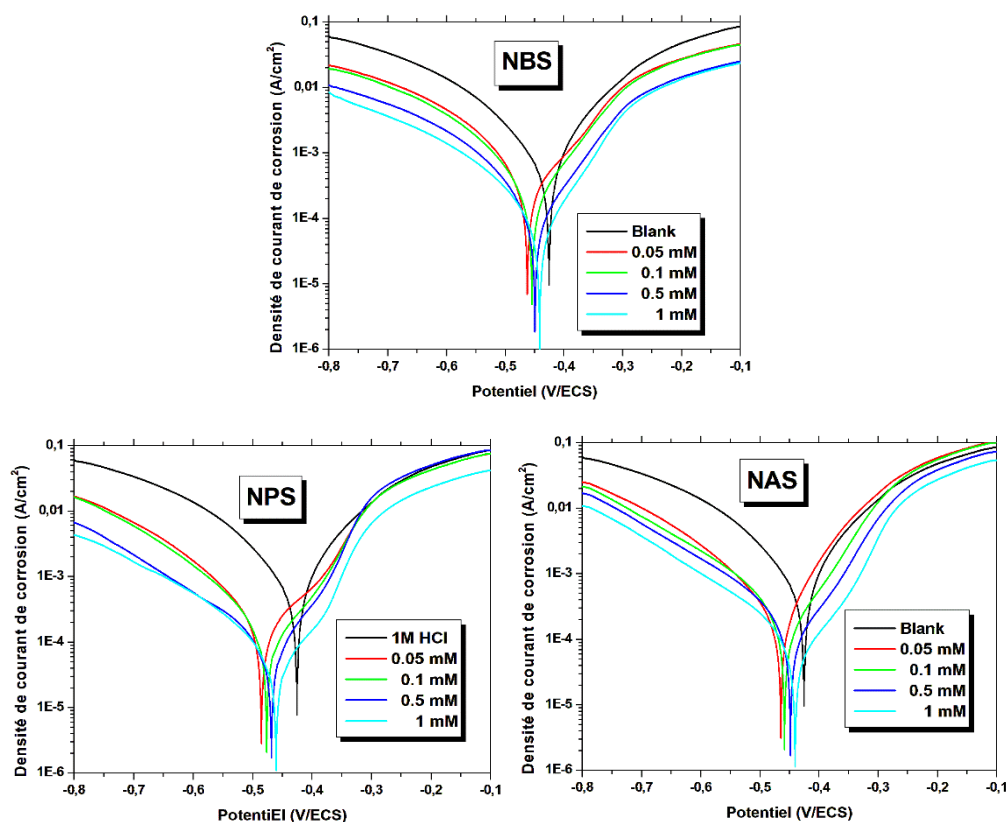
### **III.3. Polarisation potentiodynamique (PPD)**

L’effet des concentrations de trois inhibiteurs sur les courbes de polarisation potentiodynamique de l’acier au carbone dans 1 M HCl est représenté sur la Figure III.2. Le graphique montre clairement que les branches cathodiques et anodiques ainsi que le potentiel de corrosion sont affectés par les inhibiteurs.

Après avoir utilisé la méthode d'extrapolation Tafel, les résultats sont répertoriés dans le Tableau III. 1 Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations en NPS, NBS et NAS en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante. L'efficacité de l'inhibition a été calculée à l'aide de l'équation suivante (E III.1):

$$IE_{Tafel}(\%) = \left( \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (E III.1)$$

Où  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}$  sont respectivement la densité du courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.



**Figure III. 2 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C38 dans une solution de 1M HCl à différentes concentrations en NPS, NBS et NAS**

En général, avec l'inhibiteur NPS, la réduction de la densité de courant cathodique est clairement démontrée avec un déplacement du potentiel de corrosion vers un potentiel moins noble, notamment un pseudo plateau devient bien visible dans les branches anodiques ce qui réduit la densité de corrosion de l'échantillon. Pour les trois inhibiteurs, la diminution la plus

importante a été observée à 1 mM, particulièrement pour NPS, la densité de courant de corrosion qui est passée de 874,3 à 67,68  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec une efficacité d'inhibition de 92,31 %. Ce changement peut indiquer que l'inhibiteur du NPS empêche la dissolution de l'échantillon grâce à un mécanisme d'adsorption plus puissant que les autres inhibiteurs du NBS et du NAS.

**Tableau III. 1 Paramètres obtenus pour le métal étudié à diverses concentrations en NPS, NBS et NAS en milieu acide et leur efficacité d'inhibition correspondante**

[C] (mM)	$E_{\text{corr}}$ (mV/Ag-AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	$EI_{\text{PPD}}$ (%)
<b>0</b>	-425	874,3	-134,0	110	-
<b>NBS</b>					
<b>0.05</b>	-462	217.96	-126.63	99.22	75.07
<b>0.1</b>	-454	156.94	-125.42	83.11	82.05
<b>0.5</b>	-449	129.66	-118.65	78.84	85.17
<b>1</b>	<b>-441</b>	<b>108.59</b>	<b>-130.84</b>	<b>76.76</b>	<b>87.58</b>
<b>NAS</b>					
<b>0.05</b>	-444	199.78	-94.4	81.4	77.15
<b>0.1</b>	-438	136.3	-93.8	79.9	84.41
<b>0.5</b>	-435	101.16	-100.8	68.3	88.43
<b>1</b>	<b>-429</b>	<b>85.07</b>	<b>-145.2</b>	<b>66</b>	<b>90.27</b>
<b>NPS</b>					
<b>0.05</b>	-485	184.9	-117	150	78.85
<b>0.1</b>	-476	138.64	-112	107	84.14
<b>0.5</b>	-468	95.98	-128	98	89.02
<b>1</b>	<b>-460</b>	<b>67.68</b>	<b>-119</b>	<b>97</b>	<b>92.31</b>

De plus, lorsque nous avons examiné la pente de Tafel dans le domaine cathodique, nous avons constaté que la variation de  $b_c$  ne dépasse pas  $120\pm 20$  mV/dec pour NPS et NBS, alors que NAS affiche des valeurs en dehors de cet intervalle. Ce qui indique que NPS and NBS s'adsorbent en surface sans modifier le mécanisme de réaction cathodique. En revanche, la

penne de Tafel dans le champ anodique varie de manière différente, probablement liée à l'apparition d'un pseudo-plateau dépendant du potentiel appliqué. Ce plateau disparaît à un potentiel supérieur à 375 mV/Ag-AgCl, ce qui augmente brusquement la densité de courant anodique. Selon la littérature [131,132], cela pourrait être lié à la désorption de molécules inhibitrices.

Par ailleurs, les inhibiteurs de corrosion sont normalement classés en types cathodiques, anodiques ou mixtes. Cela dépend du changement de potentiel de corrosion, dans notre cas ; ce déplacement est inférieur à 85 mV. Pour cela, ces inhibiteurs peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes à prédominance cathodique [125,133,134]. Cette tendance signifie que ces inhibiteurs réduisent les sites actifs cathodiques et anodiques avec une prédominance de sites actifs cathodiques. Cela peut être dû à une barrière établie empêchant un contact complet entre le métal et la solution.

Il convient de noter que la performance de ces inhibiteurs est prouvée et ont une efficacité d'inhibition élevée, mais le mécanisme d'inhibition n'est pas encore bien élucidé, il existe une multitude de vues dans la littérature [135–137] qui décrivent l'interaction de l'inhibiteur avec la surface métallique, qui dépend généralement de la nature des hétéroatomes, de la structure du cycle aromatique et du type de liaisons qui contrôlent les propriétés électroniques de l'inhibiteur. En considérant cela, la structure chimique des inhibiteurs NBS, NAS et NPS joue un rôle crucial dans l'efficacité inhibitrice et la protection du métal.

### **III.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)**

La résistance à la corrosion de l'acier au carbone a été examinée à l'aide de mesures spectroscopiques d'impédance électrochimique (EIS), en présence de différentes concentrations des inhibiteurs. Les résultats ont été représentés sous forme de tracés de Nyquist (Figure III.3), Bode (Figure III.4) et Phase (Figure III.5).

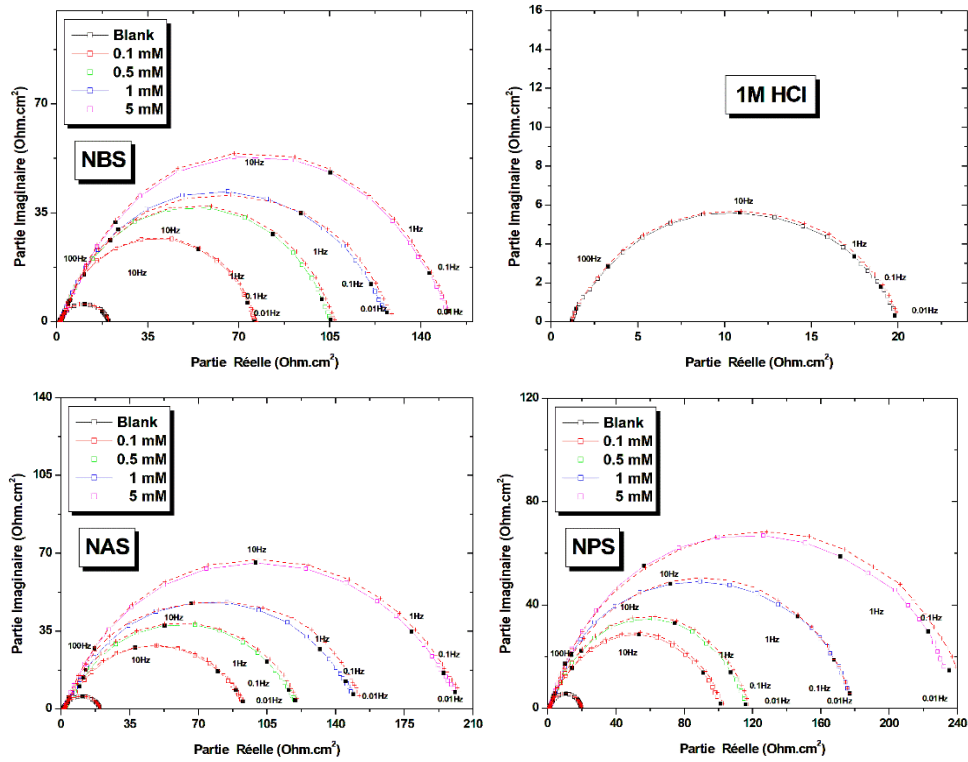


Figure III. 3 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS en milieu HCl 1 M à 298 K

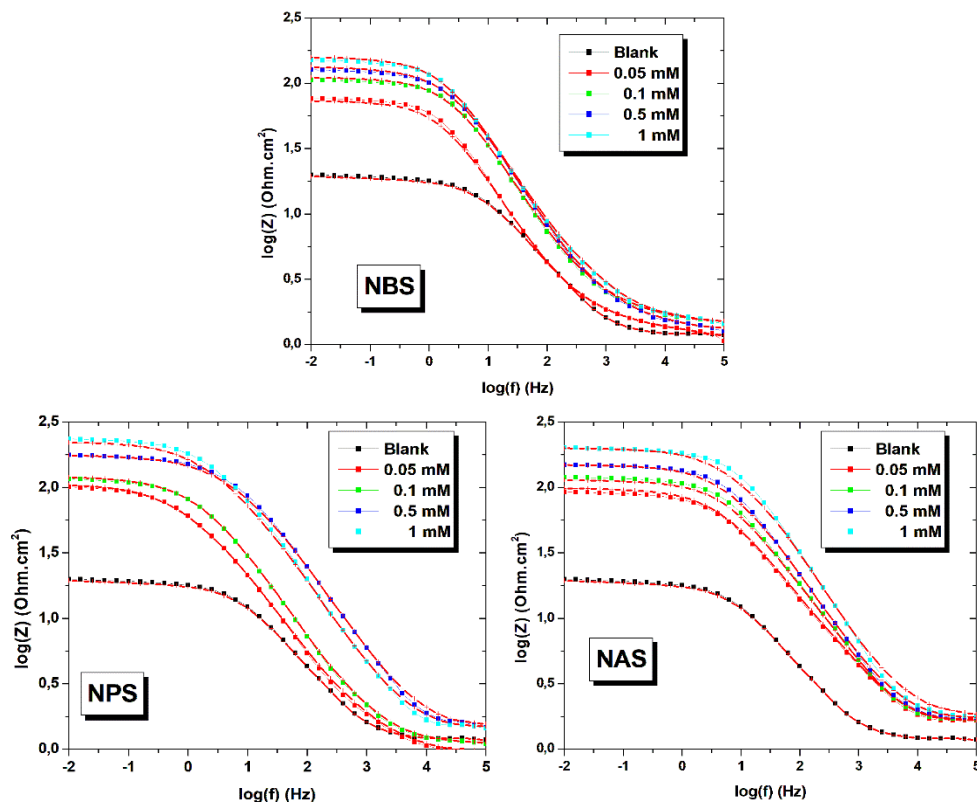
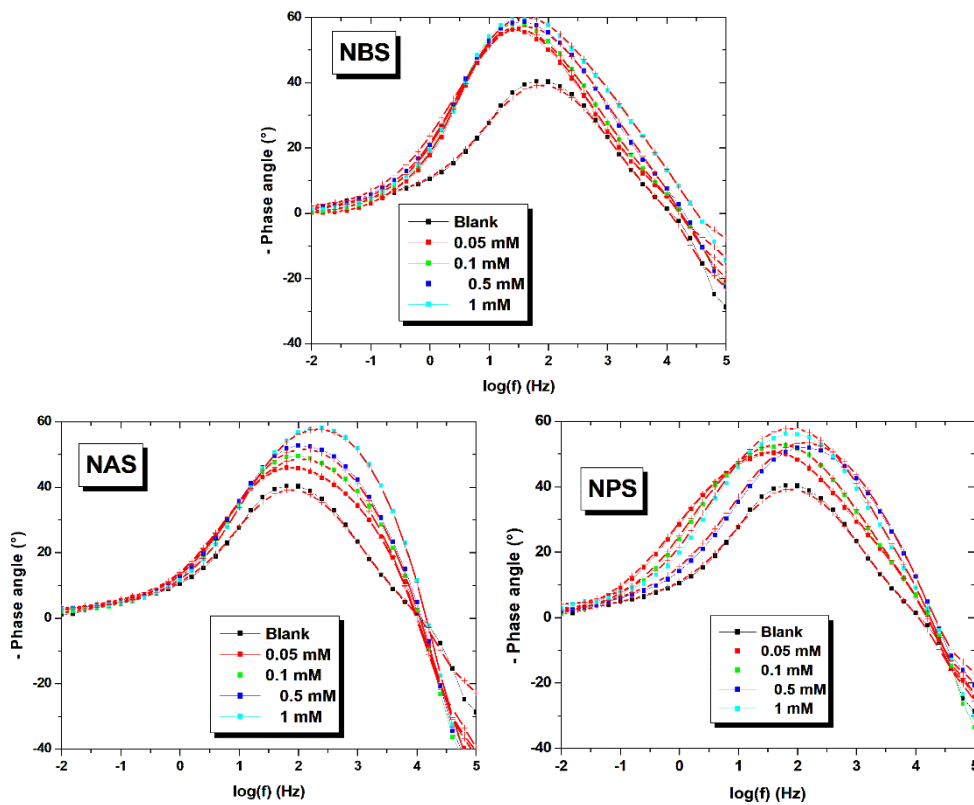


Figure III. 4 :Diagrammes d'angle de phase pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS en milieu HCl 1 M à 298 K



**Figure III. 5 : Diagrammes de Bode pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS en milieu HCl 1 M à 298 K**

À partir des tracés de Nyquist, chaque tracé montre une boucle capacitive déprimée, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui suggère que l'adsorption se produit sur une surface inhomogène.

Pour les tracés de Bode, les courbes montrent une seule constante de temps et une augmentation de l'impédance et de l'angle de phase du module en présence de différentes concentrations des composés NBS, NAS et NPS. De plus, la présence d'une constante de temps permet de proposer précisément le circuit électrique équivalent adéquat comme indiqué sur la Figure III.6.

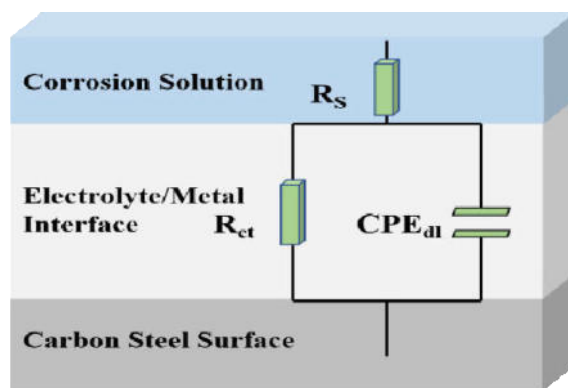


Figure III. 6 :Circuit Electrique Equivalent (CEE)

Ce modèle se compose de  $R_s$  représentant la résistance de la solution,  $R_{ct}$  la résistance de transfert de charge et  $C_{dl}$  la capacité double couche, et puisque les tracés de Nyquist montrent une boucle capacitive déprimée, ce paramètre peut être conclu via l'équation suivante (E III.2)[23]:

$$C_{dl} = \sqrt[n]{Q \cdot R_{ct}^{1-n}} \quad (E III.2)$$

$Q$  est la constante de phase élémentaire CPE,  $n$  représente l'exposant du CPE ( $-1 \leq n \leq 1$ ), les paramètres d'ajustement sont représentés en profondeur dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2.Paramètres électrochimiques tirés des courbes d'impédance pour la corrosion de l'acier C38 dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de NBS, NAS et NPS à 298 K

C (mM)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dc}$	IE (%)	$\theta$
0	1.22	18.84	844.30	0.671	-	-
<b>NBS</b>						
0.05	2.075	90.91	343.06	0.705	79.28	0.7928
0.1	1.953	102.6	245.09	0.715	81.64	0.8164
0.5	1.673	123.4	203.78	0.733	84.73	0.8473
1	1.551	149.8	167.87	0.745	87.42	0.8742
<b>NAS</b>						
0.05	1.719	90.80	276.94	0.699	79.25	0.7925

<b>0.1</b>	1.615	120.62	208.48	0.703	84.38	0.8438
<b>0.5</b>	1.506	148.64	169.18	0.755	87.41	0.8741
<b>1</b>	<b>1.416</b>	<b>200.43</b>	<b>125.46</b>	<b>0.771</b>	<b>90.60</b>	<b>0.9060</b>
<b>NPS</b>						
<b>0.05</b>	1.011	99.9	251.72	0.721	81.14	0.8114
<b>0.1</b>	1.183	116.3	216.22	0.753	83.80	0.8380
<b>0.5</b>	1.334	184.2	136.40	0.759	89.77	0.8977
<b>1</b>	<b>1.662</b>	<b>250.2</b>	<b>100.51</b>	<b>0.777</b>	<b>92.47</b>	<b>0.9247</b>

Les résultats montrent que les inhibiteurs augmentent la valeur  $R_{tc}$ , dont les performances d'inhibition ont généralement été obtenues en utilisant l'efficacité d'inhibition (E III. 3) [3,111].

$$E(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad (\text{E III. 3})$$

Par ailleurs, il ressort du Tableau III. 2 que les valeurs de concentration en inhibiteur choisies augmentent l'efficacité de l'inhibition et réduisent la  $C_{dc}$ , ce qui peut se traduire par l'augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice qui fait barrière contre la corrosion du substrat métallique.

De plus, cette barrière augmente la surface inactive, ce qui réduit l'oxydation de la surface métallique. De nombreux scientifiques ont lié cet effet au processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [138–141]. D'après ces résultats, le NPS représente une meilleure performance augmentant la  $R_{tc}$  de  $18.84 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à  $250.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et diminuant la  $C_{dc}$  de  $844.30 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $100.51 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , Cela est expliqué par l'adsorption de ce composé à la surface métallique.

### III.5. Isothermes d'adsorption

Pour étudier l'effet de l'adsorption sur l'inhibition à la corrosion, les isothermes d'adsorption peuvent fournir les informations nécessaires pour expliquer ce processus. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est l'une d'entre elles qui peut fournir une excellente explication, en utilisant le degré de couverture superficielle par l'inhibiteur sur la surface métallique en fonction de sa concentration (E III. 4) [142,143].

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

$C_{inh}$  est la concentration de l'inhibiteur,  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre d'adsorption et  $\theta$  est la couverture de l'inhibiteur, calculée à partir de l'efficacité d'inhibition collectée à partir des mesures de Nyquist. Le résultat de ce modèle est présenté sur la Figure III.7, une forte corrélation a été notée, ce qui valide ce modèle et corréle le mode d'adsorption en tant que barrière monocouche [71].

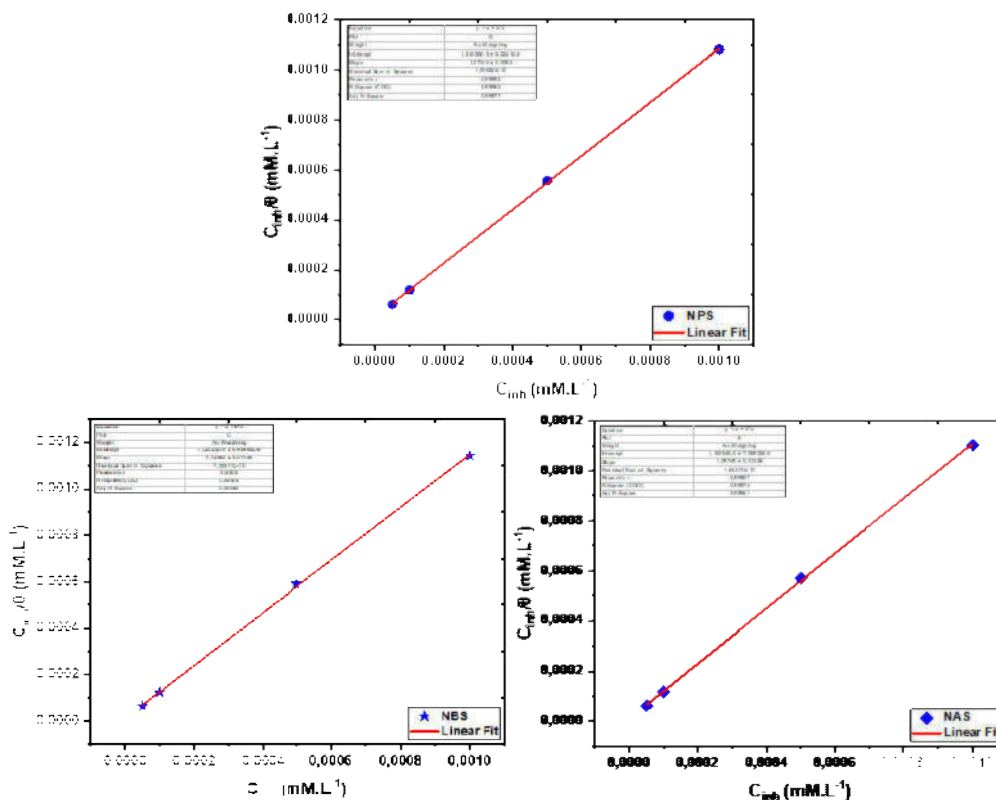


Figure III. 7 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 1 mM de NBS, NAS et NPS

D'un autre côté, l'énergie libre standard d'adsorption est cruciale pour comprendre le mécanisme d'adsorption ; et il a été obtenu par  $K_{ads}$  en utilisant l'équation suivante (E III. 5) [95]:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K_{ads} * C_{solvent}) \quad (E III. 5)$$

Où R est la constante uniforme des gaz, T représente la température absolue et 55,5 définit la concentration d'eau dans la solution (mol/L). D'après le Tableau III. 3, la  $\Delta G_{ads}$  calculée est de l'ordre  $-38,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; cette valeur est inférieure à  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et supérieure à  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  , sur la base de la littérature [144,145], cela peut être attribué à une adsorption mixte, combinant à la fois des aspects physiques et chimiques, suggérant que ces inhibiteurs agissent selon deux comportements avec la surface active du métal.

Le premier type agit par physisorption (interaction électrostatique), et l'autre crée une liaison chimique par processus de chimisorption (partage ou transfert d'électrons). De plus, la valeur  $K_{ads}$  est significative, ce qui signifie que ces inhibiteurs s'adsorbent sans effort sur la surface métallique [127].

**Tableau III. 3.** Constante d'équilibre, coefficient de régression et enthalpie libre d'adsorption de NBS, NAS et NPS d'acier C38 dans HCl 1M.

<b>Inhibitor</b>	<b>K</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><math>\Delta G_{ads}^0 (Kj. mol^{-1})</math></b>
<b>NBS</b>	0.979 10 <sup>5</sup>	0.99	-38.44
<b>NAS</b>	0.859 10 <sup>5</sup>	0.99	-38.12
<b>NPS</b>	0.822 10 <sup>5</sup>	0.99	-38.01

### III.6. Paramètres thermodynamiques

Pour étudier plus en détail l'inhibition de la corrosion et les paramètres thermodynamiques, l'effet de la température dans la plage de 293 à 323 K a été étudié (Figure III.8). En l'absence d'inhibiteurs, la figure montre que la température modifie la résistance à la corrosion du métal en augmentant la cinétique de corrosion, et cet effet est atténué en présence de 1 mM d'inhibiteurs.

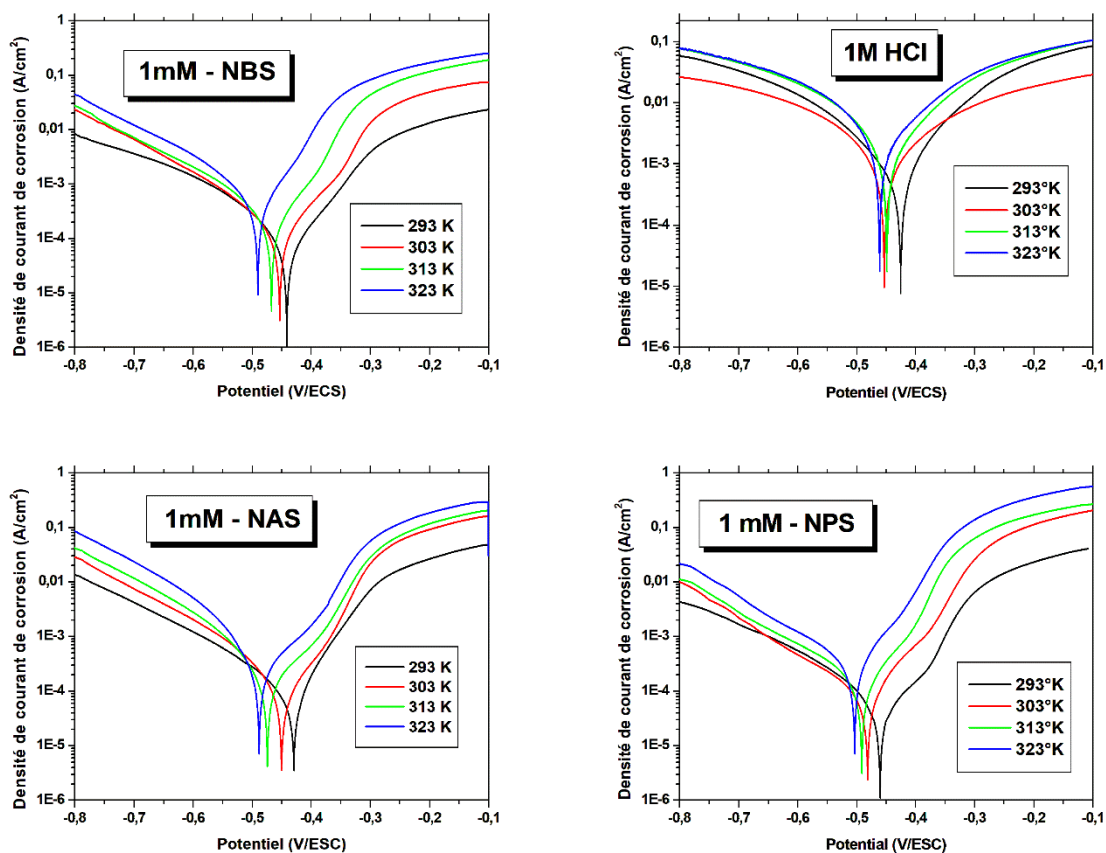


Figure III. 8 : Courbes intensité-potentiel du métal étudié à différentes températures en milieu acide sans et avec la concentration optimale de 1mM en NPS, NBS et NAS.

Par ailleurs, l'efficacité d'inhibition obtenue reste comprise entre 71% et 92% (Tableau III. 4). Cela confirme que l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique a été déstabilisée. De plus, la température est un paramètre cinétique ; des valeurs élevées peuvent perturber le système solution/surface, affectant la capacité d'adsorption des inhibiteurs. En

effet, la présence de NPS est plus efficace que celle d'autres inhibiteurs, révélant une plage d'efficacité de 81 % à 92 %.

**Tableau III. 4.**  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  et  $EI_{PPD}$  pour C38 à 1mM en NPS, NBS et NAS dans 1M HCl à différentes températures.

[C] (mM)	T (°K)	$E_{corr}$ (mV/Ag-AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	EI%
<b>0</b>	293	-425	874,3	-
	303	-453	1045,7	-
	313	-449	1164,3	-
	323	-461	1763,2	-
<b>NBS</b>				
<b>1</b>	293	-441	108.59	87.58
	303	-453	170.95	83.65
	313	-467	261.04	77.58
	323	-490	505.49	71.33
<b>NAS</b>				
<b>1</b>	293	-429	85.07	90.27
	303	-450	151.73	85.49
	313	-474	242.87	79.14
	323	-488	466.19	73.56
<b>NPS</b>				
<b>1</b>	293	-460	67.68	92.31
	303	-481	118.1	88.71
	313	-491	165.12	85.82
	323	-503	330.38	81.26

D'autres paramètres qui reflètent la nature de l'échange thermique et du désordre du système sont respectivement la chaleur standard d'adsorption  $\Delta H_a$  et l'entropie standard ( $\Delta S_a$ ).

Ces paramètres sont calculés selon l'équation suivante. (E III. 6) [70]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{E III. 6})$$

Où  $i_{corr}$  est la densité du courant de corrosion, N est le nombre d'Avogadro, h est la constante de Planck. En outre, l'équation d'Arrhenius est utilisée pour évaluer l'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) de dissolution du métal (E III. 7) [71], dont K est le facteur de fréquence, tous ces paramètres sont calculés à l'aide de la Figure III.9 et Figure III.10.

$$i_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{E III. 7})$$

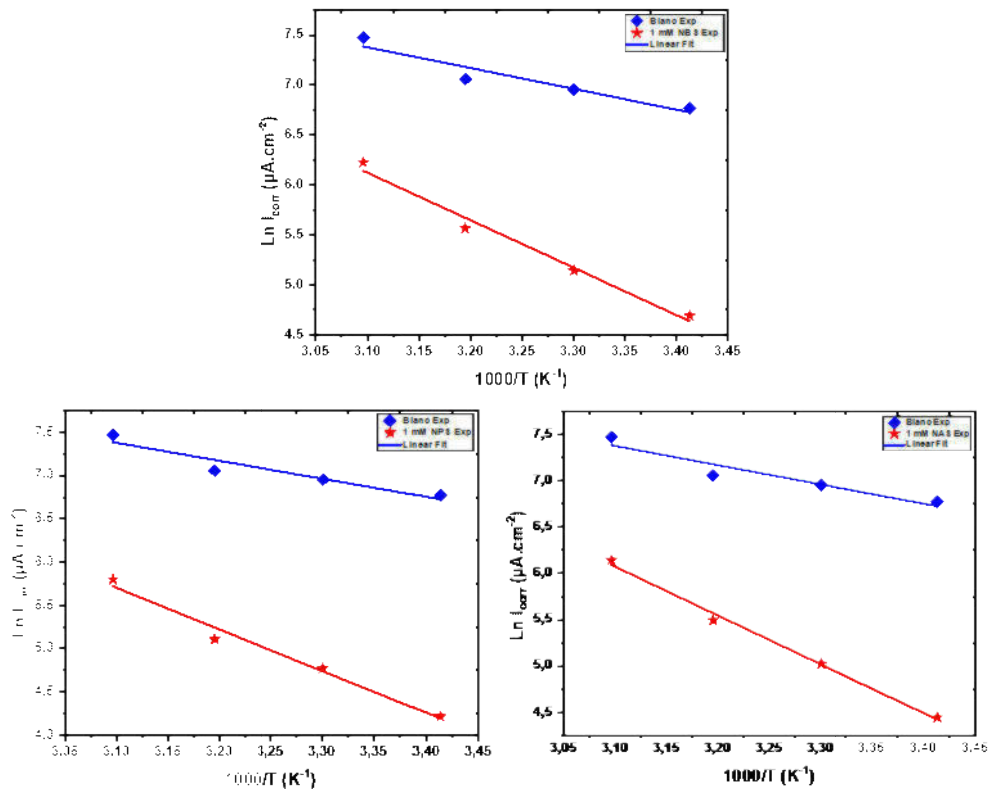


Figure III. 9 :  $\ln(i_{corr})$  en fonction de  $1000/T$  pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de 1mM en NPS, NBS et NAS à différentes températures.

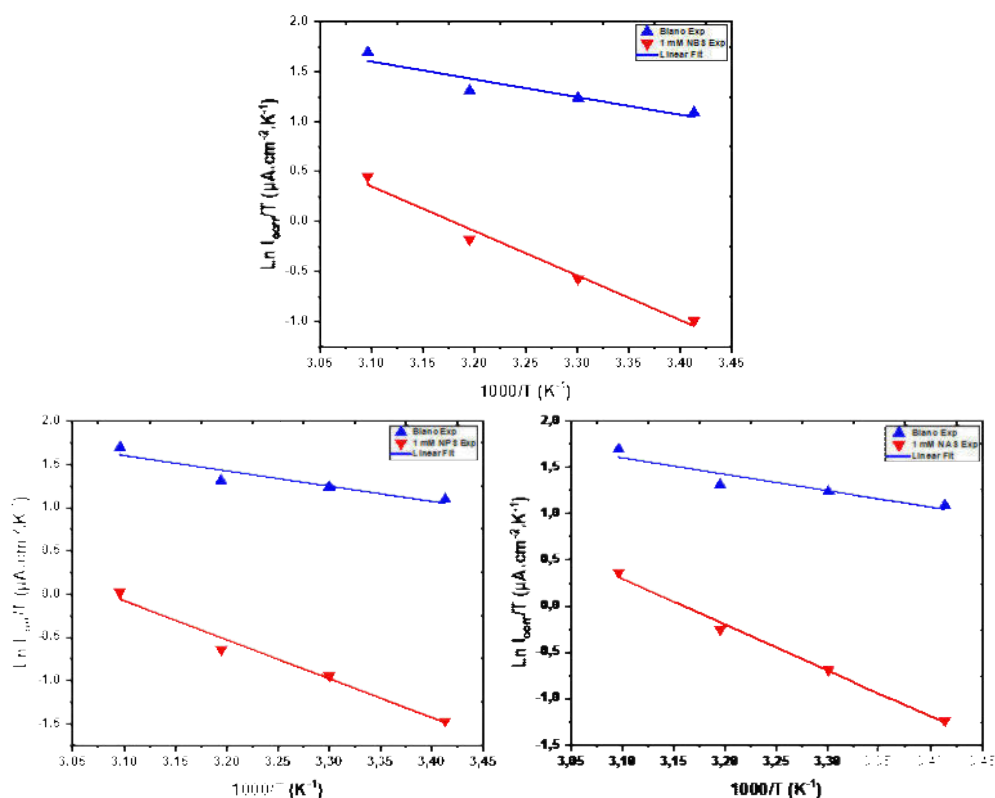


Figure III. 10 :  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1000/T$  pour l'électrode de travail utilisé dans une solution acide en absence et en présence de 1mM en en NPS, NBS et NAS à différentes températures.

Les figures III. 9 et 10 montrent que les tracés d'Arrhenius affichent des lignes droites ; pour lequel les valeurs  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  et  $\Delta S^*$  pour le système Blanc, NBS, NAS et NPS sont extraites.

Tableau III. 5. Paramètres d'activation de l'acier C38 en milieu HCl 1M sans et avec addition de NPS, NBS et NAS à 1 mM.

	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<b>Blanc</b>	17.27	14.71	-138.58
<b>1 mM NBS</b>	39.50	36.94	-80.11
<b>1 mM NAS</b>	43.79	41.23	-67.25
<b>1 mM NPS</b>	39.97	37.41	-82.19

Comme observé dans le Tableau III. 5, l'énergie d'activation  $E_a$  est augmentée en présence de 1 mM d'inhibiteurs, ce qui signifie que les inhibiteurs diminuent le taux de corrosion de la surface métallique. De plus, les valeurs sont supérieures à 17,27 kJ/mol, ce qui correspond au blanc. Ainsi, le mécanisme principal d'inhibition est le processus de physisorption [146].

En revanche, le  $\Delta H_a$  obtenu à partir de l'équation (E III. 6) est positif dans tous les cas et augmente en présence d'inhibiteurs, ce qui signifie que le système étudié absorbe l'énergie de son environnement (réaction endothermique). D'une autre manière, la présence d'inhibiteurs entraîne une augmentation de l'entropie standard ( $\Delta S_a$ ), qui mesure le degré de désordre du système.

### III.7. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage couplé avec EDX

Les photos de MEB de la surface métallique en l'absence et en présence de NBS, NAS et NPS, après 24 h d'immersion sont présentées sur la Figure III. 11, et l'analyse EDX sur la Figure III.12.

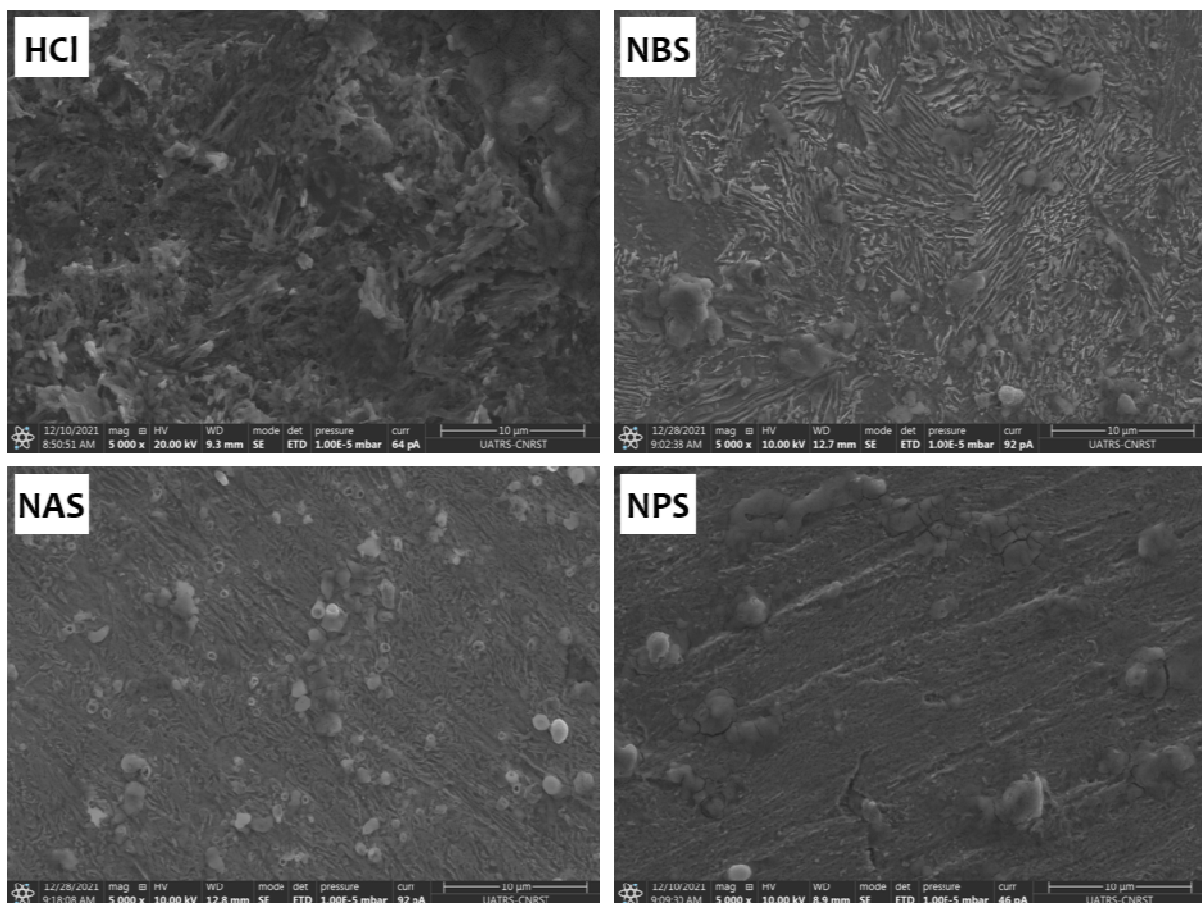


Figure III. 11 : Micrographies MEB de la surface d'acier C38 après immersion de 24h à 293 K : HCl, NBS, NAS et NPS.

En l'absence d'inhibiteur, nous avons constaté que la surface métallique subit de sévères attaques. En revanche, après l'ajout de l'inhibiteur, nous avons remarqué une diminution de toute forme de corrosion, notamment en présence de NPS, cela peut montrer que la formation d'un film sur la surface métallique agit comme une barrière contre la corrosion.

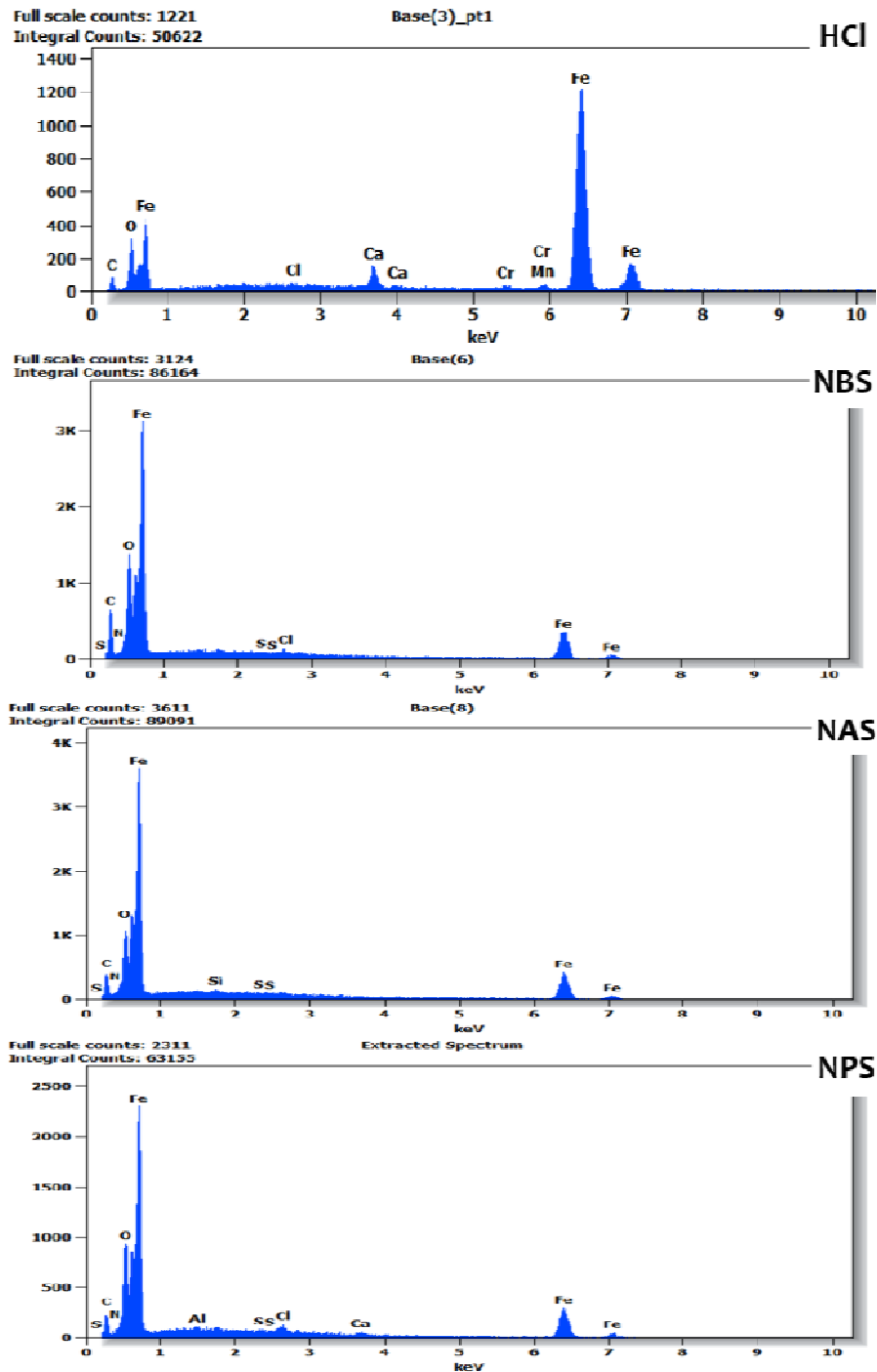


Figure III. 12 : Analyse par l'EDX de la surface de l'acier C38 après immersion de 24h à 293 K: (HCl, NBS, NAS et NPS).

En outre, en présence des inhibiteurs, l'analyse EDX (Figure III.12) montre des pics caractéristiques de certains éléments constituant l'acier C38 et des raies supplémentaires telles que le soufre et l'azote, indiquant la participation de ces molécules à la formation du film sur la surface de l'acier C38. De plus, les pics de fer (Fe) ont diminué par rapport à l'échantillon non inhibé, cette diminution des raies de fer (Fe) peut être due à la présence de ce film sur la surface métallique.

### **III.8. Conclusion**

L'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique a été étudiée en utilisant la NBS, NAS et NPS comme inhibiteur. Les inhibiteurs forment une couche protectrice qui augmente la résistance au transfert de charge de l'acier C38, et cet effet semble réduire les densités de courant anodique et cathodique. De plus, le mode d'adsorption de ces inhibiteurs est conforme à l'isotherme de Langmuir, ce qui suggère que ces inhibiteurs s'adsorbent sans effort sur la surface métallique, formant une barrière monocouche.

Par ailleurs, La conséquence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur a été examinée, et elle s'est avérée affectée par l'augmentation de la température, confirmant que le processus par lequel l'acier retient l'inhibiteur sous forme d'un film mince se produit entre la physisorption et la chimisorption. En outre, les paramètres thermodynamiques ont montré que le système étudié absorbe l'énergie de son environnement et renforce la présence du processus d'adsorption. En outre, les images de MEB confirment ce comportement, et une diminution de toute forme de corrosion, notamment en présence de NPS. Ces résultats pertinents illustrent les performances de cet inhibiteur pour prouver l'inhibition de la corrosion, ce qui permettra de réduire le coût de la corrosion dans le domaine industriel, principalement en milieu acide.

## **CHAPITRE IV : CALCUL THEORIQUE**

## **IV.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous explorerons les approches théoriques suivantes : la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les simulations de dynamique moléculaire et la méthode de Monte-Carlo. Notre objectif est de démystifier le processus d'adsorption des inhibiteurs spécifiquement choisis à la surface métallique que nous étudions.

Les approches théoriques de chimie quantique sont maintenant reconnues un outil très puissant afin de comprendre la réactivité des composés hétérocycliques testés et tenter de faire la corrélation avec leur aptitude à inhiber la corrosion des surfaces métalliques. Partant par les résultats expérimentaux réalisés sur les molécules de saccharines NPS, NAS et NBS, nous sommes intéressés de mener une étude quantique de ces composés utilisant la DFT pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption sur la surface métallique du fer utilisée.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été appliquées afin de bien comprendre l'adsorption à l'interface inhibiteur/métal en prenant la considération tous éléments de l'expérience à savoir, le milieu d'étude, la surface d'élément le plus actif (Fer), la température et bien sûr les inhibiteurs étudiés. Récemment, elle est utilisée comme un outil moderne d'envisager la configuration interfaciale réelle des composés inhibiteurs à l'interface du système électrode/électrolyte [147].

## **IV.2. Résultats de la DFT**

L'HOMO et le LUMO (Figure IV. 1) sont fréquemment utilisés comme lignes directrices dans la modélisation moléculaire et la vérification des mécanismes pour déterminer si une réaction se déroule correctement et quels groupes de molécules sont impliqués[128,148,149]. Les électrons qui donnent aux parties de la molécule qui acceptent les électrons sont représentés par l'HOMO, tandis que les régions de la molécule qui sont des donneurs nets sont représentées par le LUMO.

La Figure IV. 1 illustre les HOMO et LUMO OM et MEP des inhibiteurs, le Tableau IV. 1 énumère les indices DFT courants.

L'HOMO et le LUMO sont principalement répartis sur l'un des cycles phényles de la molécule contenant des hétéroatomes (oxygène, soufre et azote). Le HOMO et le LUMO ont une valeur élevée pour les inhibiteurs en raison de leur capacité à interagir avec la surface Fe(110) par le biais du don et de l'acceptation d'électrons[4,127,150–157].

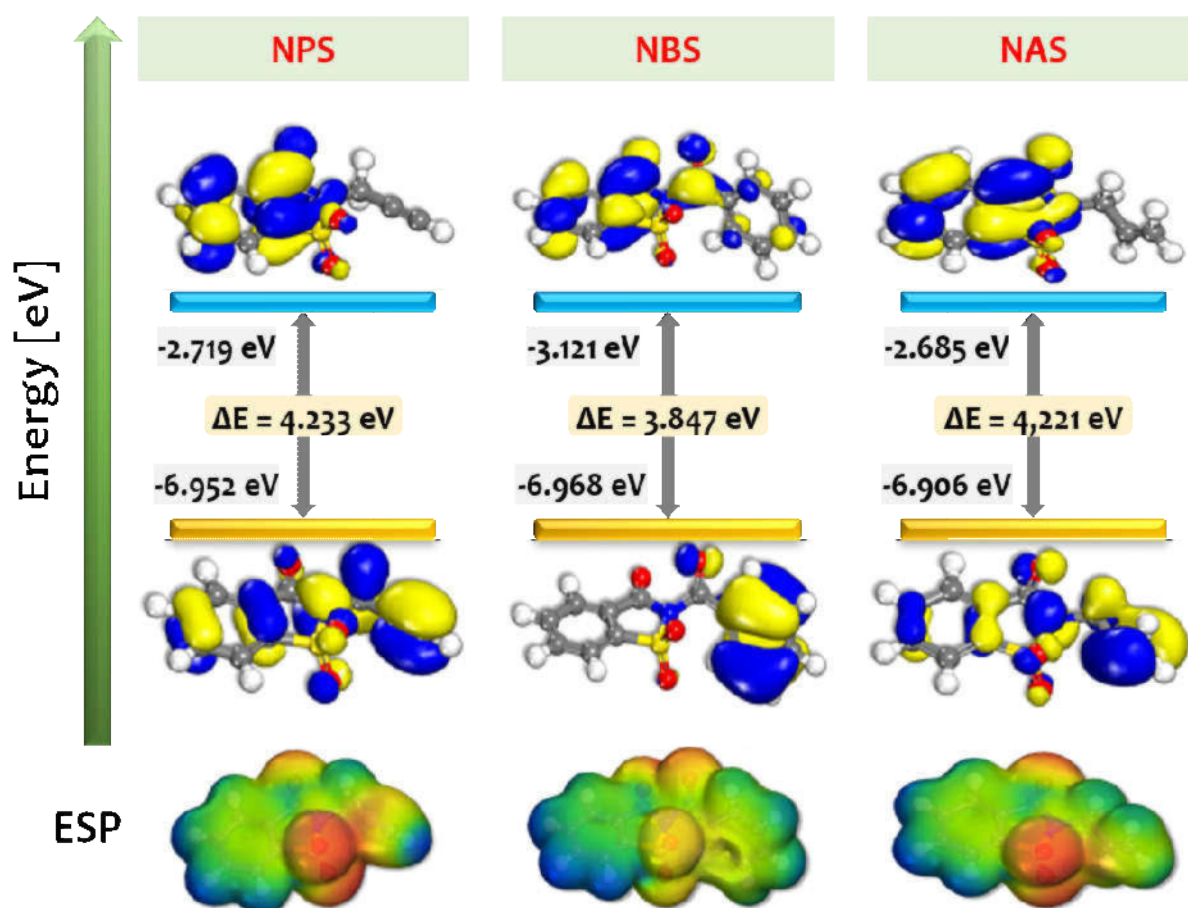


Figure IV. 1. Inhibiteurs : Surfaces HOMO, LUMO et ESP

Lorsque l'on analyse leur affinité électronique et leur potentiel d'ionisation, le comportement est également visible, ce qui se traduit par une capacité équivalente. En outre, la propension des inhibiteurs à l'adsorption sur les surfaces métalliques est étayée par une

valeur appropriée de la douceur et une dureté relative comparativement faible [155,157–159]. La méthode des Charges de Mulliken Moléculaire a montré des caractéristiques utiles pour prédire les sites (atomes) prédisposés des inhibiteurs à l'adsorption sur les métaux. On pense généralement que les molécules d'inhibiteur et l'action moyenne sur la surface du fer se produisent sur l'atome ayant la charge négative la plus élevée [156].

**Tableau IV. 1. Paramètres chimiques théoriques calculés pour les inhibiteurs.**

<b>Paramètres théoriques</b>	<b>NPS</b>	<b>NBS</b>	<b>NAS</b>
<b>HOMO</b>	-6.952	-6.968	-6.906
<b>LUMO</b>	-2.719	-3.121	-2.685
<b><math>\Delta E(\text{HOMO-LUMO})</math></b>	4.233	3.847	4.221
<b>Énergie d'ionisation (I)</b>	6.952	6.968	6.906
<b>Affinité des électrons (A)</b>	2.719	3.121	2.685
<b>Électronégativité (X)</b>	4.836	5.045	4.796
<b>Dureté globale (<math>\eta</math>)</b>	2.117	1.924	2.111
<b>Potentiel chimique (<math>\pi</math>)</b>	-4.836	-5.045	-4.796
<b>Douceur globale (<math>\sigma</math>)</b>	0.472	0.520	0.474
<b>Electrophile globale (<math>\omega</math>)</b>	5.524	6.615	5.448
<b>Pouvoir électro donateur (<math>\omega^-</math>)</b>	8.206	9.377	8.110
<b>Pouvoir électro-appétant (<math>\omega^+</math>)</b>	3.371	4.333	3.314
<b>Electrophile nette (<math>\Delta\omega^{+-}</math>)</b>	3.249	4.226	3.191
<b>Fraction d'électrons transférés (<math>\Delta N</math>)</b>	-0.379	-0.472	-0.371
<b>Énergie de l'Inh aux métaux (<math>\Delta N</math>)</b>	0.304	0.428	0.290
<b><math>\Delta E</math> rétro-donation</b>	-0.529	-0.481	-0.528

La Figure IV. 2 présente les Charges de Mulliken Moléculaire des inhibiteurs. Les atomes O, S et N de l'inhibiteur contiennent les charges les plus négatives, ce qui indique que

ces centres ont une densité électronique maximale et interagissent avec la surface du métal. Ceci est également évident dans la figure 2, qui montre le potentiel électrostatique (ESP) des inhibiteurs (zone en rouge).

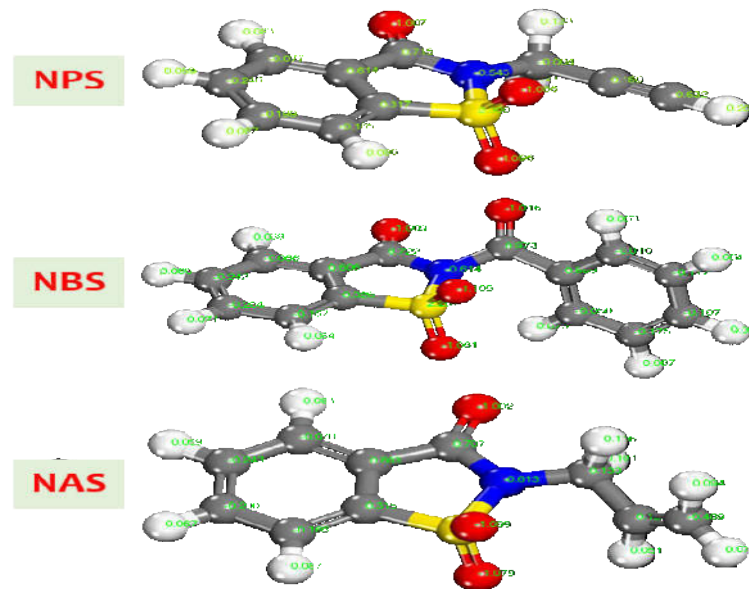


Figure IV. 2. Les charges de Mulliken Moléculaire pour les inhibiteurs : NPS, NBS et NAS

### IV.3. Simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire

Les configurations d'énergie les plus basses pour les molécules d'inhibiteurs sur la surface du métal dans les milieux corrosifs simulés sont présentées dans la Figure IV. 3. Les géométries d'adsorption de l'inhibiteur (comme suggéré par les charges de Mulliken) démontrent que les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre améliorent l'adsorption. En raison de cette affinité d'adsorption, une couche anticorrosion se forme à la surface du métal, protégeant ce dernier.

L'évaluation de l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface métallique est effectuée par le calcul des énergies d'adsorption à l'aide de l'équation suivante [160].

$$E_{ads} = E_{total} - [E_{surface + eau} + E_{inhibiteur}] + E_{eau} \quad (E IV. 1)$$

où :  $E_{total}$  est l'énergie totale du système résultant de l'interaction inhibiteur-métal ;

$E_{surface + eau}$  et  $E_{inhibiteur + eau}$  est l'énergie du système en absence et en présence d'inhibiteur.

Dans la boîte de simulation, des configurations moléculaires aléatoires aussi grandes que possible (ions ou molécules) sont choisies pour chaque MC. La Figure IV. 4 illustre une situation dans laquelle l'énergie moyenne du système a atteint un plateau après l'utilisation d'un plus grand nombre de ces systèmes, ce qui indique que l'équilibre énergétique du système a été atteint (après 400 000 étapes).

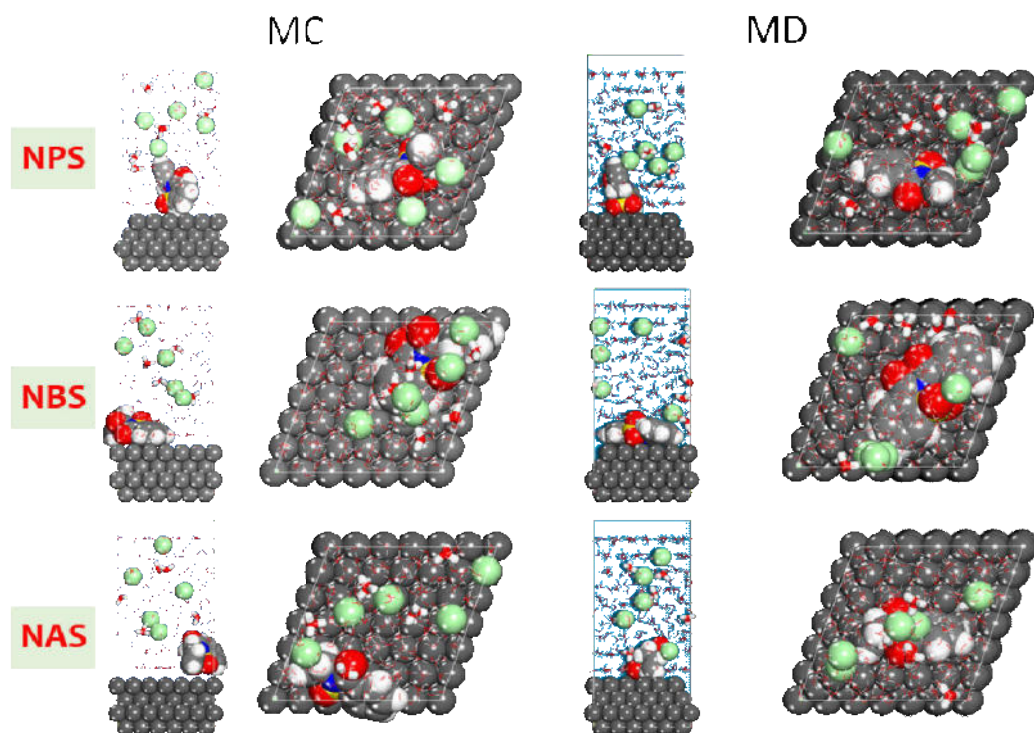


Figure IV. 3. MC et MD obtenus à partir des configurations d'adsorption des inhibiteurs dans les milieux de corrosion simulés sur la surface Fe(110).

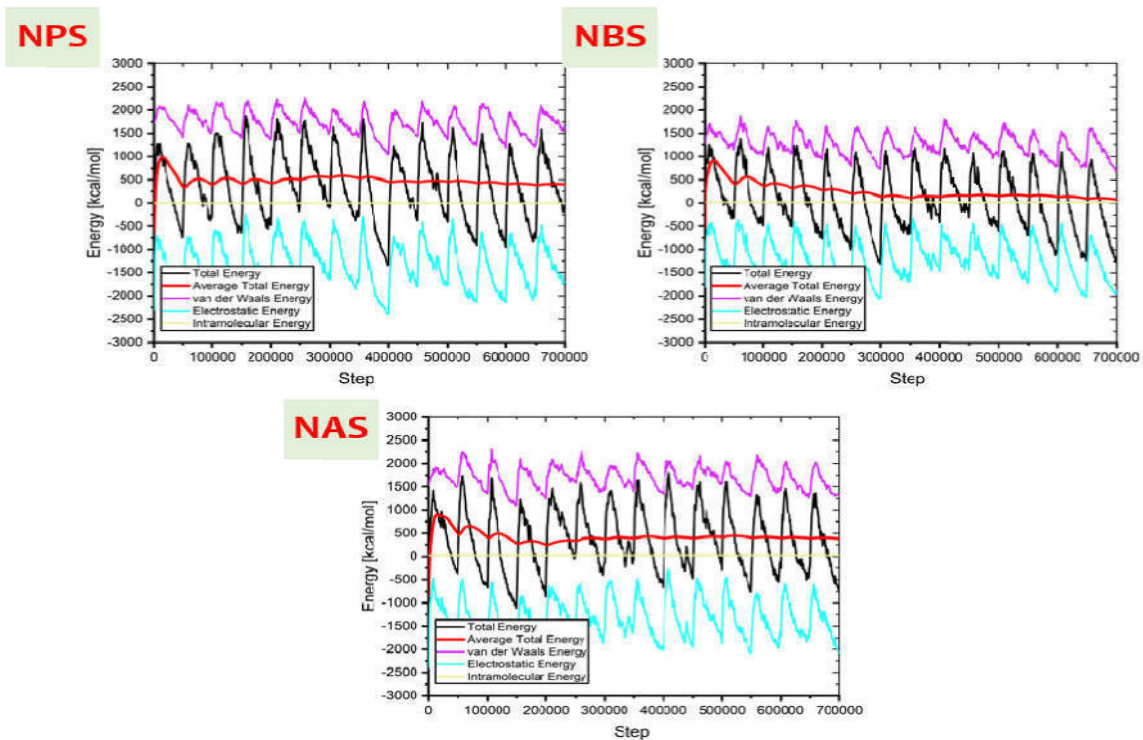


Figure IV. 4. Contribution des différents termes énergétiques lors des calculs MC.

Les calculs de Monte Carlo correspondent assez bien aux données expérimentales. La valeur négative substantielle de l'énergie d'adsorption (Figure IV. 5) confirme la spontanéité du processus d'adsorption [150].

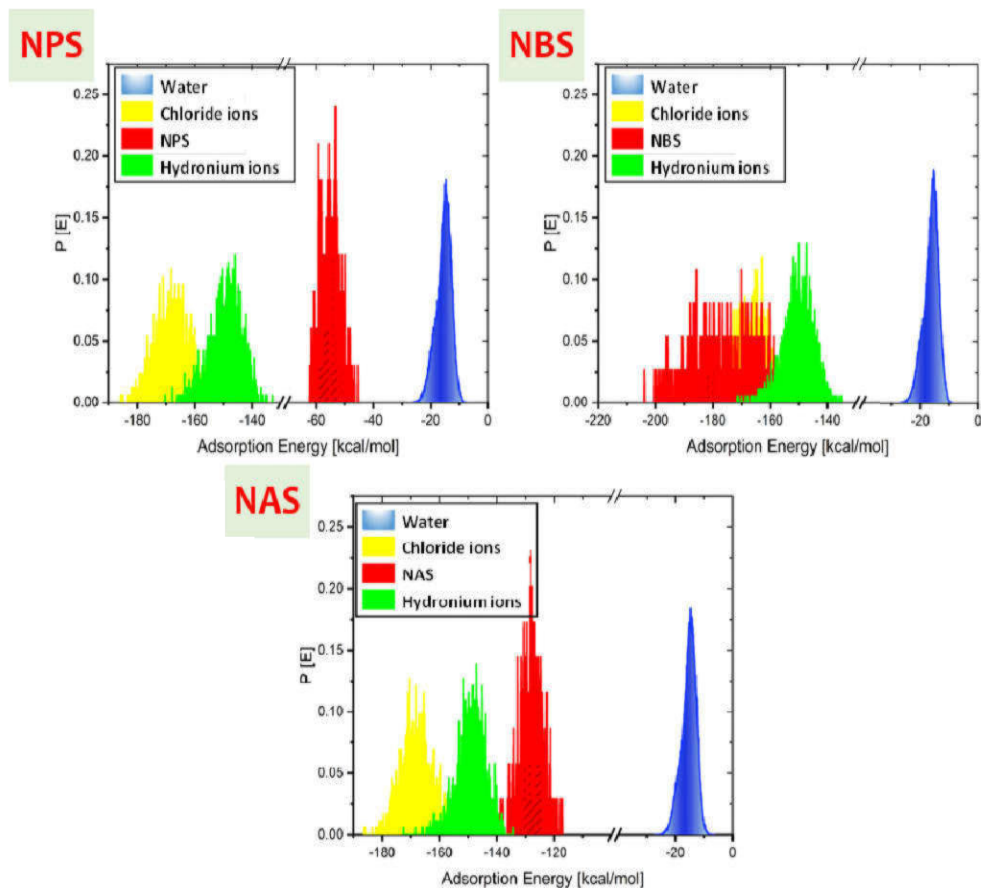


Figure IV. 5 Distribution des énergies d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du fer obtenue par via MC.

Les simulations MD permettent de suivre et d'enregistrer la dynamique de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [161–163]. L'observation des fluctuations de température probables au cours de la simulation MD est une technique permettant de garantir que le système a atteint l'énergie la plus basse. La Figure IV. 6 montre que la dérive de la température est faible, ce qui indique que le MD de notre système a été exécuté avec succès.

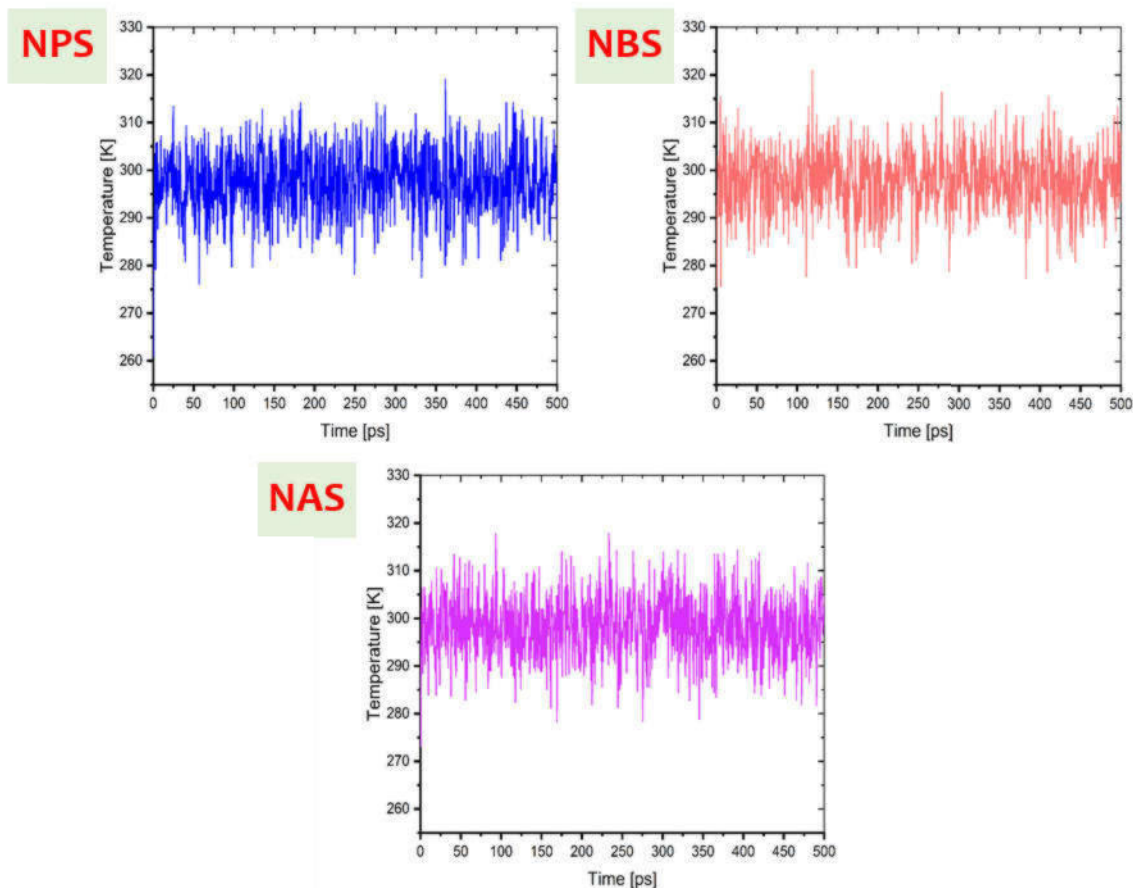


Figure IV. 6. Fluctuation de la température ( $T=298$  K) pendant les essais de simulation numérique dans le milieu de corrosion simulé.

D'après les calculs MC, les atomes O, S et N sont responsables de l'adsorption de l'inhibiteur. L'énergie d'adsorption montre que, parce que l'inhibiteur interagit fermement avec la surface, il s'y pose pratiquement à plat, limitant la capacité des espèces de corrosion à atteindre la surface et réduisant ainsi la vitesse de corrosion du Fe (110).

L'examen de la fonction de distribution radiale (FDR) estimée des atomes d'oxygène à partir de l'horizontale de la surface métallique représentée dans la Figure IV. 7 confirme cette conclusion.

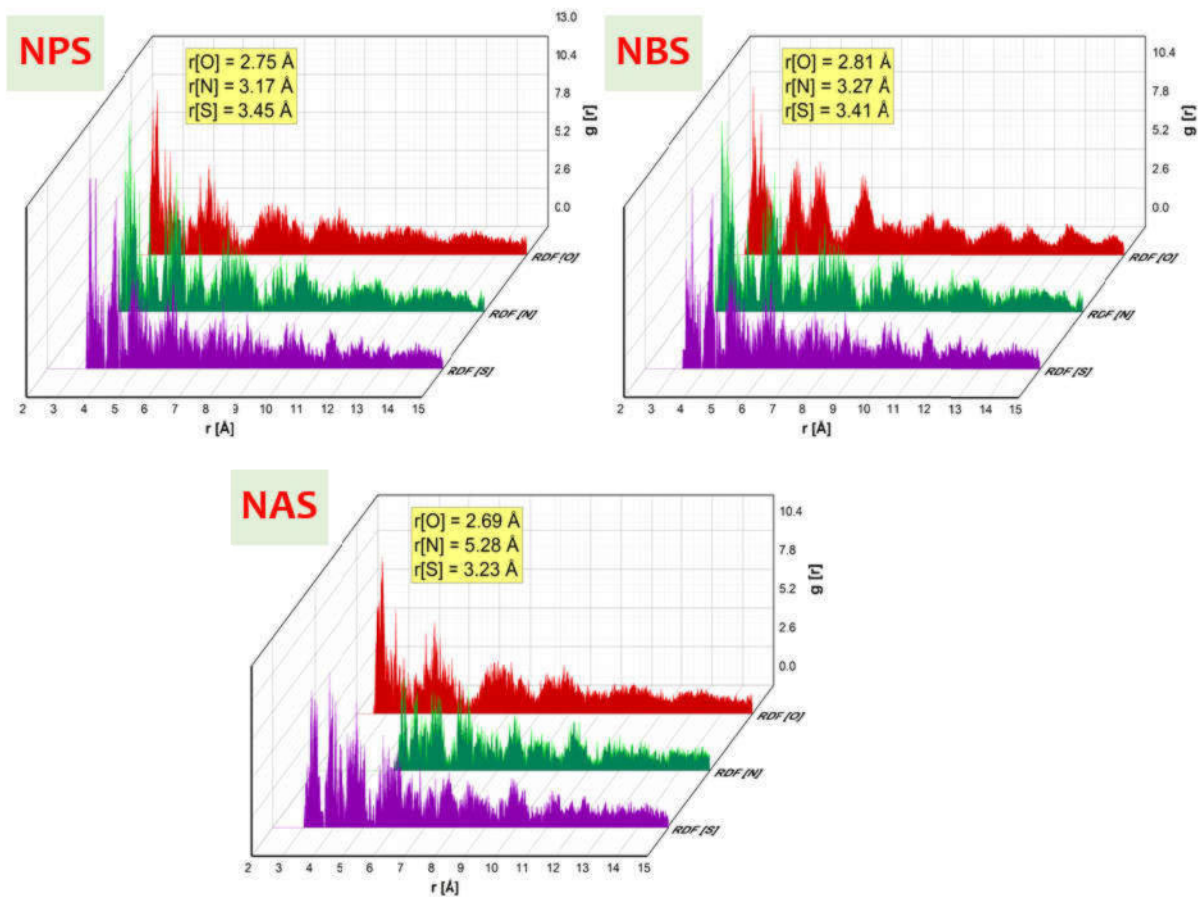


Figure IV. 7. Atomes d'oxygène et d'azote RDF pour les inhibiteurs sur la surface Fe(110) obtenus par MD.

On pense généralement que l'existence d'un pic dans le graphique RDF d'un ou de plusieurs atomes spécifiques et de la surface entre 1 et 3,5 Å indique une chimisorption, mais la présence de pics RDF de physisorption est attendue à des distances plus longues (généralement  $> 3,5$  Å)[123,164].

Les résultats de la RDF indiquent que les inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface du métal. Les résultats des analyses MD et RDF confirment la forte propension des inhibiteurs à s'adsorber et à protéger le métal, en raison de leur remarquable capacité à attirer et à retirer des électrons de la surface du métal [124].

#### **IV.4. Conclusion**

Les centres d'adsorption des inhibiteurs ont été déterminés à l'aide de calculs DFT. La preuve moléculaire du comportement d'adsorption (géométrie) et de l'énergie d'adsorption de la molécule d'inhibiteur sur la surface du fer est fournie par les calculs MC et MD, qui confirment le contact d'adsorption fort de l'inhibiteur avec la surface du métal. Les résultats théoriques (DFT, MC et MD) confirment les résultats expérimentaux.

## **Conclusion générale et perspectives**

## CONCLUSION GÉNÉRALE

À l'aide d'évaluations expérimentales et théoriques, cette contribution vise à déterminer la dégradabilité de l'acier au carbone dans l'environnement acide d'une solution chlorhydrique et l'efficacité des composés de N-benzoyl saccharine (NBS) et de la N-allyl saccharine (NAS), la N-propargyl saccharine (NPS) comme inhibiteurs. Les résultats indiquent que :

- Les trois molécules étudiées, NBS, NPS et NAS, agissent bien comme inhibiteurs de l'acier C38 en milieu acide.
- NBS et NAS, NPS sont des inhibiteurs mixtes, selon les mesures de polarisation.
- Des études électrochimiques sur l'impédance et la polarisation ont démontré que l'action inhibitrice du NPS est supérieure à celle du NBS et du NAS.
- La conséquence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur a été examinée, et elle s'est avérée affectée par l'augmentation de la température, confirmant que le processus par lequel l'acier retient l'inhibiteur sous forme d'un film qui implique entre la physisorption et la chimisorption.
- La technique d'analyse de surface SEM-EDX a fourni les informations nécessaires sur le produit de corrosion de l'acier dans le cas de l'utilisation des trois inhibiteurs.
- Les sites d'adsorption les plus favorables des molécules NBS et NAS, NPS ont été trouvés par les calculs DFT. Les simulations MC et MD ont également montré que la géométrie d'adsorption de la molécule inhibitrice et l'énergie d'adsorption sur la surface du fer sont affectées par la nature de l'interaction entre la molécule inhibitrice et la surface du fer. DFT, MC et MD soutiennent tous les résultats expérimentaux selon lesquels les molécules NBS, NAS et NPS ont un fort contact d'adsorption avec la surface métallique.

**Comme perspective, nous percevons de faire les travaux suivants :**

- L'étude du pouvoir inhibiteur de ces composés dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que l'acier inoxydable, l'aluminium
- La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme XPS, Raman,...

## REFERENCES

- [1] G. Koch, Cost of corrosion, in: Trends Oil Gas Corros. Res. Technol., Elsevier, 2017: pp. 3–30. doi:10.1016/B978-0-08-101105-8.00001-2.
- [2] D. Chebabe, S. About, M. Damej, A. Oubair, Z. Lakbaibi, A. Dermaj, H. Benassaoui, M. Doubi, N. Hajjaji, Electrochemical and Theoretical Study of Corrosion Inhibition on Carbon Steel in 1M HCl Medium by 1,10-Bis(4-Amino-3-Methyl-1,2,4-Triazole-5-Thioyl)Decane, *J. Fail. Anal. Prev.* 20 (2020) 1673–1683. doi:10.1007/s11668-020-00974-y.
- [3] M. Damej, D. Chebabe, M. Benmessaoud, A. Dermaj, H. Erramli, N. Hajjaji, A. Srhiri, Corrosion inhibition of brass in 3% NaCl solution by 3-methyl-1,2,4-triazol-5-thione, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 50 (2015) 103–107. doi:10.1179/1743278214Y.0000000207.
- [4] S. About, M. Zouarhi, D. Chebabe, M. Damej, A. Berisha, N. Hajjaji, Galactomannan as a new bio-sourced corrosion inhibitor for iron in acidic media, *Heliyon.* 6 (2020) e03574. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03574.
- [5] A. Molhi, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, V. Thaçi, A. Belafhaili, M. Benmessaoud, N. Labjar, S. El Hajjaji, Contribution to the corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by a new epoxy resin PGEPPP, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 399–418. doi:10.17675/2305-6894-2021-10-1-23.
- [6] M. Damej, M. Zouarhi, M. Doubi, M. Chellouli, H. Benassaoui, H. Erramli, Study of the protective effect of green inhibitor extracted from seeds oil of Cannabis sativa L. Against corrosion of brass 60Cu–40Zn in seawater medium, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 9 (2020) 1564–1579. doi:10.17675/2305-6894-2020-9-4-24.
- [7] Y. El Hamdouni, F. Bouhlal, H. Kouri, M. Chellouli, M. Benmessaoud, A. Dahrouch, N. Labjar, S. El Hajjaji, Use of Omeprazole as Inhibitor for C38 Steel Corrosion in 1.0

- M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Medium, *J. Fail. Anal. Prev.* 20 (2020) 563–571. doi:10.1007/s11668-020-00862-5.
- [8] B. Ould Abdelwedoud, M. Damej, K. Tassaoui, A. Berisha, H. Tachallait, K. Bougrin, V. Mehmeti, M. Benmessaoud, Inhibition effect of N-propargyl saccharin as corrosion inhibitor of C38 steel in 1 M HCl, experimental and theoretical study, *J. Mol. Liq.* 354 (2022) 118784. doi:10.1016/j.molliq.2022.118784.
- [9] H. Benassaoui, A. Dermaj, D. Chebabe, H. Erramli, M. Damej, N. Hajjaji, A. Srhiri, Comparative corrosion inhibition study of bronze B66 alloy in 3,5% NaCl by 3-methyl-1,2,4-Triazole-5-thione and 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione, *Org. Chem. An Indian J.* 11 (2015) 433–441.
- [10] M. Benmessaoud, M. Serghini Idrissi, N. Labjar, K. Rhattas, M. Damej, N. Hajjaji, A. Srhiri, S. El Hajjaji, Inhibition effect of aminotriazole derivative on the corrosion of Cu-40Zn alloy in 3%NaCl solution in presence of Sulphide ions, *Der Pharma Chem.* 8 (2016) 122–132.
- [11] M. Damej, H. Benassaoui, D. Chebabe, M. Benmessaoud, H. Erramli, A. Dermaj, N. Hajjaji, A. Srhiri, Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the corrosion of brass in 3% NaCl solution, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 738–745.
- [12] K. Tassaoui, M. Damej, A. Molhi, A. Berisha, M. Errili, S. Ksama, V. Mehmeti, S. El Hajjaji, M. Benmessaoud, Contribution to the corrosion inhibition of Cu–30Ni copper–nickel alloy by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) in 3% NaCl solution. Experimental and theoretical study (DFT, MC and MD), *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11 (2022) 221–244. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-1-12.
- [13] E. Ech-chihbi, M.E. Belghiti, R. Salim, H. Oudda, M. Taleb, N. Benchat, B. Hammouti, F. El-Hajjaji, Experimental and computational studies on the inhibition performance of the organic compound “2-phenylimidazo [1,2-a]pyrimidine-3-

- carbaldehyde” against the corrosion of carbon steel in 1.0 M HCl solution, *Surfaces and Interfaces*. 9 (2017) 206–217. doi:10.1016/j.surfin.2017.09.012.
- [14] H. Lgaz, S. Masroor, M. Chafiq, M. Damej, A. Brahmia, R. Salghi, M. Benmessaoud, I.H. Ali, M.M. Alghamdi, A. Chaouiki, I.-M. Chung, Evaluation of 2-Mercaptobenzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid, *Metals (Basel)*. 10 (2020) 357. doi:10.3390/met10030357.
- [15] M. Damej, M. Benmessaoud, S. Zehra, S. Kaya, H. Lgaz, A. Molhi, N. Labjar, S. El Hajjaji, A.A. Alrashdi, H.-S. Lee, Experimental and theoretical explorations of S-alkylated mercaptobenzimidazole derivatives for use as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl, *J. Mol. Liq.* 331 (2021) 115708. doi:10.1016/j.molliq.2021.115708.
- [16] D. Chebabe, I. Abdeddine, S. Bariki, A. Oubair, S. Abbout, M. Damej, A. Makayssi, The effect of the chemical structure of benzopyridine and benzimidazole on their corrosion inhibiting action of ordinary steel in acidic medium, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 11 (2019) 1701–1715.
- [17] Y.N. Otaifah, K. Hussein, M. Benmessaoud, S. El Hajjaji, Study of the inhibitory effect of the *Jasminum sambac* extract on the corrosion of dental amalgam in saliva media, *J. Int. Dent. Med. Res.* 10 (2017) 222–232.
- [18] M. Damej, S. Skal, J. Aslam, M. Zouarhi, H. Erramli, A.A. Alrashdi, H.-S. Lee, Y. El aoufir, H. Lgaz, An environmentally friendly formulation based on *Cannabis sativa L.* seed oil for corrosion inhibition of E24 steel in HCl medium: Experimental and theoretical study, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 643 (2022) 128745. doi:10.1016/j.colsurfa.2022.128745.
- [19] Z. Akounach, A. Al Maofari, A. El Yadini, S. Douche, M. Benmessaoud, B. Ouaki, M. Damej, S.E.L. Hajjaji, Inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl by water, hexane and ethanol extracts of *pimpinella anisum* plant, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 10 (2018)

1506–1524.

- [20] H.A. Al-Sharabi, F. Bouhlal, K. Bouiti, N. Labjar, E. Al Zalaei, A. Dahrouch, G.A. Benabdellah, M. El Mahi, B. Benmessaoud, E.M. Lotfi, B. El Otmani, S. El Hajjaji, Electrochemical and Thermodynamic Evaluation on Corrosion Inhibition of C38 in 1M HCl By the Rumex Ethanolic Extract, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11 (2022) 382–401. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-1-23.
- [21] Z. Akounach, A. Al Maofari, M. Damej, S. El Hajjaji, A. Berisha, V. Mehmeti, N. Labjar, M. Bamaarouf, M. Benmessaoud, Contribution to the corrosion inhibition of Aluminum in 1M HCl by a green inhibition of Pimpinella anisum extract. Experimental and theoretical study (DFT, MC, and MD), *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 11 (2022) 402–424. doi:10.17675/2305-6894-2022-11-1-24.
- [22] M. El Faydy, F. Benhiba, I. Warad, A.S. Abousalem, H. About, Y. Kerroum, C. Jama, A. Guenbour, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Appraisal of corrosion inhibiting ability of new 5-N-((alkylamino)methyl)quinolin-8-ol analogs for C40E steel in sulfuric acid, *Int. J. Hydrogen Energy.* 46 (2021) 30246–30266. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.06.205.
- [23] H. About, M. El Faydy, F. Benhiba, Y. Kerroum, G. Kaichouh, H. Oudda, A. Guenbour, B. Lakhrissi, I. Warad, A. Zarrouk, Experimental and empirical assessment of two new 8-hydroxyquinoline analogs as effective corrosion inhibitor for C22E steel in 1 M HCl, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 114644. doi:10.1016/j.molliq.2020.114644.
- [24] H. Li, Y. He, P. Luo, Y. Fan, L. Gou, Z. Li, Y. Zhao, B. Liu, T. He, H. Zhang, Preparation of laminar  $\alpha$ -ZrP nanosheets enhanced Ni W nanocomposite coating and investigation of its mechanical and anti-corrosion properties, *Surf. Coatings Technol.* 423 (2021) 127590. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127590.
- [25] A. Khiabani, Z.-S. Seyedraoufi, M.H. Sohi, Effect of heat treatment on surface characteristics and corrosion behavior of nickel plated AA2024 aluminum alloy, *Surf.*

- Topogr. Metrol. Prop. 9 (2021) 035048. doi:10.1088/2051-672X/ac19a0.
- [26] P.P. Deshpande, N.G. Jadhav, V.J. Gelling, D. Sazou, Conducting polymers for corrosion protection: A review, *J. Coatings Technol. Res.* 11 (2014) 473–494. doi:10.1007/s11998-014-9586-7.
- [27] A. El jaouhari, S. Kaya, S. Ben jadi, Z. Aouzal, M. Bouabdellaoui, E.A. Bazzaoui, Ş. Erdoğan, M. Bazzaoui, Experimental and MDS studies of corrosion inhibition of carbon steel by saccharinate sodium, *Surfaces and Interfaces.* 10 (2018) 11–18. doi:10.1016/j.surfin.2017.11.003.
- [28] L.R. A, P.P.R. A, S.R. Rajendran, F.R.S. Rani, Synergistic and Biocidal Effects of Sodium Saccharin and Zn<sup>2+</sup> System on the Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in Neutral Aqueous Medium, *Int. Res. J. Pharm. Appl. Sci.* 3 (2013) 135–144. <https://scienztech.org/index.php/irjpas/article/view/536> (accessed February 14, 2022).
- [29] A.F. Abdullah, M.M. Kadhim, A.W. Naser, WITHDRAWN: Novel azo compounds syntheses from sodium saccharin salt: Characterization and DFT studies, *Mater. Today Proc.* (2021). doi:10.1016/j.matpr.2021.04.522.
- [30] D. Gandy, *Carbon Steel Handbook*, Carbon N. Y. 3 (2007) 172. <http://gang.josen.net/uploads/allimg/20230415/1-2304151923021a.pdf> (accessed November 13, 2023).
- [31] Fundamentals of Carbon Steel Part 1 - Phases & Microstructures | LFF Group, (n.d.). <https://www.lffgroup.com/posts/carbon-steel-fundamentals-part-1> (accessed November 13, 2023).
- [32] A. Gangan, M. ElSabbagh, M.A. Bedair, H.M. Ahmed, M. El-Sabbah, S.M. El-Bahy, A. Fahmy, Influence of pH values on the electrochemical performance of low carbon steel coated by plasma thin SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> films, *Arab. J. Chem.* 14 (2021) 103391. doi:10.1016/J.ARABJC.2021.103391.

- [33] I. Owunna, A.E. Ikpe, Modelling and prediction of the mechanical properties of TIG welded joint for AISI 4130 low carbon steel plates using Artificial Neural Network (ANN) approach, *Niger. J. Technol.* 38 (2019) 117–126. doi:10.4314/NJT.V38I1.16.
- [34] M.B. Ndaliman, An Assessment of Mechanical Properties of Medium Carbon Steel under Different Quenching Media, *J.T.* 10(2) (2006) 100–104. [https://www.researchgate.net/profile/M-Ndaliman/publication/237450128\\_An\\_Assessment\\_of\\_Mechanical\\_Properties\\_of\\_Medium\\_Carbon\\_Steel\\_under\\_Different\\_Quenching\\_Media/links/0c96051e94b519863000000/An-Assessment-of-Mechanical-Properties-of-Medium-Carbon-Steel](https://www.researchgate.net/profile/M-Ndaliman/publication/237450128_An_Assessment_of_Mechanical_Properties_of_Medium_Carbon_Steel_under_Different_Quenching_Media/links/0c96051e94b519863000000/An-Assessment-of-Mechanical-Properties-of-Medium-Carbon-Steel) (accessed August 20, 2023).
- [35] S. Danda, Effect of induction hardening on high carbon steel forgings, *Int. J. Soft Comput. Eng.* 1 (2011) 24–27. [file:///C:/Users/hp/Downloads/HighCsteelforgings\\_Danda\\_2011.pdf](file:///C:/Users/hp/Downloads/HighCsteelforgings_Danda_2011.pdf).
- [36] M.A. Taha, A.F. Yousef, K.A. Gany, H.A. Sabour, On selective laser melting of ultra high carbon steel: Effect of scan speed and post heat treatment, *Materwiss. Werksttech.* 43 (2012) 913–923. doi:10.1002/mawe.201200030.
- [37] A. Hossen, M.R. Mahmud, M.A. Islam, S.K. Ahsan, M.I. H Mondal, Minimization of corrosion in aquatic environment – a review, *Int. J. Hydrol.* 7 (2023) 9–16. doi:10.15406/ijh.2023.07.00334.
- [38] Korrosion in Eisenleitungen und verzinkten Leitungen stoppen, (n.d.). <https://www.merus.de/eisenleitung/>.
- [39] H. Dai, S. Shi, C. Guo, X. Chen, Pits formation and stress corrosion cracking behavior of Q345R in hydrofluoric acid, *Corros. Sci.* 166 (2020) 108443. doi:10.1016/j.corsci.2020.108443.
- [40] M. Afrokh, S. Baroud, Y. Kerroum, A. Hatimi, S. Tahrouch, Green Approach to

- Corrosion Inhibition of Carbon Steel by *Fucus spiralis* extract in 1 M HCl Medium, 12 (2022) 7075–7091.
- [41] Uji Korosi Galvanik ASTM F3044, (n.d).  
<https://www.labaratuar.com/id/testler/malzeme/galvanik-korozyon-testi-astm-f3044/>.
- [42] ISO 8044:2020 - Corrosion of metals and alloys — Vocabulary, (n.d).  
<https://www.iso.org/standard/71134.html> (accessed May 21, 2023).
- [43] V. Cicek, Thermodynamics of Corrosion, in: Corros. Eng. Cathodic Prot. Handb., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2017: pp. 107–115.  
 doi:10.1002/9781119284338.ch19.
- [44] Using NACE standards to protect against corrosion | Plant Engineering, (n.d).  
<https://www.plantengineering.com/articles/using-nace-standards-to-protect-against-corrosion/> (accessed May 21, 2023).
- [45] La corrosion : un ennemi industriel redoutable, (n.d).  
<https://veillechimie.cnrst.ma/produits-technologies/technologies-procedes/303-la-corrosion-un-ennemi-industriel-redoutable> (accessed May 21, 2023).
- [46] Assessment of the global cost of corrosion: Economic impact, (n.d).  
<http://impact.nace.org/economic-impact.aspx> (accessed May 21, 2023).
- [47] P.R. Roberge, N. York, C. San, F. Athens, L. Madrid, M. City, M.N. Delhi, Handbook of Corrosion Engineering, Elsevier, 2019. doi:10.1016/c2021-0-02205-7.
- [48] The Effects and Economic Impact of Corrosion, in: Corros. Underst. Basics, 2000: pp. 1–20. [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org) (accessed August 18, 2022).
- [49] F. Stratégie, Comment évaluer l ' externalité carbone des métaux LA NOTE D ' ANALYSE, (2020) 1–12.
- [50] E.F. Daniel, C. Li, C. Wang, J. Dong, I.I. Udoh, P.C. Okafor, D. Zhang, W. Zhong, S. Zhong, Insights into the characteristics of corrosion products formed on the contact and

- exposed regions of C1045 steel bolt and nut fasteners exposed to aqueous chloride environments, *J. Mater. Sci. Technol.* 135 (2023) 250–264. doi:10.1016/j.jmst.2022.06.037.
- [51] K. Esfandiari, M. Banihashemi, P. Soleimani, Influence of impressed current cathodic protection systems on chemical characteristics of underground water, *Water Environ. Res.* 92 (2020) 2105–2111. doi:10.1002/wer.1371.
- [52] T. David Burleigh, PhD & PE: New Mexico Tech, (n.d.). <http://nmt.edu/academics/mtls/faculty/burleigh/research.php> (accessed November 6, 2023).
- [53] Microbiome-Corrosion - Pawsey Supercomputing Research Centre, (n.d.). <https://pawsey.org.au/projects/microbiome-corrosion/> (accessed November 6, 2023).
- [54] Corrosive Wear - About Tribology, (n.d.). <https://www.tribonet.org/wiki/corrosive-wear/> (accessed November 6, 2023).
- [55] T. Charng, F. Lansing, Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility, DSN Eng. Sect. (1982) TDA Progress Report, 42-69.
- [56] S. Harsimran, K. Santosh, K. Rakesh, Overview of corrosion and its control: a critical review, *Proc. Eng. Sci.* 3 (2021) 13–24. doi:10.24874/PES03.01.002.
- [57] R.A.M. Anae, M.H. Abdulmajeed, Tribocorrosion, in: *Adv. Tribol., InTech*, 2016. doi:10.5772/63657.
- [58] A. El Guerraf, A. Titi, K. Cherrak, N. Mechbal, M. El Azzouzi, R. Touzani, B. Hammouti, H. Lgaz, The Synergistic Effect of Chloride Ion and 1,5-Diaminonaphthalene on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M Sulfuric Acid: Experimental and Theoretical Insights., *Surfaces and Interfaces.* 13 (2018) 168–177. doi:10.1016/j.surfin.2018.09.004.
- [59] Y. Prawoto, K. Ibrahim, W.B.W. Nik, Effect of pH and chloride concentration on the

- corrosion of duplex stainless steel, Arab. J. Sci. Eng. 34 (2009) 115–127.  
[https://www.researchgate.net/profile/Yunan-Prawoto/publication/245161758\\_Design\\_and\\_failure\\_modes\\_of\\_automotive\\_suspension\\_springs/links/56737c7508ae04d9b099daa4/Design-and-failure-modes-of-automotive-suspension-springs.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Yunan-Prawoto/publication/245161758_Design_and_failure_modes_of_automotive_suspension_springs/links/56737c7508ae04d9b099daa4/Design-and-failure-modes-of-automotive-suspension-springs.pdf) (accessed November 6, 2023).
- [60] and A.C. L. Koursaoui, Y. Kerroum, M. Tabyaoui, A. Guenbour, A. Bellaouchou, A. Zarrouk, I. Warad, B. Satrani, M. Ghanmi, EM. Aouane, Protection of C38 Steel in Acidic Solution by Eucalyptus Sidroxylon Essential Oil, Anal. Bioanal. Electrochem. 15 (2023) 198–213. doi:10.22034/ABEC.2023.703901.
- [61] M.A. Ibraheem, A.E.A. El Sayed Fouda, M.T. Rashad, F. Nagy Sabbahy, Sweet Corrosion Inhibition on API 5L-B Pipeline Steel, ISRN Metall. 2012 (2012) 1–15. doi:10.5402/2012/892385.
- [62] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York, New York, NY, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-0455-3.
- [63] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE. (1966). <https://cir.nii.ac.jp/crid/1572543024422924800> (accessed November 6, 2023).
- [64] A. Shahryari, J.A. Szpunar, S. Omanovic, The influence of crystallographic orientation distribution on 316LVM stainless steel pitting behavior, Corros. Sci. 51 (2009) 677–682. doi:10.1016/j.corsci.2008.12.019.
- [65] G. Eichkorn, W.J. Lorenz, L. Albert, H. Fischer, Einfluß der oberflächenaktivität auf die anodischen auflösungsmechanismen von eisen in sauren lösungen, Electrochim. Acta. 13 (1968) 183–197. doi:10.1016/0013-4686(68)80020-9.
- [66] E. McCafferty, N. Hackerman, Kinetics of Iron Corrosion in Concentrated Acidic Chloride Solutions, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 999. doi:10.1149/1.2404426/XML.

- [67] Y.S. Choi, S. Nestic, D. Young, Effect of impurities on the corrosion behavior of CO<sub>2</sub> transmission pipeline steel in supercritical CO<sub>2</sub>-water environments, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 9233–9238. doi:10.1021/es102578c.
- [68] K. Kuratani, K. Fukami, H. Tsuchiya, H. Usui, M. Chiku, S.I. Yamazaki, Electrochemical Polarization Part 1: Fundamentals and Corrosion†, in: *Electrochemistry*, Electrochemical Society of Japan, 2022: pp. 22–66085. doi:10.5796/electrochemistry.22-66085.
- [69] Tafel Plot Corrosion - Corrosion Resistance - Beyond Discovery, (n.d.). <https://www.beyonddiscovery.org/corrosion-resistance-3/eq-1.html> (accessed November 6, 2023).
- [70] E. Aoufir, A. Mor, Y. El Aoufir, Y. El Bakri, Y. Kerroum, H. Lgaz, A. Harmaoui, A. Chetouani, J. Sebhaoui, R. Salghi, Y. Ramli, A. Guenbour, E.M. Essassi, H. Oudda, Moroccan Journal of Chemistry Triazole derivative as new and effective corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid: Electrochemical and quantum chemical studies, 2017. <http://revues.imist.ma/?journal=morjchem&page=login>.
- [71] M. Gao, J. Zhang, Q. Liu, J. Li, R. Zhang, G. Chen, Effect of the alkyl chain of quaternary ammonium cationic surfactants on corrosion inhibition in hydrochloric acid solution, *Comptes Rendus Chim.* 22 (2019) 355–362. doi:10.1016/j.crci.2019.03.006.
- [72] H.M.H. Farh, M.E.A. Ben Seghier, T. Zayed, A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines, *Eng. Fail. Anal.* 143 (2023) 106885. doi:10.1016/j.engfailanal.2022.106885.
- [73] V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboudjaini, *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*, Wiley, 2012. doi:10.1002/9780470024546.
- [74] G. Salensky, *Corrosion inhibitors.*, *Introd. to Corros. Sci.* (1987) 357–402. doi:10.1007/978-1-4419-0455-3\_12.

- [75] P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: A review, *J. Coatings Technol. Res.* 6 (2009) 135–176. doi:10.1007/s11998-008-9144-2.
- [76] Y. Yao, H. Sun, Y. Zhang, Z. Yin, Corrosion protection of epoxy coatings containing 2-hydroxyphosphonocarboxylic acid doped polyaniline nanofibers, *Prog. Org. Coatings.* 139 (2020). doi:10.1016/J.PORGCOAT.2019.105470.
- [77] V. V. Ivanov, N.P. Pogorelov, N.S. Dontsov, Y.N. Denisenko, Research of the metal coating transition zone and the definition of the vibrational chemical-mechanical zinc coating characteristics, *AIP Conf. Proc.* 2188 (2019). doi:10.1063/1.5138379.
- [78] L. Zhou, X. Li, D. He, W. Guo, Y. Huang, G. He, Z. Xing, H. Wang, Study on Properties of Potassium Sodium Niobate Coating Prepared by High Efficiency Supersonic Plasma Spraying, *Actuators 2022*, Vol. 11, Page 28. 11 (2022) 28. doi:10.3390/ACT11020028.
- [79] S. Harsimran, K. Santosh, K. Rakesh, Overview of Corrosion and Its Control: a Critical Review, *Proc. Eng. Sci.* 3 (2021) 13–24. doi:10.24874/PES03.01.002.
- [80] Troubleshooting Cathodic Protection Systems and Function Sys, (n.d.). <https://www.corrosionpedia.com/troubleshooting-cathodic-protection-systems-and-function-systems/2/1559> (accessed November 6, 2023).
- [81] J.C. Kurth, P.D. Krauss, S.W. Foster, Corrosion Management of Maritime Infrastructure, in: *Transp. Res. Rec.*, SAGE Publications Ltd, 2019: pp. 2–14. doi:10.1177/0361198119855333.
- [82] P.D. Desai, C.B. Pawar, M.S. Avhad, A.P. More, Corrosion inhibitors for carbon steel: A review, *Vietnam J. Chem.* 61 (2023) 15–42. doi:10.1002/vjch.202200111.
- [83] I.A.W. Ma, S. Ammar, S.S.A. Kumar, K. Ramesh, S. Ramesh, A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies, *J. Coatings Technol. Res.* 19 (2022) 241–268. doi:10.1007/s11998-021-00547-0.

- [84] J. Panchal, D. Shah, R. Patel, S. Shah, M. Prajapati, M. Shah, Comprehensive Review and Critical Data Analysis on Corrosion and Emphasizing on Green Eco-friendly Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Industries, *J. Bio- Tribo-Corrosion*. 7 (2021) 107. doi:10.1007/s40735-021-00540-5.
- [85] L. Pan, G. Li, Z. Wang, D. Liu, W. Zhu, C. Tong, R. Zhu, S. Hu, Carbon Dots as Environment-Friendly and Efficient Corrosion Inhibitors for Q235 Steel in 1 M HCl, *Langmuir*. 37 (2021) 14336–14344. doi:10.1021/ACS.LANGMUIR.1C02182/SUPPL\_FILE/LA1C02182\_SI\_001.PDF.
- [86] G. Khan, W.J. Basirun, S.N. Kazi, P. Ahmed, L. Magaji, S.M. Ahmed, G.M. Khan, M.A. Rehman, A.B.B.M. Badry, Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution, *J. Colloid Interface Sci*. 502 (2017) 134–145. doi:10.1016/j.jcis.2017.04.061.
- [87] V.S. Saji, Supramolecular concepts and approaches in corrosion and biofouling prevention, *Corros. Rev.* 37 (2019) 187–230. doi:10.1515/correv-2018-0105.
- [88] G. Palanisamy, Corrosion Inhibitors, in: *Corros. Inhib.*, IntechOpen, 2019. doi:10.5772/intechopen.80542.
- [89] L.T. Popoola, Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review, *Corros. Rev.* 37 (2019) 71–102. doi:10.1515/correv-2018-0058.
- [90] M. Kaseim Al-Ghezi, T. Sumer Gaaz, A. Kadhim, N. Betti, H. Al-Bahrani, M. Al-Ghezi, T. Gaaz, A. Kadhum, A. Alamiery, A mini review on corrosion, inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 861–884. doi:10.17675/2305-6894-2021-10-3-2.
- [91] N.A. Reza, N.H. Akhmal, N.A. Fadil, M.F.M. Taib, A Review on Plants and Biomass Wastes as Organic Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environment, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 1062. doi:10.3390/met11071062.

- [92] C. G., A. F., Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, in: Dev. Corros. Prot., InTech, 2014: pp. 1–161. doi:10.5772/57255.
- [93] N. Betti, A.A. Al-Amiery, W.K. Al-Azzawi, W.N.R.W. Isahak, Corrosion inhibition properties of schiff base derivative against mild steel in HCl environment complemented with DFT investigations, Sci. Rep. 13 (2023) 8979. doi:10.1038/s41598-023-36064-w.
- [94] A. Kokalj, On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition, Corros. Sci. 217 (2023) 111112. doi:10.1016/j.corsci.2023.111112.
- [95] E. Kamali Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 586 (2020) 124195. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124195.
- [96] H. Dupin, Alimentation et nutrition humaines, 1992. <https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=-MalcwbZIN4C&oi=fnd&pg=PA11&dq=Henri+Dupin,+Alimentation+et+nutrition+humaines,+Esf+Editeur,+1992&ots=s23O26zCpL&sig=suAv9Isqyo0xItnerPMHXxqR5PY>.
- [97] R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot, A.H. Alamri, Ionic liquids derived from  $\alpha$ -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, J. Mol. Liq. 318 (2020) 113982. doi:10.1016/j.molliq.2020.113982.
- [98] B.O.Adewuyi, O.A.Oladunjoye, Corrosion of Tin Plate by Malic Acid Containing Colourants and Sweetening Agents, West Indian J. Eng. 27 (2004) 10–17.
- [99] H. Tachallait, M. Driowya, E. Álvarez, R. Benhida, K. Bougrin, Water Promoted One-pot Three-Step Synthesis of Novel N-Saccharin Isoxazolines/Isoxazoles Using KI/Oxone Under Ultrasonic Activation, Curr. Org. Chem. 23 (2019) 1270–1281.

doi:10.2174/1385272823666190621115726.

- [100] R.N. Jagtap, P.P. Patil, S.Z. Hassan, Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer, *Prog. Org. Coatings*. 63 (2008) 389–394. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.06.012.
- [101] M.S. Sanusi, S.R. Shamsudin, A. Rahmat, R. Wardan, Electrochemical corrosion behaviours of AISI 304 austenitic stainless steel in NaCl solutions at different pH, in: *AIP Conf. Proc.*, American Institute of Physics Inc., 2018: p. 020116. doi:10.1063/1.5066757.
- [102] M. Harilal, R.P. George, S.K. Albert, J. Philip, A new ternary composite steel rebar coating for enhanced corrosion resistance in chloride environment, *Constr. Build. Mater.* 320 (2022) 126307. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.126307.
- [103] ASM International. Handbook Committee., *ASM handbook*, 13A (1983) 2597. [http://www.asminternational.org/search/-/journal\\_content/56/10192/06494G/PUBLICATION](http://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/06494G/PUBLICATION) (accessed August 19, 2017).
- [104] L. CLERBO, F.P. IJSSELIN, *Guidelines on Electrochemical Corrosion Measurements*, (1990) 62.
- [105] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, Graphene and Anticorrosive Properties, in: *Interface Sci. Technol.*, Elsevier, 2019: pp. 303–337. doi:10.1016/B978-0-12-814523-4.00008-3.
- [106] H. Herrera Hernández, A. M. Ruiz Reynoso, J. C. Trinidad González, C. O. González Morán, J. G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruiz, J. Morales Hernández, R. Orozco Cruz, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels, in: *Electrochem. Impedance Spectrosc.*, IntechOpen, 2020. doi:10.5772/intechopen.94470.
- [107] J.R. Macdonald, W.B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, in:

- Impedance Spectrosc., Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2018: pp. 1–20.  
doi:10.1002/9781119381860.ch1.
- [108] E. Barsoukov, J. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, 2018.  
[https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=7udRDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP11&dq=The+frequency+of+the+applied+signal+varies+over+a+wide+range,+typically+from+millihertz+to+megahertz,+allowing+the+determination+of+impedance+as+a+function+of+frequency.+Impedance+is+represented+by+a+complex+number+\(Nyquist+diagram\),+consisting+of+a+real+p&ots=FNmDzL1-iO&sig=loGn1hp3Fvs7Cz0hibZiS\\_Yh6pM](https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=7udRDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP11&dq=The+frequency+of+the+applied+signal+varies+over+a+wide+range,+typically+from+millihertz+to+megahertz,+allowing+the+determination+of+impedance+as+a+function+of+frequency.+Impedance+is+represented+by+a+complex+number+(Nyquist+diagram),+consisting+of+a+real+p&ots=FNmDzL1-iO&sig=loGn1hp3Fvs7Cz0hibZiS_Yh6pM) (accessed August 24, 2023).
- [109] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, Wiley, 2005.  
doi:10.1002/0471716243.
- [110] Interpreting Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements, (n.d).  
<https://resources.pcb.cadence.com/blog/2020-interpreting-electrochemical-impedance-spectroscopy-measurements>.
- [111] M.A. El-Hashemy, A. Sallam, The inhibitive action of *Calendula officinalis* flower heads extract for mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 13509–13523. doi:10.1016/j.jmrt.2020.09.078.
- [112] A. Abdullah, A. Mohammed, Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review, *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX.* 1 (2019) 77–85.  
<https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf> (accessed November 5, 2023).
- [113] SU3500 Premium VP-SEM from Hitachi High Technologies America, Inc. | SelectScience, (n.d). <https://www.selectscience.net/products/su3500-premium-vp-sem/?prodID=116934> (accessed November 5, 2023).
- [114] Energy Dispersive Spectroscopy, (n.d). [https://myscope.training/#/EDSlevel\\_2\\_1](https://myscope.training/#/EDSlevel_2_1)

- (accessed November 5, 2023).
- [115] Microscopy Australia Facilities, Structure of an SEM - Scanning Electron Microscopy, (2022). [https://myscope.training/#!/SEMlevel\\_2\\_3](https://myscope.training/#!/SEMlevel_2_3) (accessed November 5, 2023).
- [116] B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7756–7764. doi:10.1063/1.1316015.
- [117] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [118] M. Damej, A. Molhi, H. Lgaz, R. Hsissou, J. Aslam, M. Benmessaoud, N. Rezki, H.-S. Lee, D.-E. Lee, Performance and interaction mechanism of a new highly efficient benzimidazole-based epoxy resin for corrosion inhibition of carbon steel in HCl: A study based on experimental and first-principles DFTB simulations, *J. Mol. Struct.* 1273 (2023) 134232. doi:10.1016/j.molstruc.2022.134232.
- [119] K. Azgaou, M. Damej, S. El Hajjaji, N.K. Sebbar, H. Elmsellem, B. El Ibrahimy, M. Benmessaoud, Synthesis and characterization of N-(2-aminophenyl)- 2-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl) acetamide (AMPA) and its use as a corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M HCl. Experimental and theoretical study, *J. Mol. Struct.* 1266 (2022) 133451. doi:10.1016/j.molstruc.2022.133451.
- [120] R. Peverati, D.G. Truhlar, Performance of the M11 and M11-L density functionals for calculations of electronic excitation energies by adiabatic time-dependent density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11363. doi:10.1039/c2cp41295k.
- [121] Y. Inada, H. Orita, Efficiency of numerical basis sets for predicting the binding energies of hydrogen bonded complexes: Evidence of small basis set superposition error compared to Gaussian basis sets, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 225–232. doi:10.1002/jcc.20782.

- [122] B. Delley, Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 13632–13639. doi:10.1021/jp0653611.
- [123] V. Thaçi, R. Hoti, A. Berisha, J. Bogdanov, Corrosion study of copper in aqueous sulfuric acid solution in the presence of (2E,5E)-2,5-dibenzylidenecyclopentanone and (2E,5E)-bis[(4-dimethylamino)benzylidene]cyclopentanone: Experimental and theoretical study, *Open Chem.* 18 (2020) 1412–1420. doi:10.1515/chem-2020-0172.
- [124] R. Hsissou, F. Benhiba, S. Abbout, O. Dagdag, S. Benkhaya, A. Berisha, H. Erramli, A. Elharfi, Trifunctional epoxy polymer as corrosion inhibition material for carbon steel in 1.0 M HCl: MD simulations, DFT and complexation computations, *Inorg. Chem. Commun.* 115 (2020) 107858. doi:10.1016/j.inoche.2020.107858.
- [125] R. Hsissou, S. Abbout, R. Seghiri, M. Rehioui, A. Berisha, H. Erramli, M. Assouag, A. Elharfi, Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: Computational studies (DFT, MC and MD simulations), *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 2691–2703. doi:10.1016/j.jmrt.2020.01.002.
- [126] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R.L.C. Akkermans, S.H. Robertson, N.A. Spensley, S. Miller, S.M. Todd, COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases, *J. Mol. Model.* 22 (2016) 47. doi:10.1007/s00894-016-2909-0.
- [127] M. El Faydy, F. Benhiba, A. Berisha, Y. Kerroum, C. Jama, B. Lakhri, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, An experimental-coupled empirical investigation on the corrosion inhibitory action of 7-alkyl-8-Hydroxyquinolines on C35E steel in HCl electrolyte, *J. Mol. Liq.* 317 (2020) 113973. doi:10.1016/j.molliq.2020.113973.
- [128] A. Berisha, Experimental, Monte Carlo and Molecular Dynamic Study on Corrosion Inhibition of Mild Steel by Pyridine Derivatives in Aqueous Perchloric Acid, *Electrochem.* 1 (2020) 188–199. doi:10.3390/electrochem1020013.

- [129] A. Alija, D. Gashi, R. Plakaj, A. Omaj, V. Thaçi, A. Reka, S. Avdiaj, A. Berisha, A theoretical and experimental study of the adsorptive removal of hexavalent chromium ions using graphene oxide as an adsorbent, *Open Chem.* 18 (2020) 936–942. doi:10.1515/chem-2020-0148.
- [130] M. Kutz, *Handbook of environmental degradation of materials*, William Andrew /Elsevier, 2012.
- [131] M. El Faydy, R. Tourir, M. Ebn Touhami, A. Zarrouk, C. Jama, B. Lakhrissi, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of newly synthesized 5-alkoxymethyl-8-hydroxyquinoline derivatives for carbon steel in 1 M HCl solution: Experimental, DFT and Monte Carlo simulation studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 20167–20187. doi:10.1039/c8cp03226b.
- [132] T. Yan, S. Zhang, L. Feng, Y. Qiang, L. Lu, D. Fu, Y. Wen, J. Chen, W. Li, B. Tan, Investigation of imidazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in sulfuric acid: Combination of experimental and theoretical researches, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 106 (2020) 118–129. doi:10.1016/j.jtice.2019.10.014.
- [133] A. Zhao, H. Sun, L. Chen, Y. Huang, X. Lu, B. Mu, H. Gao, S. Wang, A. Singh, Electrochemical studies of bitter melon (*Momordica charantia*) fruits as ecofriendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 6814–6825. doi:10.20964/2019.07.75.
- [134] E.E.O. Vincent Onuegbu Izionworu, Chukwuemeka Peter Ukpaka, Green and Eco-Benign Corrosion Inhibition Agents: Alternatives and Options to Chemical Based Toxic Corrosion Inhibitors, *Chem. Int.* 6 (2020) 232–259. doi:10.5281/zenodo.3706592.
- [135] D.K. Verma, Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing Corrosion Inhibitors in Aqueous Phase, in: *Adv. Eng. Test.*, InTech, 2018.

doi:10.5772/intechopen.78333.

- [136] M.A. El-Hashemy, A. Sallam, The inhibitive action of *Calendula officinalis* flower heads extract for mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 13509–13523. doi:10.1016/j.jmrt.2020.09.078.
- [137] A. Saxena, K.K. Thakur, N. Bhardwaj, Electrochemical studies and surface examination of low carbon steel by applying the extract of *Musa acuminata*, *Surfaces and Interfaces.* 18 (2020) 100436. doi:10.1016/j.surfin.2020.100436.
- [138] A. Boumezzourh, M. Ouknin, E. Chibane, J. Costa, A. Bouyanzer, Inhibition of tinplate corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> medium by *Mentha pulegium* essential oil, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 9 (2020) 152–170. doi:10.17675/2305-6894-2020-9-1-9.
- [139] T. Laabaissi, F. Benhiba, M. Missioui, Z. Rouifi, M. Rbaa, H. Oudda, Y. Ramli, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, Coupling of chemical, electrochemical and theoretical approach to study the corrosion inhibition of mild steel by new quinoxaline compounds in 1 M HCl, *Heliyon.* 6 (2020) e03939. doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03939.
- [140] M.S.S. Morad, A.E.H.A. Hermas, M.S.A. Aal, Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions polluted with Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions-behaviour near and at the corrosion potential, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 486–494. doi:10.1002/jctb.588.
- [141] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836–1843. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.011.
- [142] Y. Essaadaoui, M. Galai, M. Ouakki, L. Kadiri, A. Ouass, M. Cherkaoui, E.H. Rifi, A. Lebkiri, Study of the anticorrosive action of *Eucalyptus camaldulensis* extract in case of mild steel in 1.0 M HCl, *J. Chem. Technol. Metall.* 54 (2019) 431–442.
- [143] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, Investigation of corrosion inhibition effect and

- adsorption activities of *Cuscuta reflexa* extract for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Bioelectrochemistry*. 124 (2018) 156–164. doi:10.1016/j.bioelechem.2018.07.006.
- [144] Y. El Aoufir, H. Lgaz, H. Bourazmi, Y. Kerroum, Y. Ramli, A. Guenbour, R. Salghi, F. El-Hajjaji, B. Hammouti, H. Oudda, Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors of carbon steel in hydrochloridric acid media: Electrochemical, DFT and monte carlo simulations studies, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 4330–4347. [http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7\\_N12/461-JMES-2264-El-Aoufir.pdf](http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N12/461-JMES-2264-El-Aoufir.pdf) (accessed March 5, 2017).
- [145] M. Damej, S. Kaya, B. EL Ibrahim, H.S. Lee, A. Molhi, G. Serdaroglu, M. Benmessaoud, I.H. Ali, S. EL Hajjaji, H. Lgaz, The corrosion inhibition and adsorption behavior of mercaptobenzimidazole and bis-mercaptobenzimidazole on carbon steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational insights, *Surfaces and Interfaces*. 24 (2021) 101095. doi:10.1016/j.surfin.2021.101095.
- [146] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems, *Desalin. Water Treat.* 39 (2012) 149–157. doi:10.1080/19443994.2012.669169.
- [147] G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu, Non-toxic bisacodyl as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Thermodynamic, electrochemical, SEM, EDX, AFM, FT-IR, DFT and molecular dynamics simulation studies, *J. Mol. Liq.* 287 (2019) 110906. doi:10.1016/j.molliq.2019.110906.
- [148] O. Dagdag, R. Hsissou, A. Berisha, H. Erramli, O. Hamed, S. Jodeh, A. El Harfi, Polymeric-Based Epoxy Cured with a Polyaminoamide as an Anticorrosive Coating for Aluminum 2024-T3 Surface: Experimental Studies Supported by Computational Modeling, *J. Bio- Tribo-Corrosion*. 5 (2019) 58. doi:10.1007/s40735-019-0251-7.
- [149] A. Berisha, F.F.I.F.I. Podvorica, V. Mehmeti, F. Sylva, D. Vataj, Theoretical and

- experimental studies of the corrosion behavior of some thiazole derivatives toward mild steel in sulfuric acid media, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 287–294. doi:10.20450/mjce.2015.576.
- [150] R. Hsissou, O. Dagdag, S. Abbout, F. Benhiba, M. Berradi, M. El Bouchti, A. Berisha, N. Hajjaji, A. Elharfi, Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 182–192. doi:10.1016/j.molliq.2019.03.180.
- [151] O. Dagdag, A. Berisha, Z. Safi, O. Hamed, S. Jodeh, C. Verma, E.E.E. Ebenso, A. El Harfi, DGEBA-polyaminoamide as effective anti-corrosive material for 15CDV6 steel in NaCl medium: Computational and experimental studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48402. doi:10.1002/app.48402.
- [152] O. Dagdag, R. Hsissou, A. El Harfi, A. Berisha, Z. Safi, C. Verma, E.E. Ebenso, M. Ebn Touhami, M. El Gouri, Fabrication of polymer based epoxy resin as effective anti-corrosive coating for steel: Computational modeling reinforced experimental studies, *Surfaces and Interfaces.* 18 (2020) 100454. doi:10.1016/j.surfin.2020.100454.
- [153] O. Dagdag, R. Hsissou, A. El Harfi, Z. Safi, A. Berisha, C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, N. Wazzan, S. Jodeh, M. El Gouri, Epoxy resins and their zinc composites as novel anti-corrosive materials for copper in 3% sodium chloride solution: Experimental and computational studies, *J. Mol. Liq.* 315 (2020) 113757. doi:10.1016/j.molliq.2020.113757.
- [154] M. Rbaa, M. Ouakki, M. Galai, A. Berisha, B. Lakhri, C. Jama, I. Warad, A. Zarrouk, Simple preparation and characterization of novel 8-Hydroxyquinoline derivatives as effective acid corrosion inhibitor for mild steel: Experimental and theoretical studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 602 (2020) 125094.

- doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125094.
- [155] R. Hsissou, S. About, A. Berisha, M. Berradi, M. Assouag, N. Hajjaji, A. Elharfi, Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution, *J. Mol. Struct.* 1182 (2019) 340–351. doi:10.1016/j.molstruc.2018.12.030.
- [156] S.J.J.H.M. Jessima, A. Berisha, S.S. Srikandan, S. Subhashini, Preparation, characterization, and evaluation of corrosion inhibition efficiency of sodium lauryl sulfate modified chitosan for mild steel in the acid pickling process, *J. Mol. Liq.* 320 (2020) 114382. doi:10.1016/j.molliq.2020.114382.
- [157] M. Rbaa, P. Dohare, A. Berisha, O. Dagdag, L. Lakhrissi, M. Galai, B. Lakhrissi, M.E. Touhami, I. Warad, A. Zarrouk, New Epoxy sugar based glucose derivatives as eco friendly corrosion inhibitors for the carbon steel in 1.0 M HCl: Experimental and theoretical investigations, *J. Alloys Compd.* 833 (2020) 154949. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154949.
- [158] O. Dagdag, A. Berisha, Z. Safi, S. Dagdag, M. Berrani, S. Jodeh, C. Verma, E.E. Ebenso, N. Wazzan, A. El Harfi, Highly durable macromolecular epoxy resin as anticorrosive coating material for carbon steel in 3% NaCl: Computational supported experimental studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020). doi:10.1002/app.49003.
- [159] V. V. Mehmeti, A.R. Berisha, Corrosion Study of Mild Steel in Aqueous Sulfuric Acid Solution Using 4-Methyl-4H-1,2,4-Triazole-3-Thiol and 2-Mercaptopnicotinic Acid— An Experimental and Theoretical Study, *Front. Chem.* 5 (2017) 61. doi:10.3389/fchem.2017.00061.
- [160] A. Berisha, Ab initio exploration of nanocars as potential corrosion inhibitors, *Comput. Theor. Chem.* 1201 (2021) 113258. doi:10.1016/j.comptc.2021.113258.

- [161] O. Dagdag, A. El Harfi, L. El Gana, Z. S. Safi, L. Guo, A. Berisha, C. Verma, E.E. Ebenso, N. Wazzan, M. El Gouri, Designing of phosphorous based highly functional dendrimeric macromolecular resin as an effective coating material for carbon steel in  $\text{NaCl}$ : Computational and experimental studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021). doi:10.1002/app.49673.
- [162] M. Alahiane, R. Oukhrib, A. Berisha, Y.A. Albrimi, R.A. Akbour, H.A. Oualid, H. Bourzi, A. Assabbane, A. Nahlé, M. Hamdani, Electrochemical, thermodynamic and molecular dynamics studies of some benzoic acid derivatives on the corrosion inhibition of 316 stainless steel in HCl solutions, *J. Mol. Liq.* (2021). doi:10.1016/j.molliq.2021.115413.
- [163] A. Ouass, M. Galai, M. Ouakki, E. Ech-Chihbi, L. Kadiri, R. Hsissou, Y. Essaadaoui, A. Berisha, M. Cherkaoui, A. Lebkiri, E.H. Rifi, Poly(sodium acrylate) and Poly(acrylic acid sodium) as an eco-friendly corrosion inhibitor of mild steel in normal hydrochloric acid: experimental, spectroscopic and theoretical approach, *J. Appl. Electrochem.* (2021). doi:10.1007/s10800-021-01556-y.
- [164] R. Hsissou, B. Benzidia, M. Rehioui, M. Berradi, A. Berisha, M. Assouag, N. Hajjaji, A. Elharfi, Anticorrosive property of hexafunctional epoxy polymer HGTMDAE for E24 carbon steel corrosion in 1.0 M HCl: gravimetric, electrochemical, surface morphology and molecular dynamic simulations, *Polym. Bull.* 77 3577–3601. doi:10.1007/s00289-019-02934-5.

## Résumé

Ce travail de recherche est une étude comparative axée sur l'effet de la N-benzoyl saccharine (NBS) et de la N-allyl saccharine (NAS), et de la N-propargyl saccharine (NPS) sur le comportement électrochimique et la dégradabilité de l'acier au carbone dans l'environnement acide du solution chlorhydrique et sur le mécanisme de protection, à travers plusieurs techniques électrochimiques qui mesurent les propriétés d'un système électrochimique. Les inhibiteurs ont révélé des résultats d'inhibition significatifs dans la suppression du dégagement d'hydrogène et une efficacité d'inhibition élevée à 1 mM, dont NBS et NAS, NPS affichaient respectivement 87,58 %, 90,27 %, et 92,31 %. L'évolution des valeurs Rct s'explique par un mécanisme d'adsorption qui conduit à la construction d'une couche empêchant la corrosion de la surface métallique, limitant ainsi la dégradabilité de l'acier au carbone. De plus, des études isothermes et thermodynamiques ont montré l'apparition de processus d'adsorption spontané et d'adsorption mixte des inhibiteurs. La conséquence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur a été examinée, et elle s'est avérée affectée par l'augmentation de la température, confirmant que le processus par lequel l'acier retient l'inhibiteur sous forme d'un film mince se produit entre la physisorption et la chimisorption. De plus, les résultats théoriques (DFT, MC et MD) confortent les résultats expérimentaux, car les résultats de simulation ont montré que la géométrie d'adsorption de la molécule inhibitrice et l'énergie d'adsorption sur la surface du fer sont affectées par la nature de l'interaction entre la molécule inhibitrice et la surface. De plus, la microscopie électronique à balayage a montré qu'une couche protectrice se forme sur la surface après l'ajout des inhibiteurs à la solution corrosive, indiquant que le NBS et le NAS, NPS protègent l'acier en assemblant une couche qui empêche la corrosion.

**Mots-clefs (5):** Saccharine, inhibition de la corrosion, EIS, acier C38, DFT, dynamique moléculaire

## Abstract

This research paper is a comparative investigation focusing on the effect of N-benzoyl saccharin (NBS) and N-allyl saccharin (NAS), N-propargyl saccharine (NPS) on the electrochemical behavior and degradability of carbon steel in the acidic environment of the hydrochloric solution and on the protection mechanism, through several electrochemical techniques that measure the properties of an electrochemical system. The inhibitors revealed significant inhibition results in the suppression of hydrogen evolution and high inhibition efficiency at 1 mM which NBS and NAS, NPS displayed 87.58% and 90.27%, 92.31%, respectively. The evolution of Rct values is explained by an adsorption mechanism that leads to the construction of a layer that prevents corrosion of the metal surface, thus limiting the degradability of carbon steel. Moreover, isothermal and thermodynamic studies showed the occurrence of spontaneous adsorption and mixed adsorption processes of the inhibitors. The consequence of temperature on the effectiveness of the inhibitor was examined, and it was found to be affected by increasing temperature, confirming that the process by which the steel retains the inhibitor in the form of a thin film occurs between physisorption and chemisorption. Moreover, the theoretical results (DFT, MC, and MD) support the experimental results, as the simulation results showed that the inhibitor molecule's adsorption geometry and adsorption energy on the iron surface are affected by the nature of the interaction between the inhibitor molecule and the iron surface. Furthermore, scanning electron microscopy showed that a protective layer forms on the surface after adding the inhibitors to the corrosive solution, indicating that NBS and NAS, NPS protect the steel by assembling a layer that prevents corrosion.

**KeyWords(5):** Saccharin, Corrosion inhibition, EIS, C38 steel, DFT, and Molecular Dynamic