

## **THESE**

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

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

**Structure de Recherche :** Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E)

**Discipline :** Chimie

**Spécialité :** Chimie Analytique et Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue le 16/10/2021 par :

**Abdu Ahmed Mohrez MOLHI**

### **Etudes expérimentales et computationnelles des performances d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par des composés époxy en milieu acide.**

#### **JURY**

Mohammed EL MAHI	PES, ENSAM , Université Mohammed V, Rabat	Président
Malika SERGHINI IDRISSE	PH, Faculté des sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur /Examinatrice
Sidi El HassaneDRISSE	PES, EST Salé , Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur /Examinateur
Moulay Rachid KABIRI	PES, ENSAM , Université Moulay Ismail Meknès	Rapporteur /Examinateur
Najoua LABJAR	PH, ENSAM , Université Mohammed V, Rabat	Examinatrice
Rachid HSISSOU	Docteur, Faculté des sciences, Université Ibn To fai Kénitra	Invité
Mohamed DAMEJ	Professeur de l'enseignement secondaire qualifié à Meknès	Invité
Mohammed BENMESSAOUD	PES, EST Salé , Université Mohammed V, Rabat	Co - Directeur de Thèse
Souad EL HAJAJI	PES, Faculté des sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/2021

# إهداء

اهدي تخرجي إلى الراحل من حياتي الحاضر في قلبي كم كنت أتمنى وجودك بحياتي في هذا اليوم المميز بالنسبة لي والدي الحبيب رحمة الله عليه. وإلي من كان دعائها سر نجاحي أُمي الغالية حفظها الله وأدامها لي

إلى زوجتي وشريكة حياتي

إلى أولادي أضواء ووليد وإبراهيم

إلى أخواني مصطفى ومحمد وصفوان

إلى رفيق دربي في مرحلة الدكتوراة أخي وصديقي أحمد الشامي

لكل من علمني كلمة أو فكرة أو درس في الحياة.

إلى كل من كان سبباً وعوناً لي في تحقيق أحلامي

إلى كل أساتذتي ... شكراً لكم جميعاً

## **Remerciements**

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé sous la direction de **Mme. Souad EL HAJJAJI** professeur d'enseignement supérieur de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau & Environnement (LS3MN2E) à la faculté des sciences de l'université Mohammed V de Rabat, et la Co- direction de **Mr. Mohammed BENMESSAOUD** professeur d'enseignement supérieur l'Energie, Matériaux et Développement Durable, à Ecole Supérieure de Technologie de Salé.

Mes plus grands remerciements vont à **Mme. Souad EL HAJJAJI** professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences Rabat, vice Doyen de la recherche, et ma directrice de thèse, qui je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour l'honneur qu'elle m'a fait en m'acceptant parmi ses chercheurs. Je ne saurai jamais assez la remercier pour son aide, ses conseils pertinents, et de m'avoir constamment et guidé durant ces années de thèse. Merci pour vos qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles. Et orientation tout au long de ces années.

Je remercie aussi **Mr. Mohammed BENMESSAOUD** professeur d'enseignement supérieur pour avoir accepté de prendre en charge le Co-directeur de mon projet de thèse, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances et ses discussions constructives. Merci pour vos qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles. et orientation tout au long de ces années.

Je remercie **Mr. Mohammed, EL MAHI**, professeur d'enseignement supérieur à l'école Nationale Supérieure d'arts Et Métiers de Rabat de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie **Mme. Malika SERGHINI IDRISSE**, professeur habilité à la faculté des sciences Rabat, pour avoir accepté d'être rapporteur et d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie également **Mr. Sidi El Hassane DRISSE** professeur d'enseignement supérieur à l'école Supérieure de Technologie de Salé pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit et pour sa présence dans ce jury.

## *Remerciements*

---

---

Je remercie **Mr. Moulay Rachid KABIRI**, professeur d'enseignement supérieur à l'école Nationale Supérieure d'arts Et Métiers de Meknès pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit et pour sa présence dans ce jury.

Je remercie **Mme. Najoua LABJAR**, professeur habilité à l'école Nationale Supérieure d'arts Et Métiers de Rabat d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à **Mr. Rachid HSISSOU**, Docteur à la faculté des sciences Kénitra, pour ses précieuses aides, tous ses encouragements et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.  
En tant qu'invité

J'adresse aussi mes vifs remerciements à **Mr. Mohammed DAMEJ**, professeur de l'enseignement secondaire qualifié à Meknès pour se précieuses aides, tous ses encouragements et d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse. En tant qu'invité

J'adresse aussi mes vifs remerciements à **Mr. Ahmad Al MAOFARI**, professeur d'enseignement supérieur à Université de technologie d'Amran au Yémen, pour ses précieuses aides, tous ses encouragements.

Je présente mes remerciements les plus distingués à tous mes collègues du laboratoire,

**Ahmed Al-SHAMI, Jamal MBROUKI, Kawtar TASSAOUI, Sara KSAMA, Mohamed ABOCHANE, Zahra KOUNACH, Siham DOUCHE, Karim AZGAOU, Miloud ERRILI, et Nasar MAHDI** d'avoir contribué au bon fonctionnement au laboratoire dans lequel j'ai évolué. Toute ma reconnaissance pour leur présence et pour les moments de peine et de bonheur partagés.

Enfin, une grande partie de mes remerciements va particulièrement à ma femme, mes enfants et mes frères d'avoir cru en moi et d'être toujours là. J'espère que ce travail leur montre à quel point je les apprécie et les respecte.

Merci à tous.

## Résumé

La nature agressive du milieu acide conduit à la corrosion des métaux. Par conséquent, il est devenu nécessaire de trouver une solution appropriée à ce problème. L'intérêt pour les polymères est principalement dû à leur disponibilité, leur rentabilité et leur respect de l'environnement, en plus de leur stabilité inhérente et de leurs centres d'adsorption multiples. Le pouvoir inhibiteur de ces polymères est structurellement lié aux cycles hétéroatomes (oxygène et azote) qui sont les principaux centres actifs d'absorption.

Les objectifs de thèse portaient sur l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 par des composés époxy polymériques pentaglycidyl éther pentaphénoxy de phosphore (PGEPPP), DiGlycidyl Ether Benzene (DGEB) et DiGlycidyl Ether Ethylène (DGEE) dans un milieu 1M d'acide chlorhydrique (HCl). Pour ce faire, un couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques est classiquement prévu. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique telle que la méthode DFT et la simulation Monte Carlo.

L'étude gravimétrique a montré que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité augmente avec la concentration en inhibiteur des composés étudiés. La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'ajout de l'inhibiteur, entraîne une diminution des densités de courant dans les deux branches cathodique et anodique avec un léger déplacement du potentiel de corrosion de part et d'autre. La méthode électrochimique transitoire atteste de résistances de transfert de charge plus élevées accompagnées de valeurs de plus en plus faibles des capacités de double couche à mesure que la concentration des inhibiteurs étudiés augmente. L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de corrosion a permis de comprendre le mode d'action de l'inhibiteur.

**Mots clés :** Expies polymères, DFT, électrochimique, inhibition, acier C38, simulation.

## Abstract

The aggressive nature of the acidic environment leads to corrosion of metals. Therefore, it became necessary to find a suitable solution to this problem. Interest in polymers is mainly due to their availability, cost-effectiveness and environmental friendliness, in addition to their inherent stability and multiple adsorption centers. The inhibitory power of these polymers is structurally linked to heteroatom rings (oxygen and nitrogen) which are the main active centers of absorption.

The thesis objectives focused on the inhibition of corrosion of a C38 steel by polymeric epoxy compounds pentaglycidyl ether pentaphenoxy phosphorus (PGEPPP), DiGlycidyl Ether Benzene (DGEB) and DiGlycidyl Ether Ethylene (DGEE) in a 1M medium of hydrochloric acid (HCl). To do this, a coupling of gravimetric and electrochemical methods is conventionally provided. Thus, the experimental results were supplemented by a theoretical study such as the DFT method and the Monte Carlo simulation.

The gravimetric study showed that the corrosion rate decreases while the efficiency increases with the inhibitor concentration of the compounds studied. The stationary electrochemical method reveals that the addition of the inhibitor leads to a decrease in the current densities in the two cathode and anode branches with a slight displacement of the corrosion potential on either side. The transient electrochemical method attests to higher charge transfer resistances accompanied by lower and lower values of the double layer capacities as the concentration of the inhibitors studied increases. The study of the influence of temperature on the corrosion kinetics made it possible to understand the mode of action of the inhibitor.

**Keywords:** Polymer epoxies, DFT, electrochemical, inhibition, C38 steel, simulation.

## Abréviations et Symboles

---

---

### Abréviations et Symboles

$R_s$	Résistance de la solution
$R_{ct}$	Résistance de transfert de charge
$R_f$	Résistance du film
$R_T$	$(R_f + R_{ct})$
EI	Efficacité inhibitrice
$C_{dl}$	Capacité de double couche
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion
mV	Millivolt
$\Delta m$	Perte de masse
$\mu A$	Microampère
SIE	spectroscopie d'impédance Electrochimique
R	Constante des gaz parfaits
K	Facteur préexponentiel
h	Constante de Planck
$E^*_a$	Energie d'activation calculée
$\Delta G^{\circ}_{ads}$	Energie libre standard d'adsorption
$\Delta H^*_a$	Enthalpie d'activation calculée
$\Delta S^*_a$	Entropie d'activation calculée
ECS	Electrode au calomel saturé
$Z_{Re}$	partie réelle de l'impédance électrochimique
K	Facteur préexponentiel
$i^{\circ}_{corr}$	Densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur
$\mu$	Moment dipole
$i^i_{corr}$	Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur

## Abréviations et Symboles

---

---

W	Vitesse de corrosion en l'absence d'inhibiteur
$W_{inh}$	Vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur
CPE	Constant phase Element
$b_c$	Pente cathodique de Tafel
$b_a$	Pente anodique de Tafel
n	Déphasage
f	Fréquence de perturbation en Hz
OCP	Potentiel à circuit ouvert
$\omega$	Fréquence angulaire
$\varepsilon$	Constante diélectrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
$I_{corr}$	Densité de courant de corrosion
T	Température absolue
N	Nombre d'Avogadro
ET	électrode de travail
$Z_{im}$	partie imaginaire de l'impédance électrochimique
R	Constante des gaz parfaits
$E_{HOMO}$	Energie de la plus haute orbitale moléculaire occupée
$E_{LUMO}$	Energie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée
$\Delta E$	Energie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule
eV	Electron Volt
$\theta$	Taux de recouvrement de la surface métallique
A	L'affinité électronique
$\sigma$	La mollesse
$\eta$	La dureté absolue
I	Le potentiel d'ionisation
$\chi$	L'électronégativité
$\Delta N$	La fraction d'électrons transférés

---

---

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>13</b>
-----------------------------------	-----------

---

**Chapitre I : Synthèse Bibliographique**

---

<b>I. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion .....</b>	<b>19</b>
<b>I.1. Définition.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2. Conditions d'utilisation .....</b>	<b>19</b>
<b>I.3. Fonctions essentielles.....</b>	<b>20</b>
<b>I.4. Utilisations industrielles courantes.....</b>	<b>20</b>
<b>I.5. Classes d'inhibiteurs.....</b>	<b>21</b>
<b>I.5.1. Selon la nature.....</b>	<b>21</b>
<b>I.5.1.1. Inhibiteurs organiques.....</b>	<b>21</b>
<b>I.5.1.2. Inhibiteurs minéraux.....</b>	<b>22</b>
<b>I.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.2.1. Inhibiteurs cathodiques.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.2.2. Inhibiteurs anodiques .....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.2.3. Inhibiteurs mixtes .....</b>	<b>24</b>
<b>I.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....</b>	<b>25</b>
<b>I.6. Type d'adsorption.....</b>	<b>26</b>
<b>I.6.1. Adsorption physique.....</b>	<b>26</b>
<b>I.6.2. Adsorption chimique.....</b>	<b>26</b>
<b>I.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....</b>	<b>28</b>
<b>I.7.1. Isotherme de Langmuir.....</b>	<b>28</b>
<b>I.7.2. Isotherme de Temkin.....</b>	<b>29</b>
<b>I.7.3. Isotherme de Frumkin.....</b>	<b>30</b>
<b>I.8. Influence de la double couche électrique.....</b>	<b>30</b>
<b>I.9. Inhibition de la corrosion d'acier au carbone en milieu acide.....</b>	<b>32</b>
<b>I.10. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....</b>	<b>32</b>
<b>I.11. Polymères époxy comme inhibiteurs des métaux ferreux.....</b>	<b>33</b>
<b>II. Généralité sur les polymères époxydes.....</b>	<b>34</b>
<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>II.2. Historique.....</b>	<b>36</b>

---

---

<b>II.3. Définition.....</b>	<b>36</b>
<b>II.4. Matériaux composites à matrice époxyde.....</b>	<b>37</b>
<b>II.4.1. Composants.....</b>	<b>37</b>
<b>II.4.1.1. Résines thermoplastiques.....</b>	<b>38</b>
<b>II.4.1.2. Elastomères.....</b>	<b>38</b>
<b>II.4.1.3. Résines thermodurcissables.....</b>	<b>39</b>
<b>II.4.2. Résines époxydes.....</b>	<b>40</b>
<b>II.4.3. Mécanisme de synthèse des résines époxydes.....</b>	<b>40</b>
<b>II.4.3.1. Principales résines époxydes et leurs synthèses.....</b>	<b>41</b>
<b>II.4.3.2. Epoxydation de composés polyinsaturés.....</b>	<b>41</b>
<b>II.4.3.3. Condensation de l'épichlorhydrine et formation à hydrogène mobiles :.....</b>	<b>43</b>
<b>II.4.4. Quelques résines époxydes commerciales et leurs synthèses.....</b>	<b>46</b>
<b>II.4.4.1. Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).....</b>	<b>46</b>
<b>II.4.4.2. Diglycidyléther de bisphénol F (DGEBF).....</b>	<b>49</b>
<b>II.4.4.3. Diglycidyléther du tétrabromobisphénol A.....</b>	<b>49</b>
<b>II.4.4.4. Tétraglycidyl de méthylène dianiline (TGMDA).....</b>	<b>50</b>
<b>II.4.4.5. Dérivés phosphorés-azotés.....</b>	<b>50</b>
<b>II.4.5. Applications des résines époxydes.....</b>	<b>51</b>
<b>II.5. Propriétés des composites à base des résines époxydes.....</b>	<b>52</b>
<b>II.5. 1. Relation structure/propriétés.....</b>	<b>52</b>
<b>II.5.2. Propriétés mécaniques des composites.....</b>	<b>52</b>
<b>II.5.3. Tenue chimique.....</b>	<b>53</b>
<b>II.5.4. Tenue dans le temps.....</b>	<b>53</b>
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>53</b>

---

**Chapitre II : Dispositifs Expérimentaux, Milieu et Méthodes**

---

<b>Introduction.....</b>	<b>56</b>
<b>I. Matériau, milieu d'étude et inhibiteur.....</b>	<b>56</b>
<b>I.1. Matériau.....</b>	<b>56</b>

---

---

I.2. Préparation de l'échantillon.....	57
I.3. Milieu électrolytique et les inhibiteurs utilisés.....	57
II. Méthodes d'études expérimentales.....	58
II .2.1. Méthode gravimétrique.....	58
II .2.2. Méthodes électrochimiques.....	59
II .2.2.1. Techniques stationnaires.....	59
II .2.2.2. Courbes de polarisation.....	59
II .2.2.3. Techniques transitoire: Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	64
II.2.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques.....	74
III. Techniques d'analyses de surface.....	76
IV. Méthodes théoriques.....	79
IV.1. Descripteurs globaux de la réactivité.....	79
IV.2. Réactivité chimique locale: Fonction de Fukui.....	83
IV.3. Détails de calcul.....	84
IV.4. Simulations par la méthode de Monte Carlo (MC).....	85
IV.5. Champ de forces.....	86

---

### Chapitre III: Résultats et Discussion

---

I. Introduction.....	88
II. Etude comparative.....	89
II.1. Mesure gravimétrique.....	89
II.2. Etude électrochimique.....	92
II.2.1. Etude potentiostatique.....	93
II.2.2. Courbes de polarisation.....	93
II.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	98
II.3. Isotherme d'adsorption .....	106

---

---

<b>II.4. Effet de la température.....</b>	<b>110</b>
<b>II.5. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage couplé avec EDX....</b>	<b>116</b>
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>119</b>

---

**Chapitre IV : Etude Théorique**

---

<b>I. Calcul des descripteurs quantiques des molécules époxydes neutres utilisant des concepts dérivant de la DFT.....</b>	<b>121</b>
<b>II. Simulations par Monte Carlo (MC) des inhibiteurs PGEPPP, DGEB et DGEE.....</b>	<b>126</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>131</b>
<b>Reference.....</b>	<b>135</b>

---

# **Introduction Générale**

---

La corrosion est le processus d'endommagement d'un corps solide par une action chimique ou électrochimique non intentionnelle initialement sur sa surface. La corrosion des métaux et des alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes ou indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination, effets sur les dents...) mais également d'affecter les appareils et structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqûres, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi des nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la corrosion de l'acier, ce métal est apprécié grâce à ses propriétés physico-chimiques, notamment sa grande conductivité électrique, conductivité thermique élevée et sa bonne soudabilité, l'acier est très utilisé dans divers domaines industriels et plus particulièrement dans les systèmes de chauffage et de refroidissement. Ces équipements sont généralement nettoyés par des procédés utilisant des solutions acides.

Les solutions acides, en particulier l'acide chlorhydrique, qui sont plus utilisées dans l'industrie, pour le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc.). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables pour diminuer le taux de la corrosion des métaux.

Ces dernières années, un effort très important a été effectué par des organiciens pour synthétiser des nouveaux inhibiteurs organiques de corrosion efficaces, peu coûteux, résistants au cours de temps. L'utilisation de ces inhibiteurs, notamment les composés organiques hétérocycliques, est un moyen d'usage très fréquent pour lutter contre la corrosion. Ces composés contiennent des centres actifs (caractères plus nucléophiles) tels que les électrons  $\pi$  des cycles benzéniques et les hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène et le soufre etc. Ce qui favorise leur adsorption et entraîne la réduction de la corrosion du métal considéré.

Aujourd'hui une multitude des investigations théoriques ont été émergées pour étudier des phénomènes de la corrosion pas seulement pour reproduire des observations expérimentales mais plutôt pour fournir des informations qui ne peuvent pas obtenir par l'expérience et qui jouent un rôle complémentaire pour bien comprendre le phénomène de la corrosion, parmi ces méthodes on cite plus souvent la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), la méthode Monte Carlo (MC) .

Ces méthodes permettent de prévoir des indices de la réactivité chimique globale et locale que soient celles liées aux substrats ou celles liées aux adsorbants, estimer les modes d'emplacement des inhibiteurs de la corrosion vis-à-vis les substrats, justifier les interactions inhibiteur-substrat, suivre le phénomène d'adsorption en fonction du temps et évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion. Outre, le progrès actuel dans la technologie des ordinateurs et des terminaux graphiques ont rendu, aujourd'hui, les méthodes de la chimie théorique accessibles à tout chercheur la possibilité de justifier et confirmer certaines propriétés liées à un système chimique.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales, sur l'inhibition de la corrosion de surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone, par des composés organiques nouvellement synthétisés, les époxydes, dans l'acide chlorhydrique molaire (1M). Pour ce faire, nous avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique), transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et gravimétriques. Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Parallèlement aux mesures expérimentales utilisées dans notre étude, les méthodes de la chimie théorique telle que la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).et la simulation par la méthode de Monte Carlo (MC) nous ont permis de faire une corrélation entre la structure moléculaire et l'activité anticorrosion et d'estimer le mécanisme de l'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface métallique.

Ce mémoire de thèse se compose d'une introduction générale, de quatre chapitres et d'une conclusion générale :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et une attention particulière a été accordée à l'utilisation des composés époxydes comme inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'étude de la corrosion de l'acier C38 dans une solution HCl 1M et l'effet inhibiteur des composés époxydes **PGEPPP**, **DGEB** et **DGEE**. Cette étude a été réalisée au moyen d'un couplage de méthodes électrochimiques stationnaire, et transitoire complétés par des analyses de surface en utilisant le MEB couplé à l'EDX, et effet de température.

Le quatrième chapitre porte sur le calcul des descripteurs quantiques des molécules étudiées.

Une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives

# Chapitre I : Synthèse Bibliographique

<b>I. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion</b> .....	<b>19</b>
<b>I.1. Définition</b> .....	<b>19</b>
<b>I.2. Conditions d'utilisation</b> .....	<b>19</b>
<b>I.3. Fonctions essentielles</b> .....	<b>20</b>
<b>I.4. Utilisations industrielles courantes</b> .....	<b>20</b>
<b>I.5. Classes d'inhibiteurs</b> .....	<b>21</b>
<b>I.5.1. Selon la nature</b> .....	<b>21</b>
<b>I.5.1.1. Inhibiteurs organiques</b> .....	<b>21</b>
<b>I.5.1.2. Inhibiteurs minéraux</b> .....	<b>22</b>
<b>I.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique</b> .....	<b>23</b>
<b>I.5.2.1. Inhibiteurs cathodiques</b> .....	<b>23</b>
<b>I.5.2.2. Inhibiteurs anodiques</b> .....	<b>23</b>
<b>I.5.2.3. Inhibiteurs mixtes</b> .....	<b>24</b>
<b>I.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale</b> .....	<b>25</b>
<b>I.6. Type d'adsorption</b> .....	<b>26</b>
<b>I.6.1. Adsorption physique</b> .....	<b>26</b>
<b>I.6.2. Adsorption chimique</b> .....	<b>26</b>
<b>I.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur</b> .....	<b>28</b>
<b>I.7.1. Isotherme de Langmuir</b> .....	<b>28</b>
<b>I.7.2. Isotherme de Temkin</b> .....	<b>29</b>
<b>I.7.3. Isotherme de Frumkin</b> .....	<b>29</b>
<b>I.8. Influence de la double couche électrique</b> .....	<b>29</b>
<b>I.9. Inhibition de la corrosion d'acier au carbone en milieu acide</b> .....	<b>32</b>
<b>I.10. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux</b> .....	<b>32</b>
<b>I.11. Polymères époxy comme inhibiteurs des métaux ferreux</b> .....	<b>33</b>
<b>II. Généralité sur les polymères époxydes</b> .....	<b>34</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>34</b>
<b>II.2. Historique</b> .....	<b>36</b>
<b>II.3. Définition</b> .....	<b>36</b>
<b>II.4. Matériaux composites à matrice époxyde</b> .....	<b>37</b>
<b>II.4.1. Composants</b> .....	<b>37</b>

II.4.1.1. Résines thermoplastiques.....	38
II.4.1.2. Elastomères.....	38
II.4.1.3. Résines thermodurcissables.....	39
II.4.2. Résines époxydes.....	40
II.4.3. Mécanisme de synthèse des résines époxydes.....	40
II.4.3.1. Principales résines époxydes et leurs synthèses.....	41
II.4.3.2. Epoxydation de composés polyinsaturés.....	41
II.4.3.3. Condensation de l'épichlorhydrine et formation à hydrogène mobiles :.....	43
II.4.4. Quelques résines époxydes commerciales et leurs synthèses.....	46
II.4.4.1. Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).....	46
II.4.4.2. Diglycidyléther de bisphénol F (DGEBF).....	49
II.4.4.3. Diglycidyléther du tétrabromobisphénol A.....	49
II.4.4.4. Tétraglycidyl de méthylène dianiline (TGMDA).....	50
II.4.4.5. Dérivés phosphorés-azotés.....	50
II.4.5. Applications des résines époxydes.....	51
II.5. Propriétés des composites à base des résines époxydes.....	52
II.5. 1. Relation structure/propriétés.....	52
II.5.2. Propriétés mécaniques des composites.....	52
II.5.3. Tenue chimique.....	53
II.5.4. Tenue dans le temps.....	53
III. Conclusion.....	53

## **I. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion**

### **I.1. Définition**

Les inhibiteurs de corrosion se sont des substances qui interceptent le flux de charges (électron ou ion) provoquant la corrosion, et leur action se fait par adsorption sur la surface corrosive.

La définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour augmenter son efficacité, qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative de la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif »

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engainées (NACE) est la suivante : « un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [1].

### **I.2. Conditions d'utilisation**

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [3,4]
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

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

### **I.3. Fonctions essentielles**

D'une manière générale un inhibiteur doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).

Il doit être :

- stable en présence d'autres constituants,
- stable aux températures d'utilisation ;
- efficace à faible concentration,
- efficace dans les conditions d'utilisation,
- peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles
- compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement

### **I.4. Utilisations industrielles courantes**

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

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

## I.5. Classes d'inhibiteurs.

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure 1.

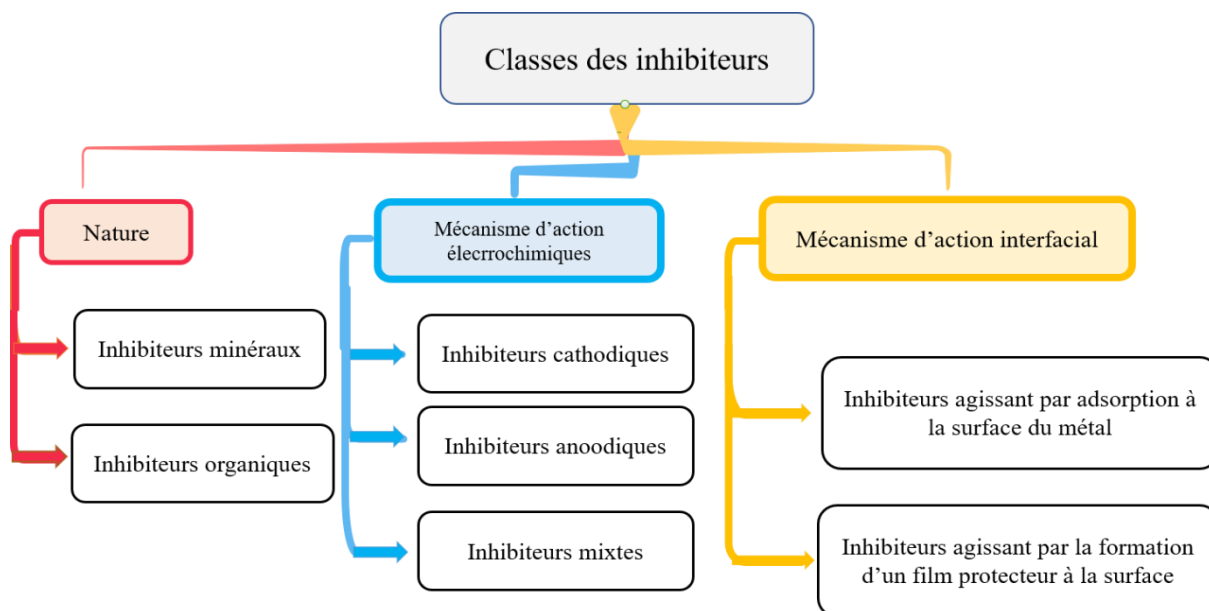


Figure 1. Classification des inhibiteurs de corrosion

### I.5.1. Selon la nature

#### I.5.1.1. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [5,6]. Ils offrent un large domaine d'application, L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

L'adsorption peut être due à l'attraction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé, l'interaction de paires d'électrons non partagées dans la molécule avec le métal, interaction de  $\pi$  électrons avec le métal, ou une combinaison de ce qui précède. Les molécules adsorbées peuvent alors retarder les réactions de corrosion anodique et cathodique par un ou une combinaison des mécanismes suivants :

- en formant une barrière physique entre le métal et le corrodant,
- en réduisant la réactivité du métal par une altération de la nature de la surface métallique,
- en modifiant la structure de l'interface électrochimique métal/solution [7].

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la Thiorée, mercaptans, sulfoxide, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). D'après les observations effectuées en présence de composés à hétéroatomes dans leur structure, l'efficacité d'inhibition de la corrosion suit cette tendance : O < N < S < P. Ce comportement est également associé au caractère électronégatif des atomes impliqués [8]

L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température. La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer [5,9–12]

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [13]
- L'influence exercée par le poids moléculaire [14]
- L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire  $\mu$ ...) [15]
- L'influence de la nature de substituant [16]

### **I.5.1.2. Inhibiteurs minéraux**

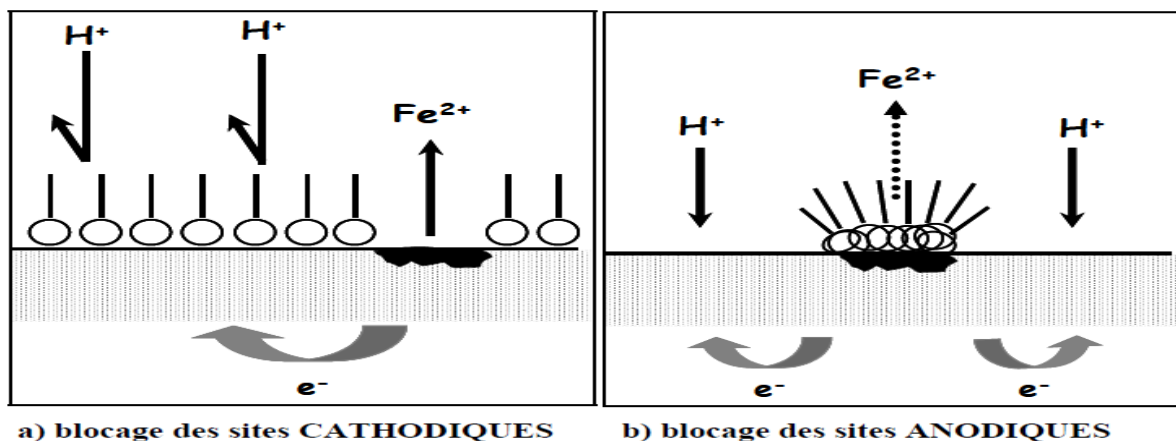
Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés à cause de leur toxicité. Les molécules minérales (anions et cations après dissociation) sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité. Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates [17–19]

Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [20].

### I.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique.

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (Figure 2) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux [21].



**Figure 2:** Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

#### I.5.2.1. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques fonctionnent selon deux méthodes différentes : Il peut ralentir la réaction cathodique elle-même Ou, Il peut précipiter sélectivement sur les régions cathodiques pour limiter la diffusion d'éléments érodant à la surface métallique. L'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Le film agit également pour bloquer les sites d'évolution de l'hydrogène et empêcher l'effet de dépolarisation résultant [22].

#### I.5.2.2. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques ralentissent principalement la cinétique de réaction de la réaction anodique. Le potentiel de corrosion est habituellement déplacé dans le sens positif. Ils agissent habituellement en formant un film d'oxyde protecteur sur la surface du métal

provoquant un grand changement anodique du potentiel de corrosion. Ce déplacement force la surface métallique dans la zone de passivation. Ils sont aussi parfois appelés passivants

Ces inhibiteurs doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse. Pour ce fait, ils doivent être utilisés en quantité suffisante, sinon ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

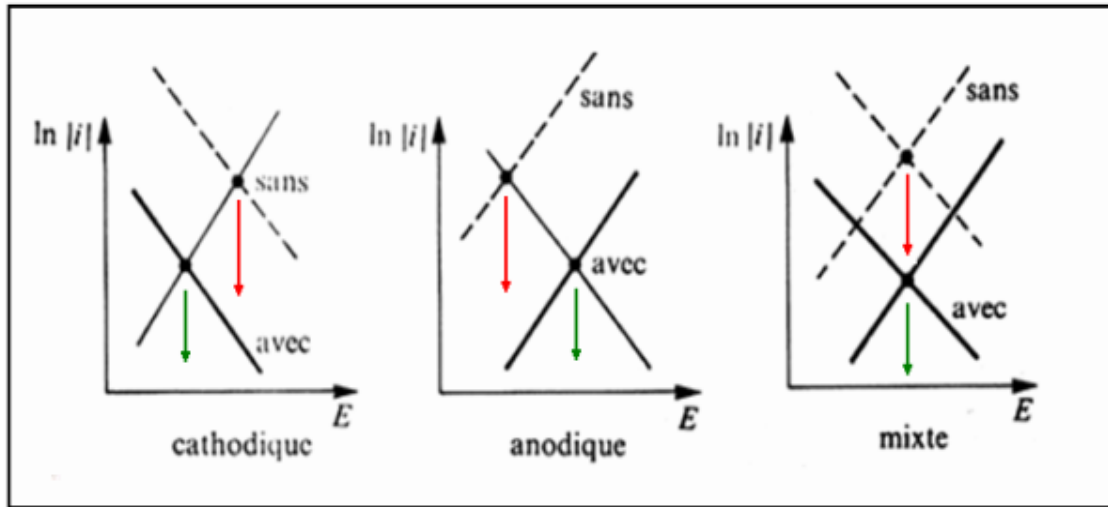
- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins [23].

### **I.5.2.3. Inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs retardent à la fois les processus anodiques et cathodiques impliqués dans le processus de corrosion et sont donc appelés inhibiteurs mixtes.

Environ 80% des inhibiteurs sont des composés organiques qui ne peuvent pas être désignés spécifiquement comme anodiques ou cathodiques et sont connus sous le nom d'inhibiteurs mixtes. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à leur capacité d'adsorber et de recouvrir la surface du métal. L'adsorption dépend de la structure de l'inhibiteur, de la charge superficielle du métal et du type d'électrolyte.

Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs (Figure 3).



**Figure 3:** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

### I.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique,

Le premier type Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". il est observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal .

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Le deuxième type de mécanisme d'action s'appuie sur la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat. Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur. Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'étude et à la compréhension du mécanisme de l'inhibition de la corrosion par cette famille d'inhibiteurs qui présentent l'avantage d'être non toxiques et respectueux de l'environnement. Notre choix s'est porté sur époxy polymère.

Généralement, le mécanisme de l'inhibiteur est un ou plusieurs des trois cités ci-dessous :

- L'inhibiteur est adsorbé chimiquement (chimisorption) à la surface du métal et forme un film mince protecteur à effet inhibiteur ou par une combinaison entre les ions inhibiteurs et la surface métallique ;
- L'inhibiteur entraîne la formation d'un film par protection oxyde du métal de base ;

- L'inhibiteur réagit avec un composant corrosif potentiel présent dans les milieux aqueux et le produit est un complexe [24].

## I.6. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [25].

### I.6.1. Adsorption physique

Elle Conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

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

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force d'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part[26]. Par exemple observé dans l'inhibition de la corrosion du fer dans le milieu acide sulfurique par les cations ammonium quaternaire, en présence d'ions chlorure, s'explique par le site  $E_0$ . Dans ce cas, le freinage est plus important en présence d'anions et de cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations sont adsorbés. Lorsque le fer peut se corroder dans le milieu  $H_2SO_4$ , la charge minérale est positive et une très petite quantité de cations inhibiteurs est adsorbée. Si des ions chlore sont ajoutés à la solution acide, ils s'adsorbent à la surface du fer et déplacent  $E_0$  vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion  $Cl^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu  $HCl$  comparée à celle obtenue en milieu  $H_2SO_4$  [27].

### I.6.2. Adsorption chimique

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption

chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons  $\pi$  [28] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation). La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et Donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. [29]

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant  $O < N < S < Se < P$  Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [30] . Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration.

**Tableau 1:** Comparaison liaison physique - liaison chimique

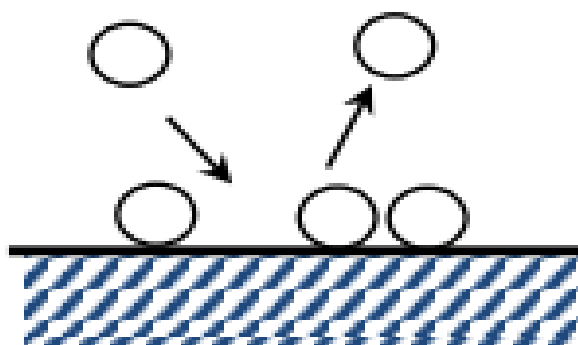
Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

### I.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Temkin et Frumkin.

#### I.7.1. Isotherme de Langmuir.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir illustré dans la Figure 4 est utilisé pour décrire l'équilibre entre l'adsorbant et le système d'adsorbant.



**Figure 4:** Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. Bien que l'isotherme initialement proposé par Langmuir en 1918 soit généralement adapté pour décrire le processus de chimisorption lorsque des liaisons chimiques ioniques ou covalentes se forment entre l'adsorbant et l'adsorbat, l'équation est respectée dans de nombreux systèmes à couverture modérément faible et peut être facilement étendue pour décrire le comportement du système d'adsorption binaire. Langmuir suppose en outre que la couverture de surface fractionnelle  $\theta$  est directement proportionnelle au taux de désorption de la surface et que les taux.

$$V_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = k_{des}\theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales

$$k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = k_{des}\theta \quad (3)$$

Si on prend  $K = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$  comme constante d'équilibre d'adsorption, cette relation devient :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (4)$$

De nombreux auteurs utilisent ce réarrangement plus simple pour exprimer la relation de Langmuir [31-33]. Rappelons que la théorie de Langmuir repose sur les considérations suivantes :

- L'interface métallique contient un nombre limité de sites d'adsorption, et chaque site d'adsorption fixe un centre actif de l'inhibiteur ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur les sites voisins et leur désorption à partir d'un site occupé se fait d'une manière indépendante ;
- La chaleur d'adsorption est la même pour tous les sites. Elle est donc indépendante du taux de recouvrement  $\theta$ .

### I.7.2. Isotherme de Temkin.

Dans le modèle Temkin, l'énergie libre pour l'adsorption est une fonction Le taux de récupération linéaire  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il existe une gravité ou une répulsion entre les espèces adsorbées à la surface. Equation isotherme d'activation est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp\{-a(1-\theta)\}} \quad (5)$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir.

### I.7.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (6)$$

Le paramètre  $a$  possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si «  $a$  » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si  $a$  est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a$  tend vers zéro, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

## I.8. Influence de la double couche électrique

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs :

- Propriétés électroniques du solide ;
- Adsorption de molécules d'eau, de cations hydratés ;
- Chimisorption d'anions ;
- Chimisorption de molécules organiques.



### **I.9. Inhibition de la corrosion d'acier au carbone en milieu acide**

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution [34].

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

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

### **I.10. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux**

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [35].

La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques (polymères) en milieu acide chlorhydrique, les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH<sub>2</sub>, S et OH) et aussi cétones, cycles aromatiques. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [36–38].

Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion.[39] Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour

inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [28] a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [40–43].

### I.11. Polymères époxy comme inhibiteurs des métaux ferreux.

Structurellement, les polymères époxy ont au moins deux groupes d'époxy à l'intérieur de leur structure (Figure 6) (Tableau 2), qui sont un triple cycle plat composé de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène. Il existe une déformation annulaire importante dans le groupe époxy, en raison de la déformation angulaire de l'angle de carbone tétraédrique et de la négativité électrique de l'atome d'oxygène. Le groupe est donc plus interactif et les réactions qui impliquent soit une attaque électrique (un atome d'oxygène) ou une attaque nucléaire (le carbone le plus substitué du cycle) sont les méthodes les plus importantes [44]. Les revêtements en époxyde protègent l'armature en acier des bâtiments et des ponts en béton contre la corrosion.

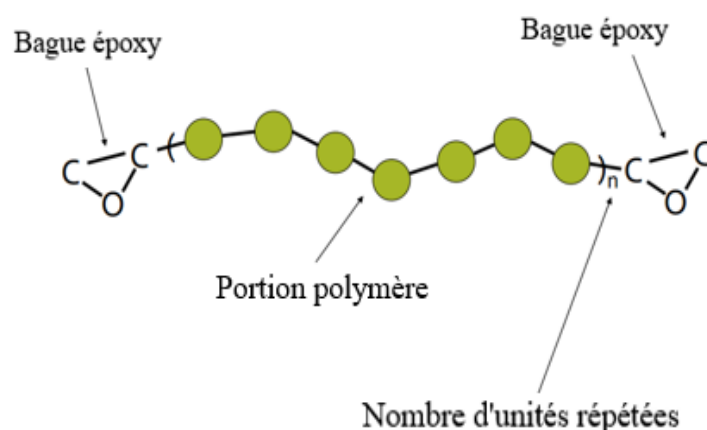


Figure 6: Structure Epoxy

**Tableau 2:** Certains inhibiteurs époxy de l'acier au carbone

Molécules inhibitrices (les polymères époxy)	Matériaux	Référence
TriGlycidyl Ether TriBisphenol A of Ethylene (TGETBAE)	Acier Carbone	[45]
4,4'-isopropylidenediphenol oxirane (ERH) and 4,4'-isopropylidene tetrabromodiphenol oxirane (ERB)	Acier Carbone	[46]
Éthylène dianiline ( $\geq 95\%$ ), epichlorohydrin (99%), triethylamine ( $\geq 99.5\%$ ), methylene dianiline (97%)	Acier Carbone	[47]
decaglycidyl pentamethylene dianiline of phosphorus (DGPM DAP)	Acier Carbone	[48]
Diglycidyl amino benzene	Acier Carbone	[49]

## II. Généralité sur les polymères époxydes

### II.1. Introduction

Le concept général du mot polymère est un mot latin qui se compose de deux parties, "poly", qui signifie "multi", et la mère "mer", qui signifie "partie", ce qui signifie qu'il signifie plusieurs parties. et signifie une grande molécule constituée d'unités répétitives, liées par des liaisons covalentes. Cela montre que les polymères sont de très grosses molécules qui consistent en un mélange d'un certain nombre de molécules relativement petites appelées monomères. Ces unités peuvent être connectées de différentes manières. Le plus simple est le polymère linéaire [50]

La science des polymères dans le cadre de la chimie organique remonte à la fin du dix-neuvième siècle, lorsque les chimistes ont découvert que les propriétés de nombreuses substances aux propriétés colloïdales étaient liées à leur taille moléculaire. En effet, au début du vingtième siècle, les premiers polymères fonctionnels artificiels ont été développés en utilisant des techniques de polymérisation standard telles que des réactions de polymérisation par radicaux libres ou par croissance progressive. Surtout ces dernières années, le besoin croissant de matériaux dans la technologie moderne et la complexité croissante des matériaux polymères ont conduit à une forte expansion dans ce domaine. [51]

Actuellement, dans le monde, plus de 260 millions de tonnes de polymères par an sont produites et utilisées comme plastiques, films, fibres et caoutchouc synthétique. Plus

récemment, les polymères dits fonctionnels avec des propriétés physiques ou chimiques spéciales ont remplacé d'autres matériaux dans de nombreuses applications électriques ou optiques pour des applications microélectroniques en raison de leurs propriétés électroniques ou ont été utilisés à des fins biochimiques. Pour résumer, la science macromoléculaire couvre un domaine fascinant de la recherche et de la technologie, axé sur la création, la compréhension et la personnalisation de matériaux formés de molécules de très haut poids moléculaire. Les techniques de synthèse actuelles permettent un bien meilleur contrôle de la structure, de l'architecture, de la fonctionnalité, de la masse molaire et de la disparité des polymères. et permettre ainsi l'adaptation des polymères en fonction des besoins d'une application spécifique.[52]

Cela tient particulièrement compte des polymères fonctionnels, dont la « fonction » est plus importante que leurs propriétés mécaniques - même s'ils doivent répondre à l'ensemble des besoins d'application. Par exemple, les additifs polymères doivent avoir une stabilité thermique suffisante pour survivre au traitement à l'état fondu, et pour les applications à couches minces largement répandues, les polymères fonctionnels nécessitent une bonne stabilité mécanique des films ainsi qu'une chaleur, des produits chimiques suffisants, et stabilité oxydative.

Au cours des dernières années, de nombreuses branches de l'économie nationale pour la lutte contre la corrosion ont trouvé une large application pour les matériaux non métalliques et chimiquement stables, obtenus à base de polymères, sous forme de matériaux de construction individuels ou de revêtements, revêtements de protection, revêtements, etc. Ces matériaux sont utilisés dans le but d'économiser sur les métaux non ferreux et les aciers fortement alliés utilisés par diverses industries dans le rôle des matériaux anticorrosion [53].

La recherche d'un remplacement parfait des inhibiteurs de corrosion des métaux inorganiques et organiques a depuis longtemps commencé et l'attention semble être tournée vers les matériaux polymères (naturels et synthétiques). Les polymères sont des substances composées de molécules caractérisées par de multiples répétitions d'une ou plusieurs espèces d'atomes ou d'un groupe d'atomes liés les uns aux autres en quantité suffisante pour fournir un ensemble de propriétés. L'intérêt pour les polymères est principalement dû à leur disponibilité, leur rentabilité et leur respect de l'environnement en plus de la stabilité inhérente et des multiples centres d'adsorption. Néanmoins, la plupart des matériaux ne sont pas facilement solubles en milieu aqueux et cela a toujours une influence négative sur l'efficacité d'inhibition des polymères. Plusieurs modifications ont été apportées ces derniers jours dans le but d'améliorer

l'efficacité des polymères comme inhibiteurs de corrosion des métaux[58] Néanmoins, il serait avantageux de savoir quelles propriétés rechercher afin d'avoir une idée des performances de l'inhibiteur dans un environnement aussi proche des problèmes de corrosion rencontrés dans une industrie particulière [55].

L'objectif de cette partie est de présenter des résines époxydes qui occupent une place de choix dans les nouvelles technologies, à savoir : les composites à matrice polymère. Ces matériaux sont de plus en plus utilisés mais des études s'imposent pour les optimiser et envisager de nouvelles applications. Nous exposons dans cette partie la synthèse et leurs propriétés thermiques et leurs applications.

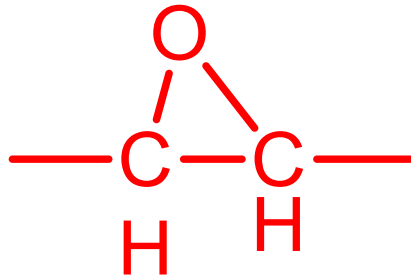
## **II.2. Historique**

L'invention des résines époxydes a en effet constitué une étape importante dans l'industrie des revêtements de protection et dans celle des plastiques. Comme c'est souvent le cas pour les grandes inventions, le concept de préparation de résines contenant des groupes fonctionnels époxy a été conçu dans plusieurs laboratoires presque simultanément [56]. L'exploration commerciale des résines époxydes a été lancée par I. G. Farben dans les années 30. Un brevet allemand, délivré en 1939, décrit des polyépoxydes liquides qui peuvent être durcis par diverses méthodes. De même, un inventeur suisse, P. Castan, explorait ces matériaux et un brevet a été délivré à son nom qui décrit le durcissement des résines époxydes avec des acides dibasiques [57].

## **II.3. Définition**

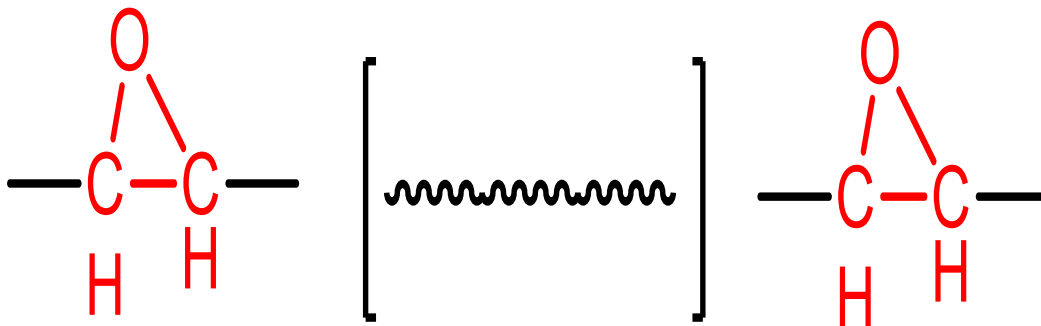
L'utilisation du terme « résine » prête quelque peu à confusion. Il est souvent considéré comme synonyme de "plastique" mais il se réfère généralement aux polymères liquides qui sont les matières premières dans la production de produits solides ou semi-solides moulés ou fabriqués. Il est cependant intéressant pour le moment de voir d'où vient le terme époxy. Il est dérivé du préfixe grec, 'ep 1, qui signifie "sur" ou "entre" ". Le « oxy », bien sûr, est un suffixe rétrogradant l'oxygène. Ainsi, époxy désigne « l'oxygène entre » - c'est-à-dire un composé qui a un atome d'oxygène entre deux autres atomes. Et, en effet, une manière de former un groupe époxy est d'insérer un atome d'oxygène entre deux atomes de carbone qui sont initialement liés ensemble. [58]

Et donc, chimiquement, le terme époxy signifie un cycle à trois membres contenant un oxygène et deux atomes de carbone disposés comme suit : [59]



**Figure 7 :** Le groupe fonctionnel de l'époxyde

Une résine époxy serait donc une molécule qui contient, en moyenne, plus d'un de ces groupes.



**Figure 8 :** Une molécule époxy

## II.4. Matériaux composites à matrice époxyde

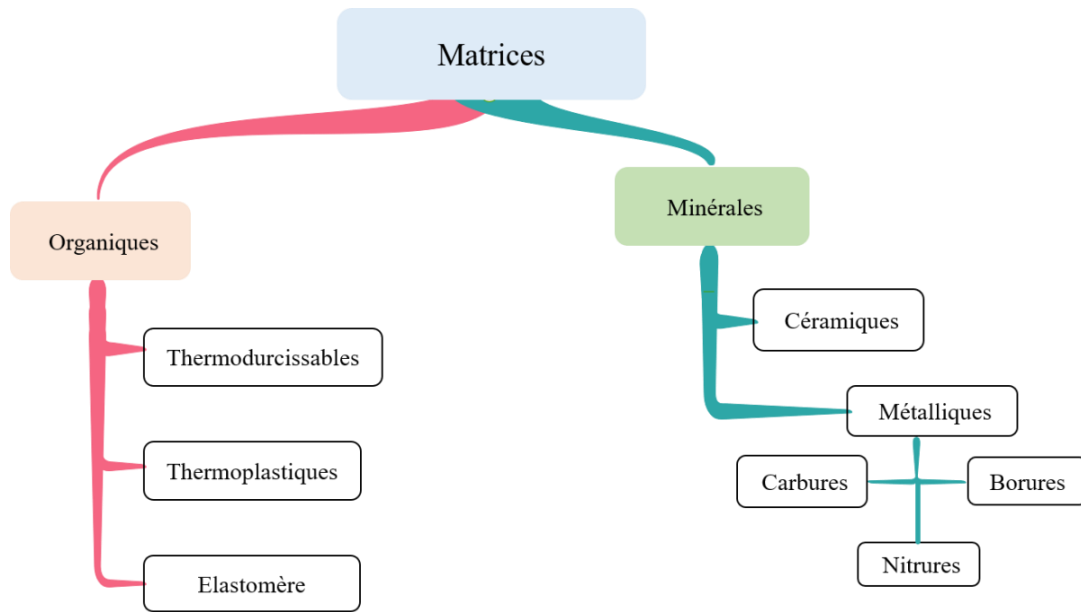
### II.4.1. Composants

Les matériaux composites sont définis par l'association d'une matrice légère et ductile, et d'éléments de renforcement fragiles mais à caractéristiques élevées.

La matrice, ayant aussi pour nom le liant ou « binder », est le constituant principal du matériau composite, dans laquelle les fibres seront noyées. Son rôle est de transmettre les efforts aux fibres qui constituent « les éléments résistants » du composite. Elle stabilise également le composite et protège les fibres de celui-ci de l'action de l'environnement (chimique et mécanique) [60,61].

Les matrices susceptibles de constituer des matériaux composites appartiennent principalement aux grands groupes représentés dans la Figure 9.

Il est intéressant de signaler qu'en ce qui concerne les matrices polymères, il existe trois grandes familles très différentes par leurs comportements et leurs mises en œuvre, il s'agit bien évidemment des thermoplastiques, des élastomères et des thermodurcissables.[62]



**Figure 9:** Principales matrices utilisées dans les composites

#### **II.4.1.1. Résines thermoplastiques**

Elles sont obtenues, comme le polyéthylène, par polyaddition ou comme les polyamides, par polycondensation. Elles ont, ainsi que les métaux, la propriété de ramollir quand on les chauffe et de se solidifier quand on les refroidit. On profite de cette aptitude au ramollissement pour les mettre en œuvre ou les mouler et, lors de la solidification, la nouvelle géométrie est acquise. Cette aptitude au ramollissement peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas de liaisons chimiques intermoléculaires liant les chaînes macromoléculaires dans les résines thermoplastiques et la chaleur, en augmentant le désordre moléculaire ; aboutit ainsi à la rupture de ces interactions intermoléculaires et par la suite, à l'effondrement du produit sous la chaleur. Il existe, dans l'industrie, un bon nombre de résines thermoplastiques, elles disposent toutes, à partir d'une composition et d'une structure bien précises, de propriétés très variées, mais constante pour chaque espèce. Parmi ceux qui possèdent les nouvelles caractéristiques les plus hauts, on peut citer les polyamides, polycarbonates, les polytéréphtaliques, les polyacétales ou encore les polysulfones et polyéthercétones, remarquables par leurs tenues aux températures élevées.[63]

#### **II.4.1.2. Élastomères**

Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles qui pourraient par la suite être à l'origine d'un faible pontage, ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle. A titre d'exemple, la liaison intermoléculaire dans

le cas du polyisoprène 1,4-cis (caoutchouc naturel) est obtenue par un pontage au soufre cette opération est connue dans le milieu industriel sous le nom de vulcanisation. Comme conséquence à cette vulcanisation, ces élastomères deviennent infusibles et le seul moyen pour les recycler reste de les réduire en granules et les lier, par la suite, par le soufre et/ou du polyuréthane mono composant réagissant à l'humidité, ainsi différents articles ont été conçus à partir de ces granules, nous notons particulièrement les tapis pour les terrains d'athlétisme et les parcs de jeux.

Notons que récemment, il est apparu une autre génération d'élastomère appelée élastomères thermoplastiques. Elle regroupe certains copolymères à bloc comme le SBS, SIS, SEBS et les polyuréthanes dits thermoplastiques.

L'élasticité est principalement due, dans ce cas, à l'existence d'une séparation de deux phases rigides se sépare de la phase flexible du fait de la différence de polarité existant entre elles, ainsi les domaines rigides agissent comme une sorte de pontage physique que l'on pourrait schématiser comme les bouts d'un ressort, et la phase flexible, constituée principalement de longues chaînes aliphatiques, agit comme un ressort, conférant ainsi au matériau sa grande élasticité. La thermoplasticité est dû au fait que la phase rigide, agissant comme un pontage, ramollit sous l'effet de la chaleur et cristallise sous l'effet d'un ramollissement. [64,65]

#### ***II.4.1.3. Résines thermodurcissables***

Ces résines sont généralement liquides à la température de la pièce, elles deviennent solides au moment de leur mise en forme, sous l'influence de la chaleur et/ou d'un additif appelé « durcisseur ». On les transforme ainsi par cuisson qui, en réalité, est une modification d'ordre chimique consistant une liaison très forte entre les molécules dans les trois dimensions de l'espace. Cette réticulation rigidifie le matériau qui passe d'un état liquide à un état solide. Ce processus est irréversible et Le matériau, ainsi traité, devient infusible et également insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels (alcools, cétones, hydrocarbures, etc.). Les thermodurcissables les plus fréquemment utilisés sont les polyépoxydes (ou époxy), les polyesters insaturés, les polyuréthanes, les polyacryliques ou encore les polyamides.

De nos jours, les matrices font l'objet de plusieurs recherches pour améliorer leurs propriétés et les rendre beaucoup plus performantes, notamment en ce qui concerne leurs résistances au feu et à la propagation de la flamme, leurs propriétés physiques...[66]

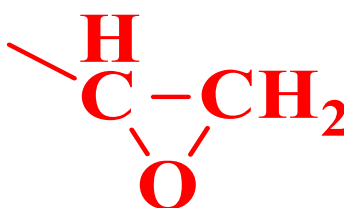
## II.4.2. Résines époxydes

Les résines époxydes furent découvertes presque simultanément par le Suisse Castan et l'Américain Greenlee [67–68,65]. Les auteurs anglosaxons désignent ces produits sous le vocable epoxy resins pour bien souligner que le groupe époxydique (un oxygène branché sur deux carbones consécutifs) constitue leur point commun. La notation abrégée, universellement adoptée, est EP.

En 1936, Pierre Castan, qui cherchait un matériau bien adapté aux prothèses dentaires, fit une découverte capitale : l'adjonction d'anhydrides d'acides à des composés époxydes déclenchait une réaction de polyaddition donnant naissance à des plastiques de haute qualité. Les premiers brevets furent déposés au profit de la Société de Trey Frères, dans laquelle travaillait Castan. La licence des brevets fut ensuite cédée à Ciba SA, à Bâle, qui entreprit un programme très poussé de recherche et de développement avant de lancer la première application industrielle des résines époxydes en 1946. Quarante ans plus tard, la marque déposée Araldite est devenue célèbre à l'échelle mondiale. Aux États-Unis, vers 1939, le Dr Greenlee, de la Société Devoe & Reynolds, synthétisa des résines époxydes, de façon analogue à P. Castan, mais en obtenant des masses moléculaires plus élevées. Son invention, concrétisée par le dépôt de plusieurs brevets, était destinée à la préparation de résines époxydes pour revêtements de surface.

## II.4.3. Mécanisme de synthèse des résines époxydes

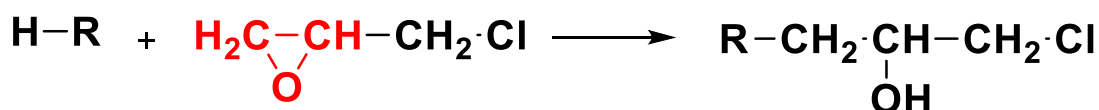
Les polyépoxydes sont des prépolymères réactifs thermodurcissables qui contiennent dans leur molécule, deux ou plusieurs fonctions oxiranes ou époxydes. [69]



**Figure 10:** Groupe fonctionnel oxirane ou époxyde

L'atome d'oxygène est lié à deux atomes de carbone adjacents, la fonction oxirane dérive de l'oxyde d'éthylène qui se greffe sur différents radicaux organiques pour conduire à des résines difonctionnelles ou polyfonctionnelles. Ces résines sont le plus souvent préparées à partir de l'épichlorhydrine en deux étapes (Figure 11...) :

➤ Condensation :



♣ Déshydrohalogénéation :

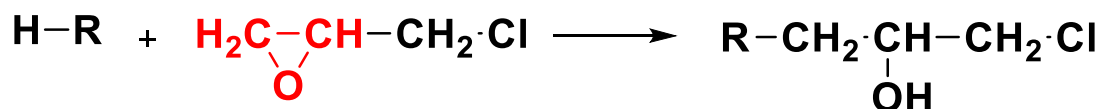


Figure 11 : Mécanisme de synthèse des résines époxydes

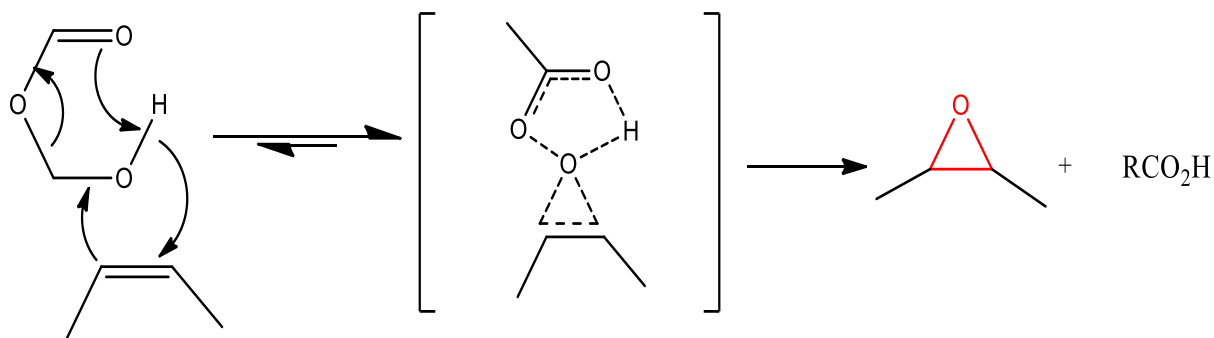
#### II.4.3.1. Principales résines époxydes et leurs synthèses

La synthèse des résines époxydes fait appel à deux mécanismes différents :

- Epoxydation de composés polyinsaturés [70,71]
- Condensation de l'épichlorhydrine sur des composés contenant au moins un hydrogène mobile de type :
  - ✓ Diacides [72]
  - ✓ Diamines [63]
  - ✓ Polyphénols [64,65]
  - ✓ Polyols [70]

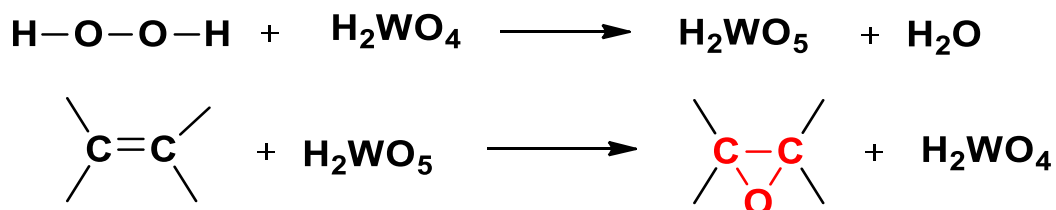
#### II.4.3.2. Epoxydation de composés polyinsaturés

Les substrats les plus utilisés pour préparer un époxyde sont les oléfines. La réaction d'époxydation a été découverte en 1909 par Prilezhaev. La réaction d'époxydation s'effectue couramment par oxydation des oléfines avec un peracide. Ce dernier peut être rajouté directement dans le milieu sous sa forme commerciale comme l'acide meta chloroperbenzoïque (m-CPBA) ou il peut se former *in situ* à partir d'un peroxyde et d'un acide carboxylique, à l'exemple de l'eau oxygénée et de l'acide formique pour former l'acide performique. C'est une réaction très employée, cela en raison de la simplicité de sa mise en œuvre et de son efficacité. Mécanistiquement, elle est obtenue à partir d'une attaque d'un peracide (réactif électrophile) par l'oléfine, selon un processus concerté. L'insertion de l'oxygène électrophile conduit à l'état de transition appelé état de transition « papillon » [73].



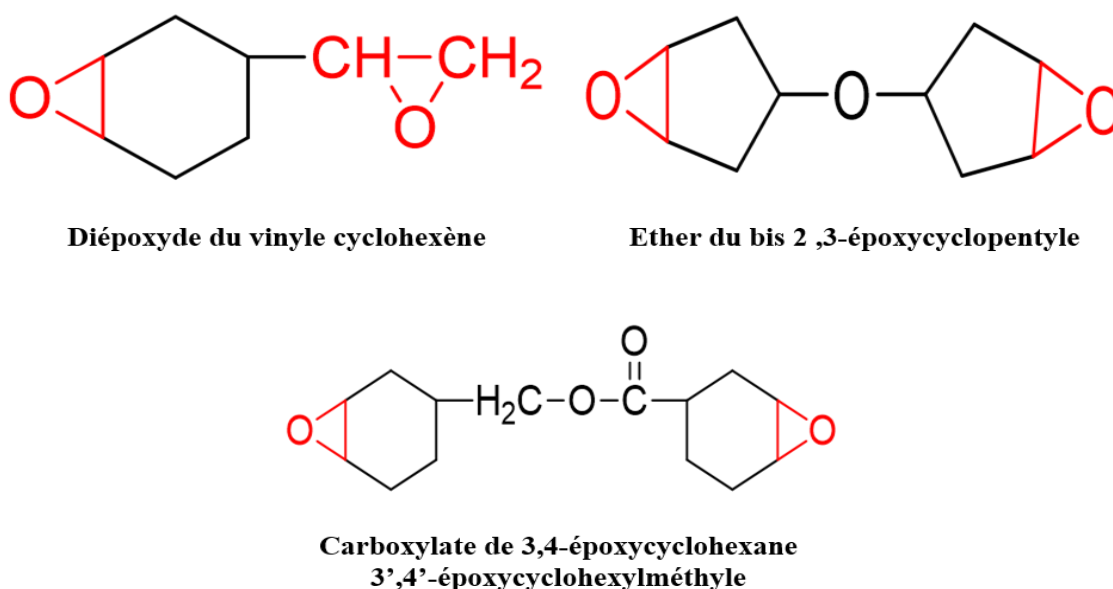
**Figure 12:** Mécanisme d'époxydation d'une oléfine

On peut également avoir une époxydation par l'acide pertungstique qui est obtenu par action de l'eau oxygénée sur l'acide tungstique [74].



**Figure 13:** Action de l'acide pertungstique

Le figure 14 montre les principales résines époxydes préparées par époxydation.



**Figure 14:** Principales résines époxydes préparées par époxydation de composés polyinsaturés

En synthèse de résines époxydes dérivant de polyoléfines, une augmentation de la densité électronique dans la double liaison, due à des substituants donneurs d'électrons, augmentera la réactivité du groupement vinyle vis-à-vis du peroxyde [75] Alors que l'activité de plusieurs

peracides a été évaluée, l'acide peracétique demeure le plus utilisé dans l'industrie, comme celle de La production des résines époxydes cycloaliphatiques. Il est important de noter que les résines issues de cette voie de synthèse ne contiennent pas de chlore hydrolysable ou des sels ioniques comme sous-produits qui pourraient alors avoir un effet néfaste sur les propriétés finales de la résine après durcissement, notamment celles électriques. Ce fait est bien présent dans les réactions mettant en jeu l'épichlorhydrine et les manufacturiers y attachent une importance primordiale.

### II.4.3.3. Condensation de l'épichlorhydrine et formation à hydrogène mobiles

Cette méthode, se fait en deux étapes, conduites aux résines époxydes les plus usuelles, dont les principales sont représentées dans le tableau

La synthèse de résines époxyde via la condensation de l'épichlorhydrine et se fait en deux étapes :

- **1<sup>ère</sup> Etape** : Condensation de l'épichlorhydrine et formation d'une α-halohydrine

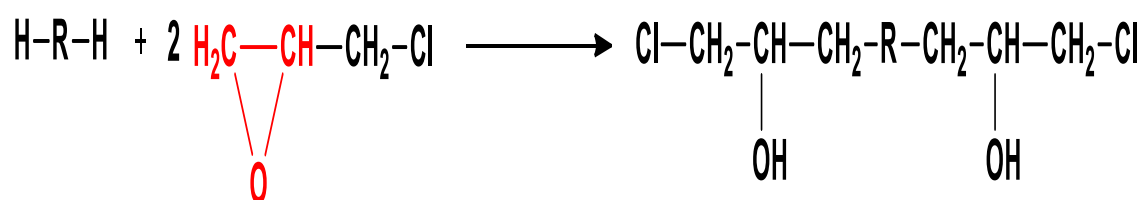


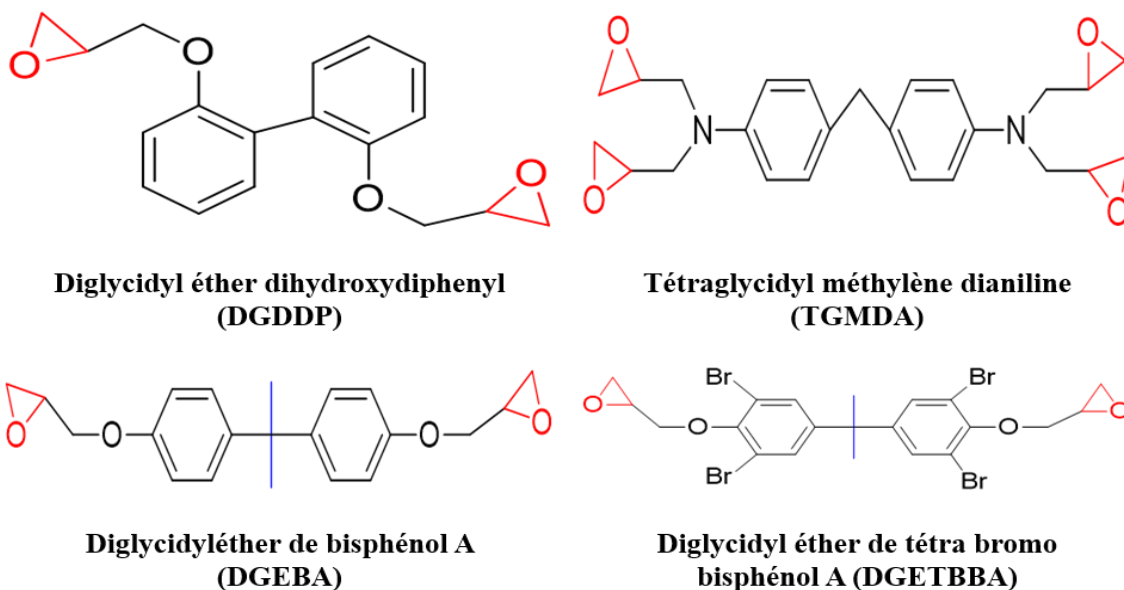
Figure 15: Formation d'α-chlorhydrine

- **2<sup>ème</sup> Etape** : Déshydrohalogénéation des α-halohydrine et génération des cycles oxiranes par l'action d'un métal alcalin



Figure 16: Formation des cycles oxiranes

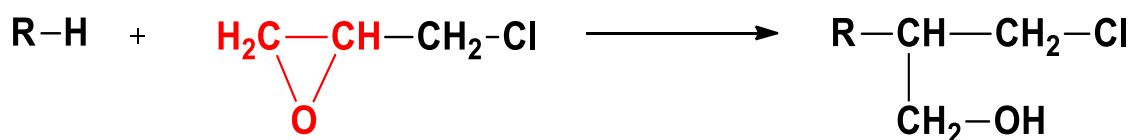
Les principales résines époxydes préparées par voie de condensation sont représentées dans la Figure 17.



**Figure 17:** Principales résines époxydes préparées par voie de condensation sur l'épichlorohydrin des composés à hydrogènes mobiles

Les réactions telles qu'elles sont décrites, sont idéales, mais on assiste, en fait, au moment de la synthèse de résines époxydes par condensation de l'épichlorohydrine, au développement d'un certain nombre de réactions secondaires dont les principales sont les suivantes [76,77]

➤ **Formation des  $\alpha$ -halohydrine**



**Figure 18:** Formation des  $\alpha$ -chlorhydrines

➤ **Polyaddition de l'épichlorohydrine**

La réaction est donnée par le schéma suivant :



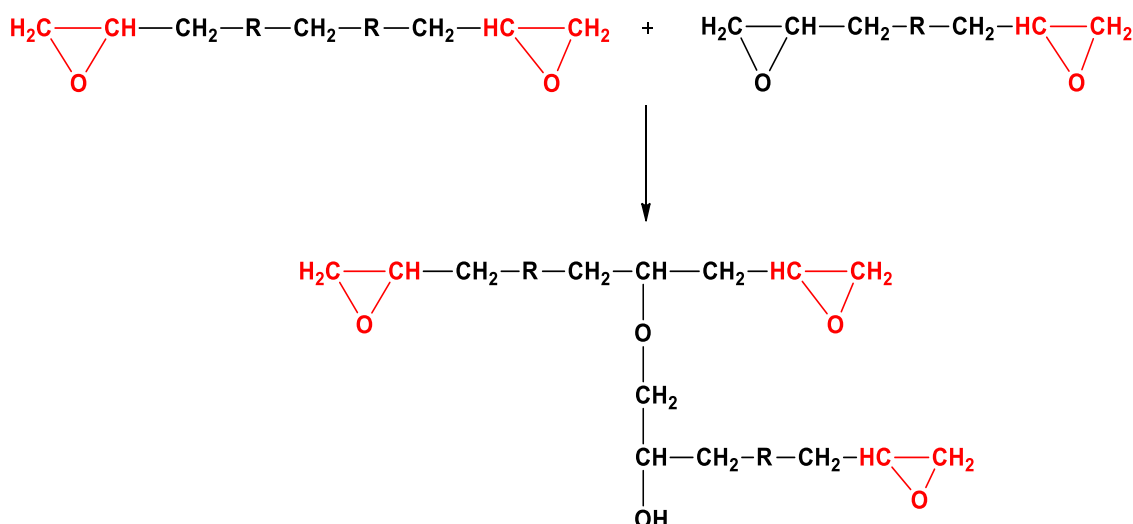


Figure 21 : Homopolymérisation de la résine dans le milieu réactionnel

Ces réactions secondaires ont leur importance dans la mesure où la réactivité avec le durcisseur se trouve donc modifiée, ce qui n'est pas sans conséquences majeures sur les caractéristiques du produit final.

#### II.4.4. Quelques résines époxydes commerciales et leurs synthèses

##### II.4.4.1. Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)

Le premier prépolymère époxy apparu sur le marché fut le Diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA). C'est encore de loin le plus répandu puisqu'il constitue lui seul 95% du tonnage mondial [78] Sa structure chimique est présentée dans la Figure 22.

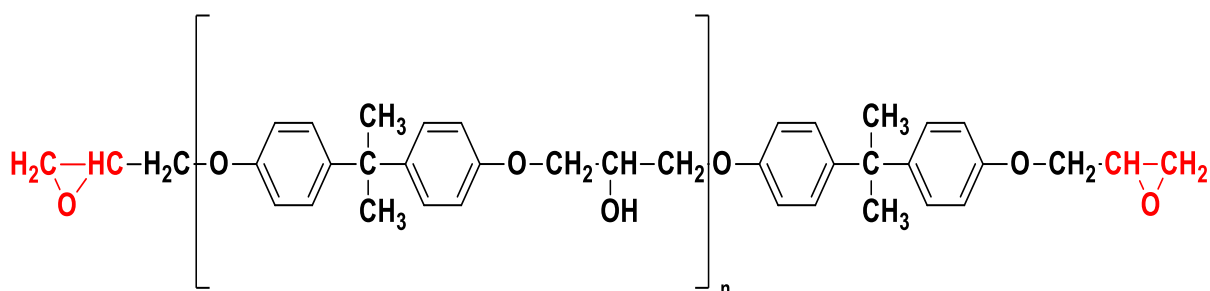
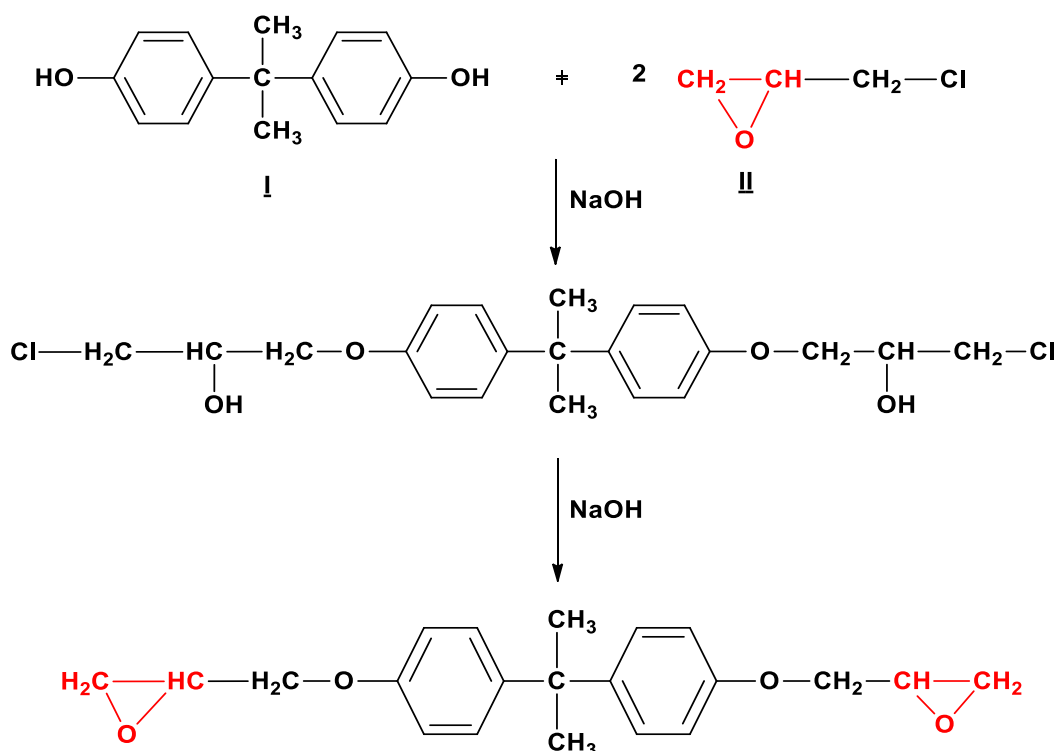


Figure 22: Structure chimique de polymère DGEBA

La diglycidyléther de bisphénol A (III) est obtenu par action de l'épichlorhydrine (I) sur le bisphénol A (II) en milieu soude, selon le schéma réactionnel suivant (Figure 23) :

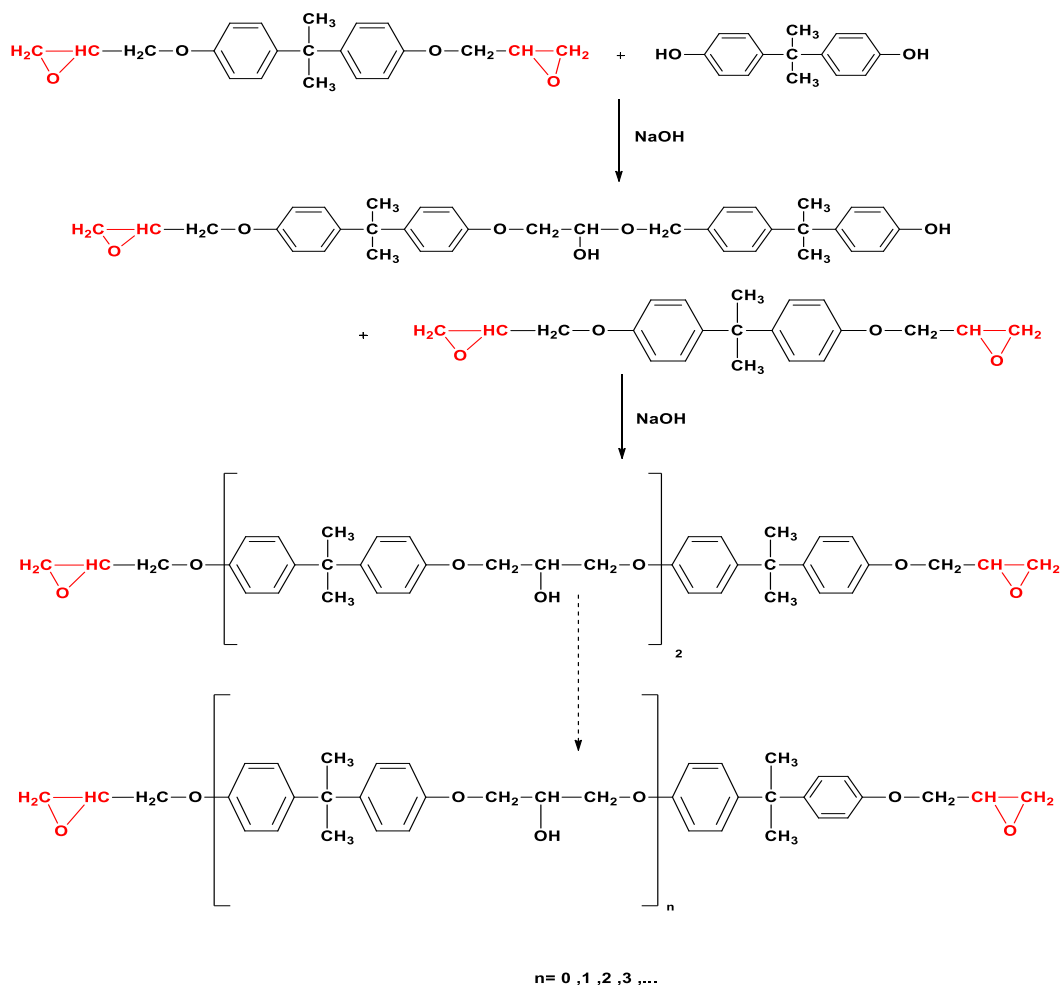


**Figure 23:** Synthèse de la diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA)

De point de vue théorique, deux moles d'épichlorhydrine sont suffisantes pour réagir sur une mole de bisphénol A. Néanmoins quand ce rapport stœchiométrique est respecté, des rendements inférieurs à 10% en DGEBA sont alors obtenus, et en plus des produits de polymérisation et des polymères de haut poids moléculaires [79]

Afin d'obtenir la DGEBA avec un rendement, il faut employer un excès double ou triple d'épichlorhydrine. Des rendements de l'ordre de 70% sont alors possible et la pureté de la résine sera alors fonction de cet excès. Ces derniers offrent un certain avantage, car il s'agit non seulement comme réactif mais aussi comme solvant [80,81] Cette réaction atmosphère inerte en contrôlant la basicité de la solution par ajouts successifs de la soude (pour neutraliser l'acide chlorhydrique libérer au cours de la déshydrohalogénéation). Le fait que l'épichlorhydrine solubilise le bisphénol A représenté un avantage, car il sera utilisé, non seulement comme réactif, mais aussi comme solvant de réaction, ceci alors permet la réalisation d'une synthèse en masse.

La diglycidyléther de bisphénol A peut également être utilisée comme matière de départ pour fabriquer des résines époxydes de hauts poids moléculaires, ainsi, dans le cas où l'on souhaite obtenir un degré de polymérisation élevé avec une viscosité élevée, on opère dans un excès de soude en jouant sur les proportions relatives des deux constituants : épichlorhydrine et bisphénol A. Cette copolymérisation se fait selon le schéma de la figure 24.



**Figure 24:** Polymérisation de la DGEBA

Cette macromolécule contient à la fois des groupements époxydes terminaux (sites de réticulation), et des groupements hydroxyles, synonyme d'une bonne aptitude à l'adhérence sur divers substrats. Au cours de cette copolymérisation, la soude est employée en excès, car elle sert non seulement à neutraliser l'acide chlorhydrique libéré, mais aussi à catalyser la réaction d'ouverture du cycle époxydes par les fonctions hydroxyle du bisphénol A.

La valeur du degré de polymérisation a une grande influence sur la viscosité de la résine. Il est à signaler que la DGEBA est souvent utilisée en mélange avec d'autres résines époxydes pour diminuer sa viscosité.

Ces polymères de haut poids moléculaire, contenant un grand nombre de fonctions hydroxyles, sont utilisés souvent dans les formulations de revêtement. Le groupe bisphénol A apporte la rigidité, la résistance à la température, résistance à l'impact, la fonction éther apporte la résistance chimique et les groupements hydroxyles serrent à assurer l'adhésivité [82]

### II.4.4.2. Diglycidyléther de bisphénol F (DGEBF)

Comme la DGEBA, la Diglycidyléther de bisphénol F(DGEBF), est obtenue avec un bon rendement en employant un excès d'épichlorhydrine (I) par rapport à la bisphénol F dans un milieu (figure 25). Elle se distingue de la DGEBA par faible viscosité, ce qui lui donne un avantage d'être utilisé comme ajout pour certaines résines époxydes afin de diminuer leurs viscosités, et faciliter la mise en œuvre à basse température.

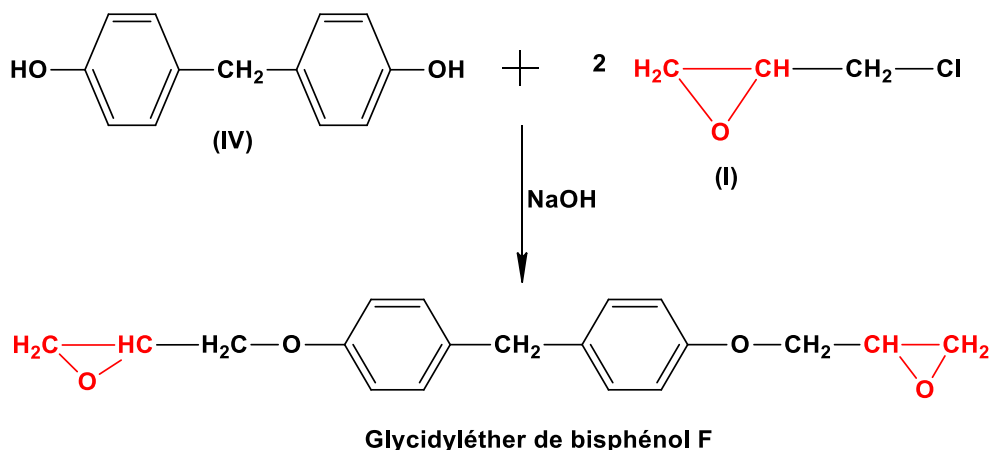


Figure 25: Synthèse de la Diglycidyléther de bisphénol F

### II.4.4.3. Diglycidyléther du tétrabromobisphénol A

De nombreuses résines époxydes contenant du brome sont commercialement disponibles. Elles sont, le plus souvent, à base du diglycidyléther du tétrabromobisphénol A (figure 26) :

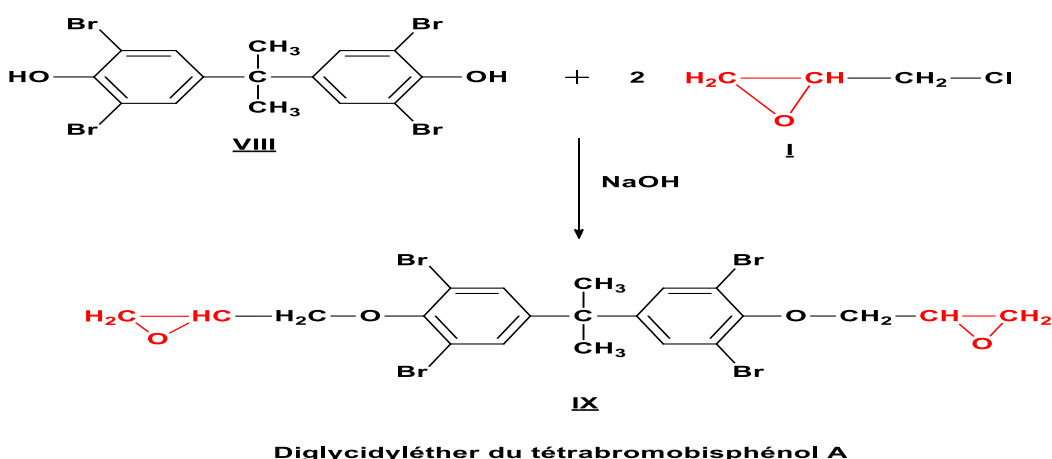


Figure 26: Synthèse de la diglycidyléther du tétrabromobisphénol A

Huntsman commercialise le diglycidyléther du tétrabromobisphénol A sous le nom commercial d'Araldite AER 8018 qui est une résine solide ayant un point de fusion de l'ordre de 70°C, un équivalent époxy (EEW) égale à 400 g/éq et un pourcentage de brome d'environ

50%. Cette résine peut être mélangée avec des résines époxydes conventionnelles pour donner des systèmes ayant de très bonnes propriétés ignifuges.

#### II.4.4.4. Tétraglycidyl de méthylène dianiline (TGMDA)

La synthèse de la tétraglycidyl de méthylène dianiline. est décrite par N.J.Millington et N.H.Reinking [83] en utilisant un large excès d'épichlorhydrine (I) par rapport à la diamine, le schéma réactionnel est le suivant (Figure 27) :

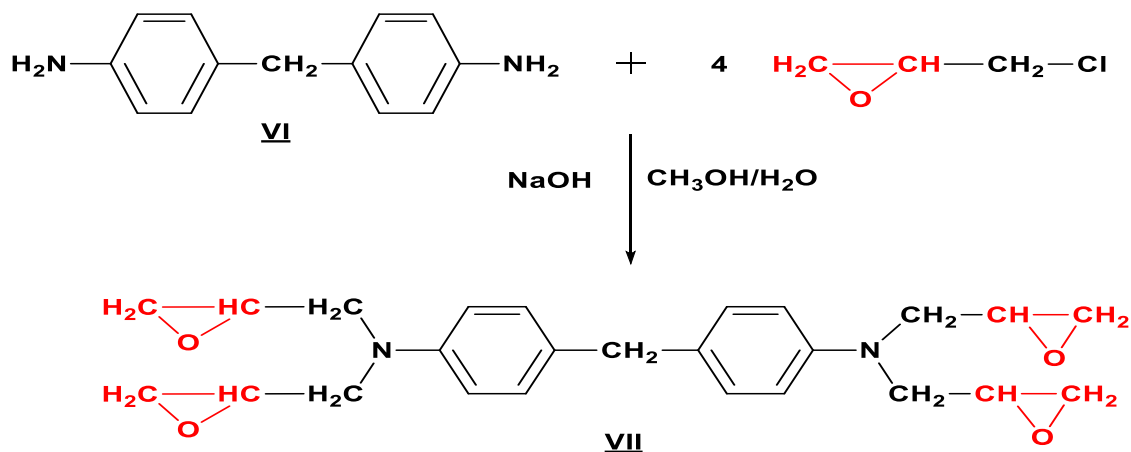


Figure 27: Synthèse de la tétraglycidyl de méthylène dianiline

#### II.4.4.5. Dérivés phosphorés-azotés

Les dérivés phosphorés-azotés dans les polymères ou les monomères sont ignifugeants, grâce à la présence des éléments P et N. Ils peuvent être employés seuls ou être ajoutés en masse aux polymères commerciaux courants, pour augmenter leur stabilité thermique et le retardement de flamme. Par exemple les cyclotriphosphazènes, caractérisés par l'unité structurale suivante (Figure 27).

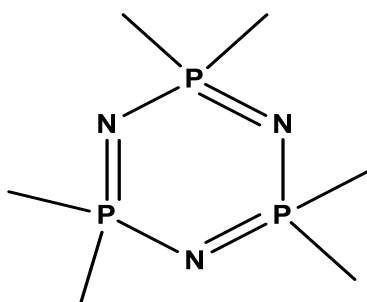


Figure 28: Structure du cyclotriphosphazène

Quand les cyclotriphosphazènes sont incorporés dans la matrice des polymères thermodurcissables, ou greffés sur la chaîne macromoléculaire d'un thermoplastique, ils peuvent améliorer le comportement thermique et la résistance à la flamme des polymères. El

Gouri et al [89] Ont préparé l'hexaglycidyl cyclotriphosphazène (HGCP) par condensation du glycidol sur l'hexachloro cyclotriphosphazène.

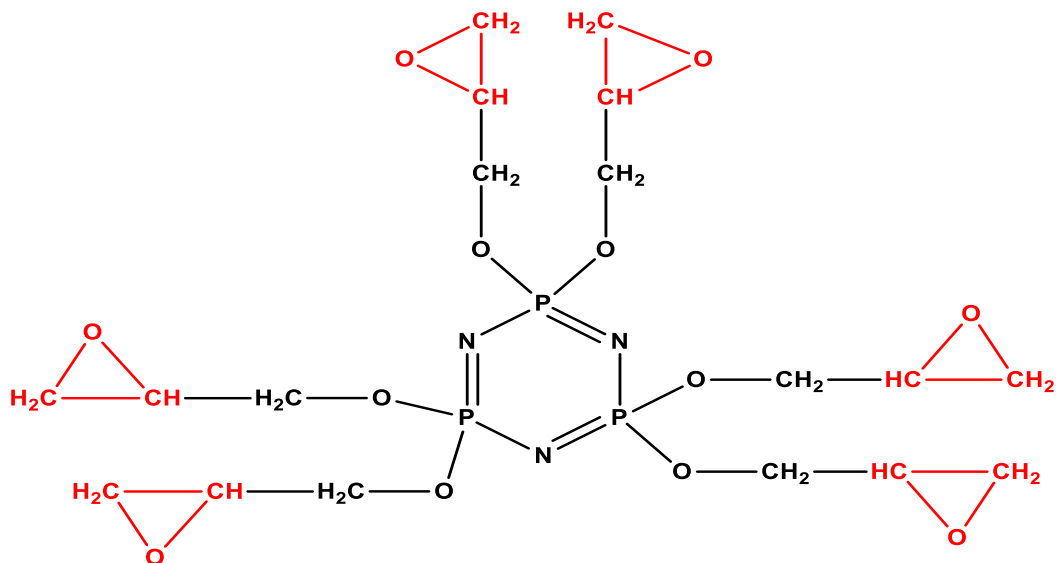


Figure 29: Structure de l'hexaglycidyl cyclotriphosphazène (HGCP)

#### II.4.5. Applications des résines époxydes

Depuis leur première synthèse, dans les années 50, environ 830000 tonnes d'époxydes sont chaque année produits dans le monde. Ils sont devenus l'un des grands succès de l'industrie des matières plastiques, grâce à leur polyvalence et à leur facilité d'utilisation. Voici quelques exemples d'utilisation des époxydes :

- **Navigation aérienne et spatiale :** Les époxydes sont utilisés dans la fabrication d'éléments structurels pour les avions, les fusées et les satellites.
- **Construction :** Les revêtements de sols en époxyde sont dits inusables, étanches, antidérapants et faciles d'entretien. Ces qualités sont surtout importantes pour les revêtements de garages, les douches et les entrepôts de produits dangereux. Les revêtements en époxyde protègent l'armature en acier des bâtiments et des ponts en béton contre la corrosion. Ils sont le liant par excellence, pour le mortier et pour le plâtre utilisé dans la restauration des monuments historiques et des œuvres d'art, les travaux d'étanchéité pour les murs de tunnels, pour rendre les cheminées imperméables à la fumée, etc. Les combinaisons époxyde-bitume constituent des liants très utilisés dans la préparation de peintures antirouille pour les cloisons des navires, pour les conduites immergées et les plates-formes de forage.
- **Chimie :** Les citernes de stockage, les tuyauteries et les pipe-lines ou leur revêtement intérieur et/ou extérieur, sont fabriqués avec des polymères époxyde.

- **Électricité :** Les époxydes sont beaucoup utilisés dans les installations électriques, telles que les transformateurs, les turbines et les interrupteurs. Ils sont également destinés aux couches de protection et de confort pour les appareils ménagers, comme les machines à laver et les lave vaisselles.
- **Électronique :** L'électronique fait un usage intensif de ces polymères pour la réalisation des circuits imprimés, de même que pour l'en capsulage et l'habillage de composants électroniques. Ils jouent un rôle important dans l'informatique : toutes les cartes pourvues de composants électroniques en sont formées. Quant aux composants électroniques mêmes (puces, mémoires, ...), ils sont recouverts d'époxydes adaptés à chaque application.
- **Transport :** Diverses pièces de voitures, telles que les coiffes des distributeurs de courant et les ressorts à lames sont fabriquées à l'aide d'époxydes. Il en va de même pour des carrosseries entières de voitures de course ainsi que pour la coque de vedettes.
- **Sports et loisirs :** Les skis, les raquettes, les planches à voiles, les planeurs, les clubs de golf, les cannes à pêche et même les instruments de musique se sont fortement améliorés grâce aux matériaux composites. Ces derniers sont fabriqués avec des époxydes combinés à des fibres de verre ou de carbone.

## II.5. Propriétés des composites à base des résines époxydes

### II.5. 1. Relation structure/propriétés

Les résines époxydes sont les matrices les plus utilisées pour les matériaux composites et se distinguent par leurs nombreuses propriétés : Elles adhèrent à une large variété de substrats, fibres, agents de renforcement. La formulation de différentes résines époxydes avec bon nombre d'agents de réticulation conduit à une large gamme de propriété après réticulation et éventuellement après cuisson. La densité de réticulation est une caractéristique importante des résines époxydes, il est aisé de schématiser son influence sur les principales propriétés [85,86].

### II.5.2. Propriétés mécaniques des composites

Elles dépendent du type de charge et de renfort utilisés. Les composites offrant les meilleures propriétés sont ceux constitués par des fibres (de verre, carbone, aramide) et des résines époxydes. Pour certaines applications des systèmes plus flexibles sont désirés, cependant la flexibilité est obtenue aux dépens de la contrainte à la rupture. Récemment, un grand intérêt a

été porté aux résines époxydes dites « caoutchoutique » qui doivent améliorer les performances finales des composites.

### **II.5.3. Tenue chimique**

Les systèmes aminés sont assez résistants aux agressions chimiques, les amines aromatiques étant plus stables que les amines aliphatiques. Quant aux systèmes anhydrides, ils s'effondrent en milieux fortement basiques et dans les solvants organiques mais résistent bien aux acides, aux bases faibles et à l'eau. Alors que les systèmes catalysés par le BF<sub>3</sub>-MEA sont sérieusement affectés par les solvants organiques et par une longue exposition à l'humidité.

### **II.5.4. Tenue dans le temps**

Les agents de réticulation aliphatiques réagissent plus vite que leurs homologues aromatiques ; le produit formé, dans le cas du premier a un temps de vie en pot s'étalant de quelques minutes à plusieurs heures alors que dans le cas du dernier, le temps de vie en pot est plus long (24 heures au minimum).

Les anhydrides peuvent conduire à des temps de vie en pot beaucoup plus long, cependant, quand un accélérateur est utilisé, le temps de vie est beaucoup plus court (quelques heures). Ainsi, les prépa, qui sont fabriqués dans un état B, sont en général stockés à basse température pour inhiber toute continuité de la réaction de durcissement.

## **II.6. Conclusion**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour protéger les métaux et les alliages ferreux, les inhibiteurs de polymères époxy présentent des pouvoirs protecteurs et des études récentes ont montré de bons résultats, notamment en raison de leur faible toxicité environnementale. Dans cette étude, l'efficacité des inhibiteurs de polymères époxy a été démontrée par différentes méthodes : gravimétrie, courbe d'intensité et de tension et spectroscopie de résistance électrochimique. Afin de mettre

en évidence le film protecteur formé sur la surface métallique en présence de l'inhibiteur, nous avons également utilisé des techniques d'analyse de surface telles que, SEM ... etc.

---

# Chapitre II : Dispositifs Expérimentaux, Milieu et Méthodes

---

Introduction.....	56
I. Matériau, milieu d'étude et inhibiteur.....	56
I.1. Matériau.....	56
I.2. Préparation de l'échantillon.....	57
I.3. Milieu électrolytique et les inhibiteurs utilisés.....	57
II. Méthodes d'études expérimentales.....	58
II .2.1. Méthode gravimétrique.....	58
II .2.2. Méthodes électrochimiques.....	59
II .2.2.1. Techniques stationnaires.....	59
II .2.2.2. Courbes de polarisation.....	59
II .2.2.3. Techniques transitoire: Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	64
II.2.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques.....	74
III. Techniques d'analyses de surface.....	76
IV. Méthodes théoriques.....	79
IV.1. Descripteurs globaux de la réactivité.....	79
IV.2. Réactivité chimique locale: Fonction de Fukui.....	83
IV.3. Détails de calcul.....	84
IV.4. Simulations par la méthode de Monte Carlo (MC).....	85
IV.5. Champ de forces.....	86

## Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales électrochimiques et théoriques utilisées dans cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

## I. Matériau, milieu d'étude et inhibiteur

### I.1. Matériau

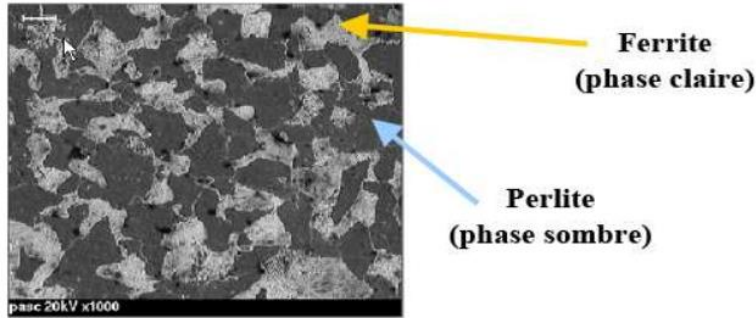
Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'acier au carbone C38. La lettre C signifie qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites. La composition chimique et massique est donnée dans le tableau 1.

**Tableau 1:** Composition massique de l'acier C38

Elément	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
% en masse	0,370	0,230	0,680	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,160	Balance

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

Une analyse au microscope électronique à balayage révèle les deux phases en présence, comme le montre la figure 1. La ferrite ou phase  $\alpha$  apparaît bien plus claire que la perlite, constituée de ferrite et de cémentite ( $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ). [87].



**Figure 1:** Micrographie de la surface de l'acier C 38 après attaque au « nital », révélant les deux phases en présence (x1000)

## I.2. Préparation de l'échantillon

L'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 200-360-800-1200) suivi d'un rinçage à l'eau bidistillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et enfin l'échantillon est séché sous un flux d'air.

## I.3. Milieu électrolytique et les inhibiteurs utilisés

La solution corrosive est constituée de HCl 1M, obtenue par dilution à partir de l'acide chlorhydrique commercial (37%). Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [88,89]. Les inhibiteurs étudiés dans cette partie sont despentaglycidyl éther pentaphenoxy de phosphorus (**PGEPPP**), DiGlycidyl Ether Benzene

(**DGEB**) et DiGlycidyl Ether Ethylene (**DGEE**) (figure 2). La synthèse de ces composés a été réalisée selon une procédure précédemment décrite. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de (0.1 mM à 5 mM) Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif [90].

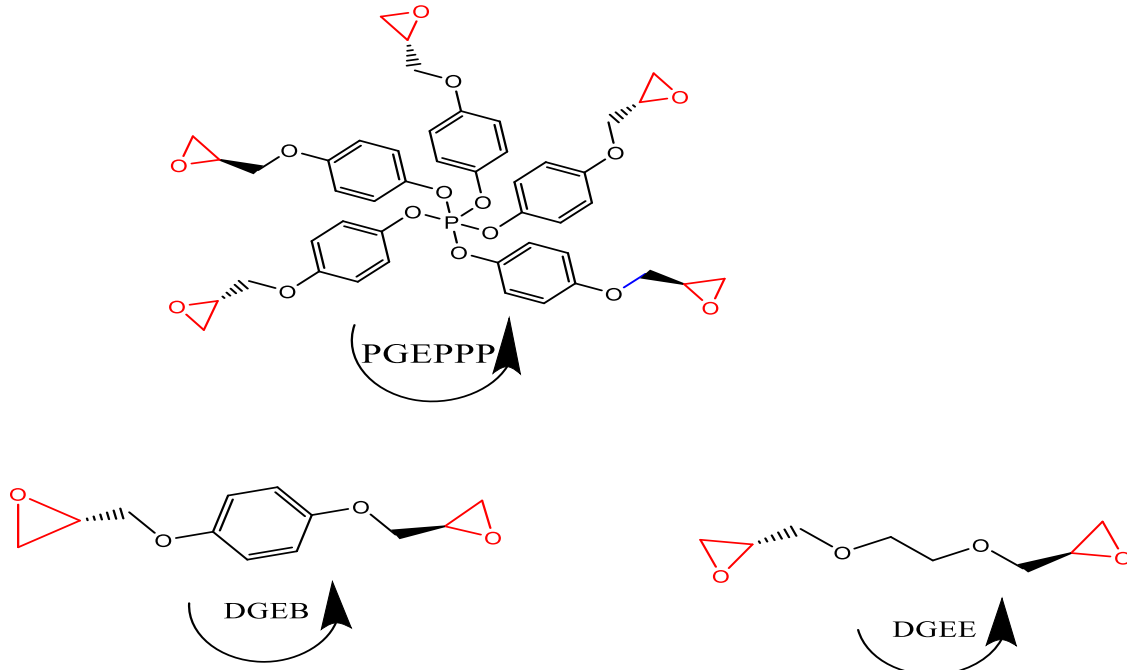


Figure 2: Structures chimiques des trois inhibiteurs utilisés

## II. Méthodes d'études expérimentales

Les techniques de mesure de perte de masse sont très proches de la réalité mais elles moyennent le taux de corrosion sur toute la surface exposée au milieu corrosif. Ces mesures sont adaptées pour des mécanismes de corrosion généralisée mais pas localisée. De plus, elles ne permettent pas d'accéder à une vitesse de corrosion instantanée. Les techniques électrochimiques déterminent les vitesses de corrosion par la mesure du courant de corrosion.

### II.1. Méthode gravimétrique

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (6)$$

$W_{corr}$  Peut-être exprimé en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Où  $\Delta m$  est la perte de masse exprimée en mg ;  $t$  est le temps de l'immersion en heure et  $S$  est la surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante (7):

$$IE \% = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (7)$$

Où  $W$  et  $W_{inh}$  sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les tôles d'acier de 1,2 cm de diamètre et 0,3 mm d'épaisseur sont trempées dans HCl 1M, sans et avec addition d'DGEB et d'DGEE et d'PGEPPP /sels minéraux. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 30°C à la pression atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

## II .2. Méthodes électrochimiques

### II .2.1. Techniques stationnaires

Ces techniques permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [91].

### II .2.2. Courbes de polarisation

La méthode la plus courante consiste à déterminer les paramètres de la corrosion à partir de la variation de l'intensité du courant à l'interface électrode/ solution étudiée en fonction du potentiel de l'électrode. La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Il s'agit de tracer point par point les courbes de polarisation  $I-E$ . A partir de  $E_{corr}$ , on impose un potentiel  $E$  constant, qui perturbe le système du côté anodique (en augmentant  $E$ , on favorise donc l'oxydation) et du côté cathodique (en diminuant  $E$ , on favorise donc la réduction) pour voir ce qui se passe au voisinage du potentiel de corrosion, et on mesure le courant quasi-stationnaire  $I$  à stabilisation de la mesure.

En mode potentiodynamique, on applique une rampe de potentiel permettant de déplacer lentement le système, de manière linéaire, de son état d'équilibre et à suivre la réponse en courant. Pour cela, on utilise une vitesse de balayage  $V = 1 \text{ mV/s}$ .

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = (E - E_{corr})$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer [8] :

$$I + I_a + I_c = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{2,303}{\beta_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{\beta_c} \eta\right) \right) \quad (8)$$

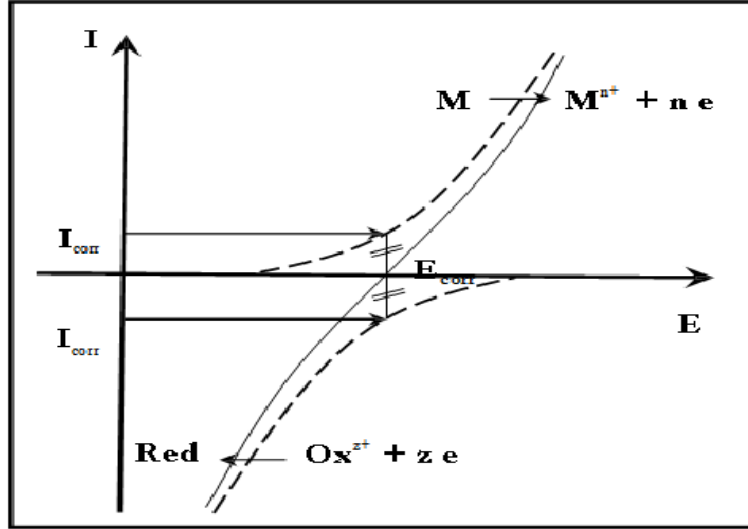
Où  $I_a$  et  $I_c$  sont les densités des courants anodique et cathodique,  $I_{corr}$  le courant de corrosion,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes de Tafel des réactions anodiques et cathodiques telles que :

$$\beta_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha nF} \quad (9)$$

$$\beta_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (10)$$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) ( $> 100 \text{ mV}$ ), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure 3 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).



**Figure 3:** Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel.

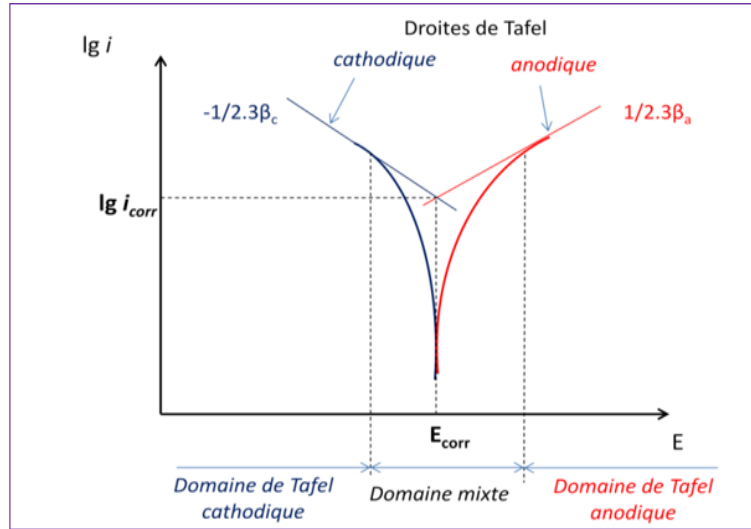
Pour la branche anodique :

$$\log i = a + \frac{\eta_a}{\beta_a} \quad (11)$$

Pour la branche cathodique :

$$\log i = a + \frac{\eta_c}{\beta_c} \quad (12)$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure 4).



**Figure 4:** Courbes de polarisation logarithmiques et les droites de Tafel anodique et cathodiques

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion.

Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule (13) :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i'} + \frac{1}{i_L} \quad (13)$$

Où  $i$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion,  $i'$  le courant corrigé de la diffusion et  $i_L$  le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et  $I_{corr}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

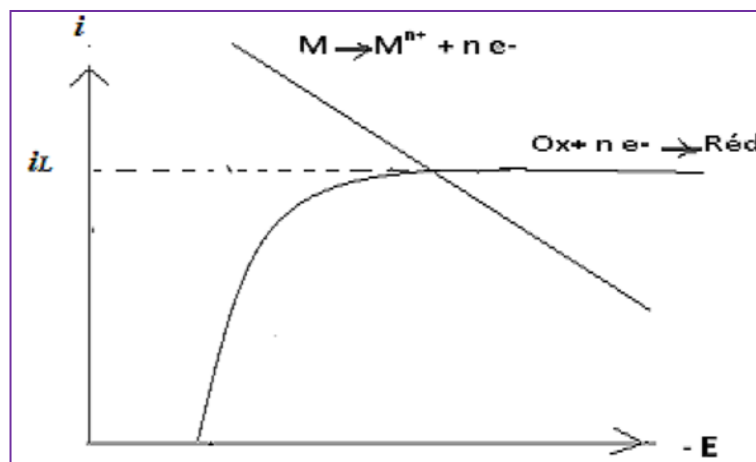


Figure 5:  $i = f(-E)$  dans le cas d'une diffusion pure

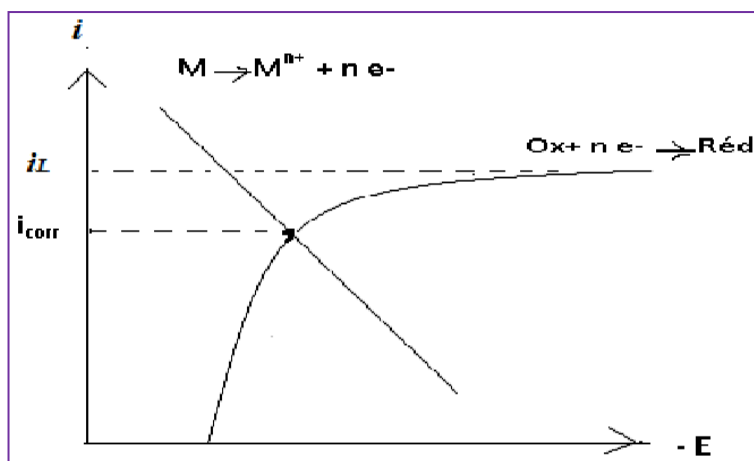


Figure 6:  $i = f(-E)$  dans le cas d'une cinétique mixte

Le tracé des courbes de polarisation permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat). Il faut se rappeler que :

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

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

- Le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ) ;
- Son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

### II .2.3. Techniques transitoire: Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

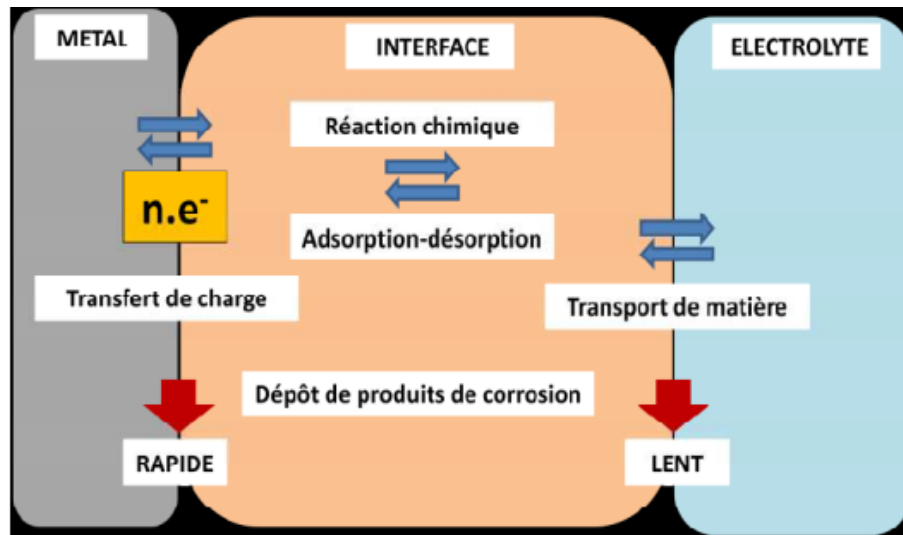
Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (Voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [92]

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont, en général, non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale en tension ou courant.

EIS a de nombreuses applications. Il est utilisé dans les types d'études suivants :

- Processus interfaciaux : réaction redox aux électrodes, adsorption et désorption, cinétique de réactions homogènes en solution combinée à des processus redox, transfert de masse forcé
- Effets géométriques: transfert de masse linéaire, sphérique, cylindrique, électrodes à volume limité, détermination de la résistance de la solution, électrodes poreuses
- Applications dans les sources d'énergie (batteries, piles à combustible, supercondensateurs, membranes), la corrosion, les revêtements et les peintures, les réactions électro catalytiques (par exemple, électrolyse de l'eau, dégagement de  $Cl_2$ ), les polymères conducteurs, les monocouches auto-assemblées, les membranes biologiques, les capteurs, les semi-conducteurs, et d'autres. [93]

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interraciales [94,95]. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [96]. Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte: le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits au niveau de l'interface (Figure 7).



**Figure 7:** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

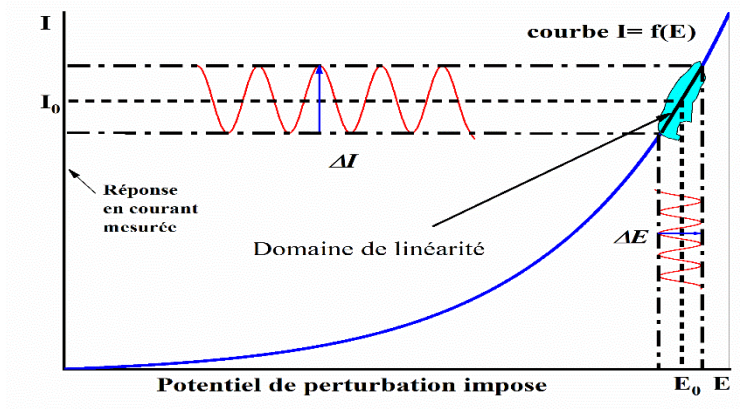
La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (Figure 8).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $(x)t$  (Figure 9).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert  $H \omega$  telle que :

$$y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (14)$$

$X(\omega)$  et  $y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .

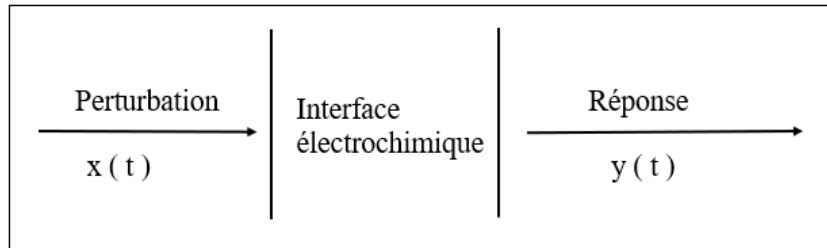


**Figure 8:** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E0} + |\Delta\mathbf{E}| \sin(\omega t) \quad (15)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  (pulsation),  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz.



**Figure 9:** Schéma d'une fonction de transfert

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose Alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\phi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est décrite par l'équation suivante (16):

$$\mathbf{I}(t) = \mathbf{I0} + |\Delta\mathbf{I}| \sin(\omega t + \phi) \quad (16)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  autour du point de fonctionnement  $(I_0, E_0)$  se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \quad (17)$$

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

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (18)$$

Le module vaut :

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (19)$$

Et la phase :

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \quad (20)$$

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

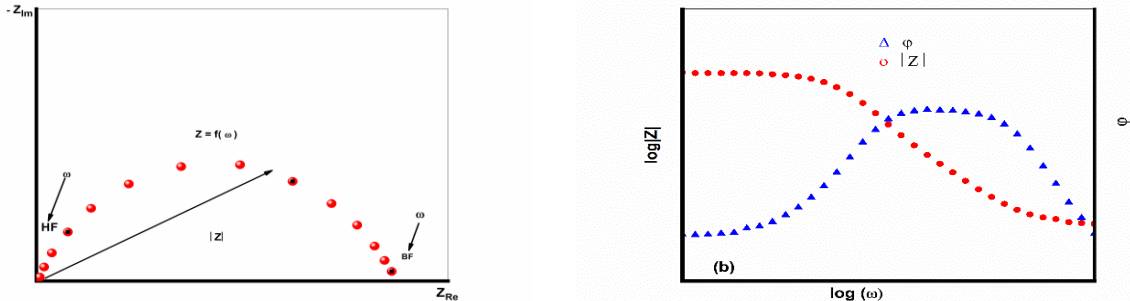
Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure 39). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_{Re}(\omega)$  en abscisse et  $-Z_{Im}(\omega)$  en ordonnée.

Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ( $\phi$ ) sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques.



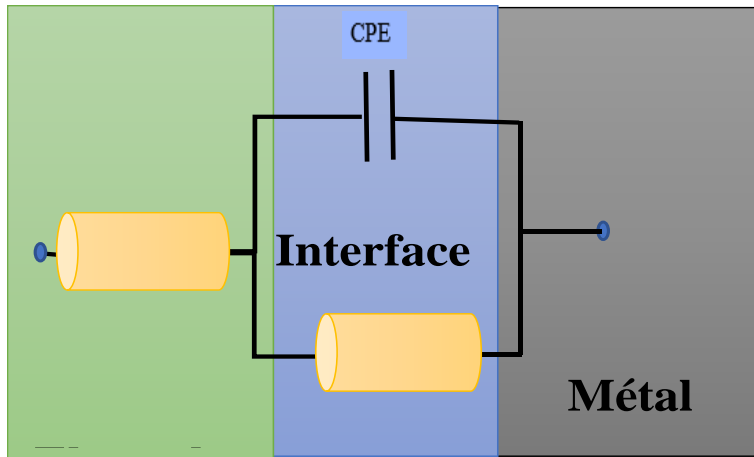
**Figure 10:** Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF: Haute Fréquence ; BF: Basse Fréquence

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.

- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interrassiale et noté  $C_{dc}$ ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [97,98]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 11, appelé circuit de Randles généralisé.



**Figure 11:** Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion)

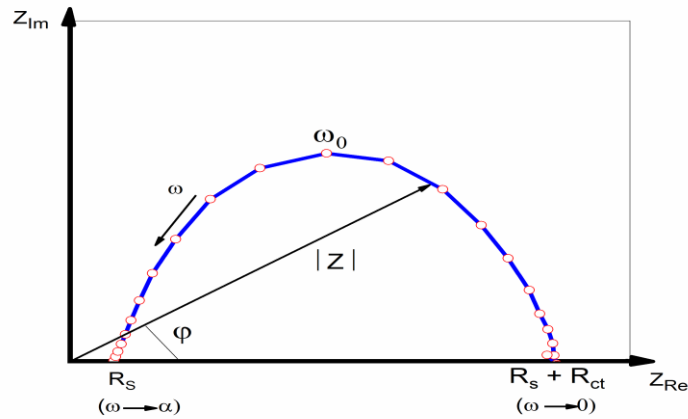
Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_{ct}$ ), ainsi que la résistance de la solution ( $R_s$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que  $C_{dl}$  et  $R_{ct}$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface).

La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation suivante (21) :

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_0 R_{ct}} \quad \text{Avec} \quad \omega_0 = 2\pi f_0 \quad (21)$$

$f_0$  Étant la fréquence pour atteindre  $-Z_{im}$  un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

En pratique, la boucle capacitive (Figure 12) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [99].



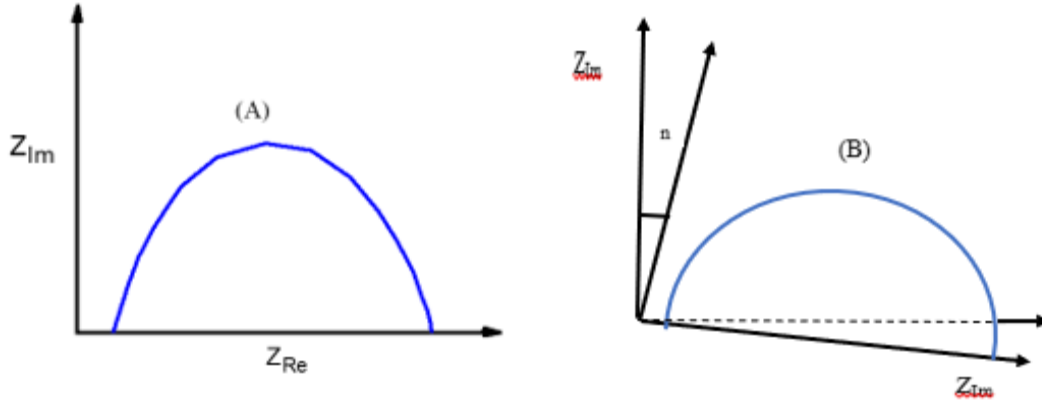
**Figure 12:** Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion)

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient

compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage  $n$  par rapport à l'axe des réels (Figure 13).



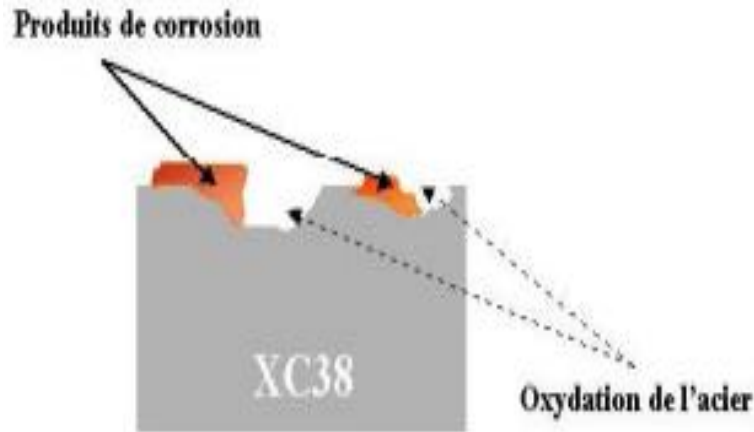
**Figure 13:** Déphasage  $n$  observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Le déphasage  $n$  est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion en fréquence. Cette dispersion serait due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [100,101] comme cela est décrit sur la figure 14.

C'est par un élément à phase constante CPE ( $A, n$ ) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$  (compris entre 0 et 1). L'impédance d'un tel élément est donnée par l'équation (22) :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad (22)$$

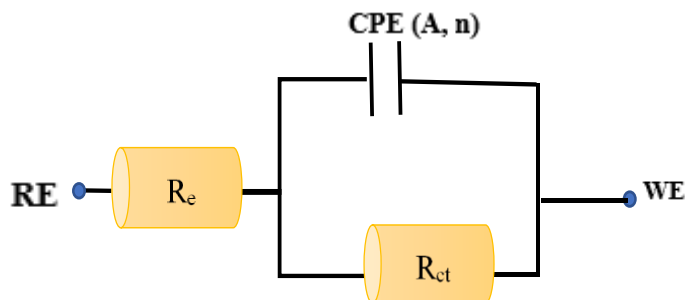
Où  $A$  est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient  $n$  vaut de 0 à 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.



**Figure 14:** Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure 15.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un système électrochimique. Les échantillons Exposent une surface circulaire de  $1,2 \text{ cm}^2$  à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 Hz. De nombreux travaux [102] ont montré que les mesures d'impédance électrochimiques sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection.



**Figure 15 :** Circuit électrique équivalent pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge)

Des travaux antérieurs concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre son évolution en fonction de nombreux paramètres [103-105]. Elle permet aussi d'expliciter les processus chimiques ou

électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , nous accéderons à  $R_{ct}$ , à  $C_{dl}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels [106].

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un système électrochimique. Les échantillons Exposit une surface circulaire de  $1,2 \text{ cm}^2$  à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 Hz. De nombreux travaux [102] ont montré que les mesures d'impédance électrochimiques sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection.

Des travaux antérieurs concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est

particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre son évolution en fonction de nombreux paramètres. [103-105] Elle permet aussi d'expliciter les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , nous accéderons à  $R_{ct}$ , à  $C_{dl}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. [106]

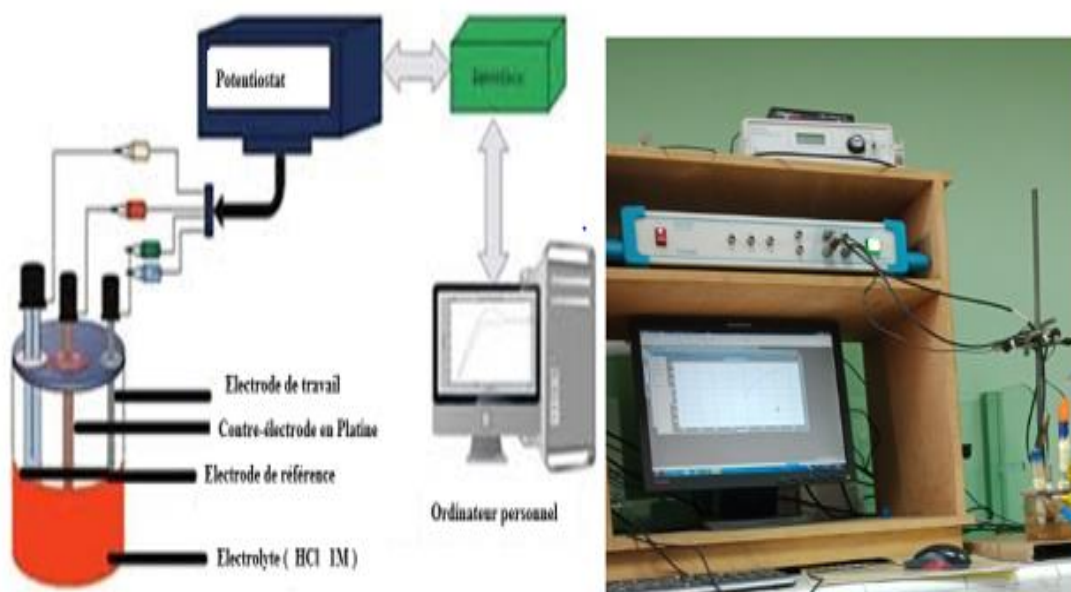
### II.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé comprend une cellule d'électrolyse alimentée par un Potentiostat (Radiometer Analytical PGZ 100), lié un ordinateur destiné à l'acquisition et au traitement des résultats. Le programme utilisé est le logiciel Volt Master 4.0. D'autres logiciels sont utilisés pour affiner les résultats expérimentaux tels qu'Origine 9.5.

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en pyrex à trois électrodes: l'acier C38 d'une surface de  $1\text{cm}^2$  comme électrode de travail (ET) ; le Platine comme électrode auxiliaire et une Electrode au Calomel Saturé (Ag/AgCl/KCl) (ECS) saturé comme électrode de référence (Figure 16). Avant de tracer de chaque courbe, la surface de l'électrode doit être bien traitée. L'électrode est maintenue à son potentiel libre de corrosion pendant 60 min. La couche passive est stable et le potentiel d'abandon est constant.

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec vitesse de balayage de  $1\text{ mV/s}$ . cette vitesse nous a permis de nous placer dans un régime quasi-stationnaire. L'enregistrement de ces courbes s'est fait dans un intervalle de potentiel compris entre  $-800$  et  $100\text{ mV/ECS}$ .

Les diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectués en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdale de  $10\text{ mV}$  à une fréquence comprise entre  $100\text{ kHz}$  et  $10\text{ mHz}$ . Les données expérimentales ont été traitées et modélisées par le circuit équivalent proposé en utilisant le logiciel Ec-Lab



**Figure 16:** Représentation schématique de la configuration de mesure de la voltampérométrie cyclique

La technique de polarisation linéaire est valide pour les métaux nus dans plusieurs de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes. La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse minutieuse au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être différencier du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système. Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [107].

### **III. Techniques d'analyses de surface**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à  $0,2 \mu\text{m}$  ne peut être observé. Aussi, l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement.

Le choix d'électrons accélérés, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- La masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique ;
- Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre ;
- Les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes ;
- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

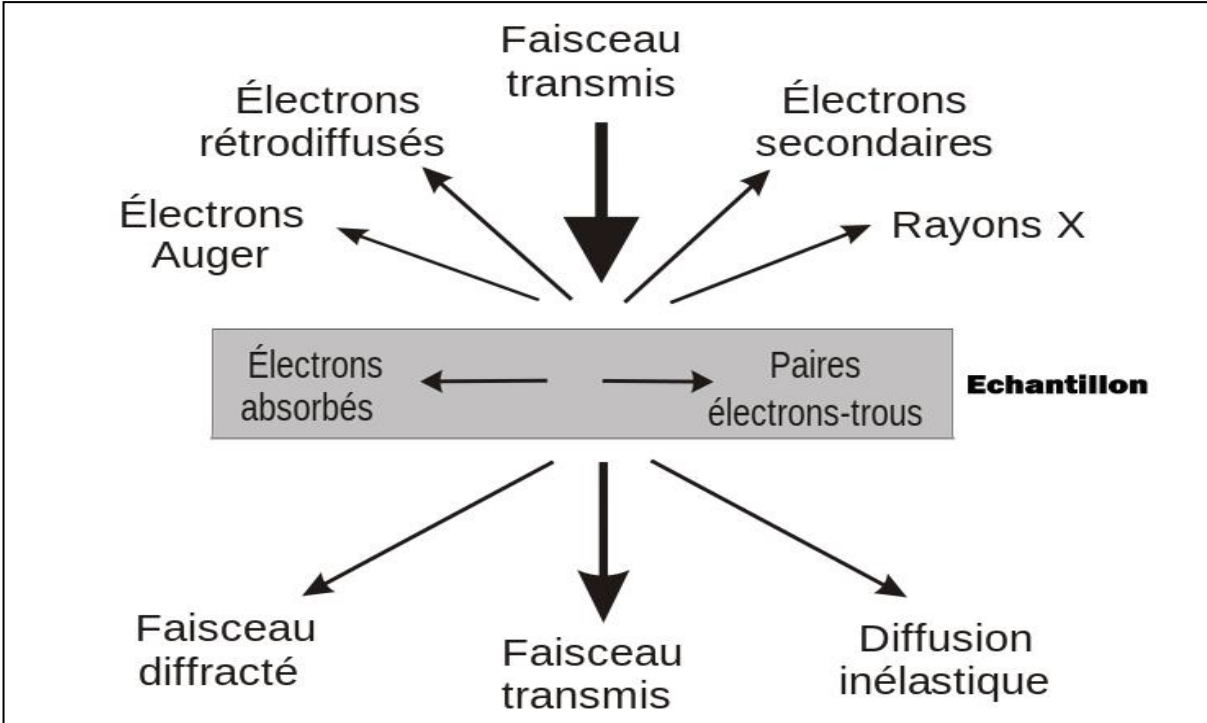
- A transmission : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons ;
- A réflexion : opère à la surface d'objets massifs.



**Figure 17:** La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 18) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.



**Figure 18 :** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Les observations ont été effectuées à Faculté des sciences et technologies Rabat (FSR) sur un microscope électronique à balayage JSM-IT100 Company qui fonctionne en mode ESEM. La tension d'accélération est fixée à 20 kV. L'ensemble est équipé d'un système complet de microanalyse-X (détecteur EDX-EDAX) et d'un détecteur des électrons rétrodiffusés. Il permet de donner la composition chimique de l'échantillon avec une limite de détection allant jusqu'au Bore. Le volume analysé est de l'ordre de  $\mu\text{m}^3$ . L'interaction du faisceau d'électrons du microscope avec un solide, peut conduire à l'excitation des atomes constituant l'échantillon. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une libération d'énergie, avec production de rayons

X secondaires caractéristiques des atomes des éléments excités. L'analyse des pics fournis par le spectromètre renseigne sur la composition de l'échantillon.

#### IV. Méthodes théoriques

L'évolution rapide de la technologie informatique ouvre de nombreuses possibilités en matière de recherche en science des matériaux. Même si le développement de techniques expérimentales a permis d'obtenir des informations très précises sur les matériaux, les détails du niveau atomistique et électroniques doivent être étudiés.

La modélisation moléculaire s'avère indispensable pour l'interprétation et la compréhension des observations expérimentales. Dans le domaine moléculaire, toutes les propriétés sont reliées à la nature et la forme de la molécule. Pouvoir optimiser la géométrie d'une molécule par un modèle théorique (méthodes de chimie quantique) c'est approcher sa conformation moléculaire observée expérimentalement.

Dans les études d'inhibition de la corrosion, la simulation par ordinateur est un outil puissant et moderne pour trouver des inhibiteurs efficaces car il peut être exécuté sur de nouveaux produits sans en faire la synthèse.

Dans ce travail, nous allons présenter deux techniques théoriques à savoir la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la méthode de Monte Carlo (MC), ces deux dernières sont considérées les plus utilisées pour l'interprétation des résultats expérimentales d'inhibition de la corrosion.

##### IV.1. Descripteurs globaux de la réactivité

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique par la théorie de la fonctionnelle de la densité, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [108-115].

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier les paramètres structuraux et électroniques du système étudié (inhibiteurs); tel que l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante ( $E_{\text{LUMO}}$ ), l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), le taux de transfert de charges ( $\Delta N$ ), les populations naturelles partielles de Mulliken, etc.

➤ **Energies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO :**

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [116]. Une bonnecorrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus hauteoccupée,  $E_{HOMO}$ , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a étérapportée. Une revue de littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à desinteractions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  de la molécule d'inhibiteur et les orbitales dvacantes des atomes superficiel du métal [117]. Une molécule qui a une grande  $E_{HOMO}$  jouera lerôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible  $E_{LUMO}$  où les orbitalesmoléculaires sont vides. Des valeurs élevées de  $E_{HOMO}$  facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteurà la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfertélectronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre lavitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap),  $\Delta E$ , ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) [116,117,118-119].L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée ( $E_{LUMO}$ ) d'une molécule est associe à son pouvoiraccepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons parla molécule est grande. Par conséquent, pus la différence d'énergie, entre les orbitales frontièresdu donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergienécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [120,123].

➤ **Dureté et la mollesse :**

La dureté absolue ( $\eta$ ) est un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques, elle est définie comme suit (22) [124,125] :

$$\eta = \frac{1}{2} \times \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (22)$$

E étant l'énergie en eV, N le nombre d'électrons et le potentiel externe dû au noyau.

La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par l'équation (23) [126] :

$$\eta = \frac{\Delta E_{gap}}{2} = \eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (23)$$

La mollesse ( $\sigma$ ) est l'inverse de la dureté.

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (24)$$

➤ **Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) :**

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) peut être exprimée par l'équation suivante (25) [115, 118,119]

$$\Delta N = \frac{\varphi - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (25)$$

Où  $\varphi$  et  $\chi_{inh}$  désignent respectivement la fonction de travail et l'électronégativité absolue de la molécule de l'inhibiteur, et  $\eta_{Fe}$ ,  $\eta_{inh}$  la dureté absolue de Fe et de la molécule d'inhibiteur, respectivement. Le calcul de la valeur  $\Delta N$  est plus appropriée par l'utilisation de la fonction de travail ( $\varphi$ ). Pour cette raison, pour mesurer la valeur de  $\Delta N$  plus spécifiquement  $\chi_{Fe}$  est remplacé par  $\varphi$ . A partir des calculs DFT, les valeurs obtenues de  $\varphi$  sont 3.91 eV, 4.82 eV et 3.88 eV pour les surfaces Fe (100) and(110) respectivement [118, 127 - 128]. La dureté globale de Fe=0, en supposant que pour une masse métallique  $I = A$  car ils sont plus doux que les atomes métalliques neutres.

D'après le théorème de Koopmans [118], l'énergie d'ionisation  $I$  et l'affinité électronique  $A$  sont calculées par les relations suivantes (26, 27) :

$$I = -E_{HOMO} \quad (26)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (27)$$

L'électronégativité absolue  $\chi$  de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit (28) [33] :

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (28)$$

➤ **Potentiel chimique:**

Le potentiel électrostatique est une propriété très importante pour les études des interactions moléculaires. il définit les régions de potentiel électrostatique négatif qui sont favorable aux attaques électrophiles, par contre les régions de potentiel positifs sont plus sensibles aux attaques nucléophiles [129,130]

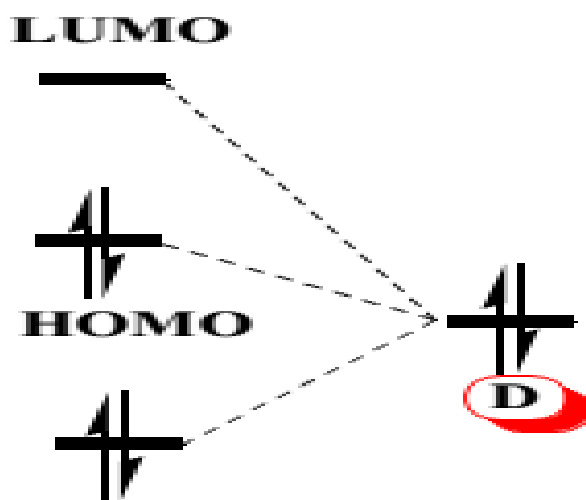
➤ **Effets de substituants sur les orbitales frontières:**

L'une des questions fondamentales de la chimie est de comprendre l'action d'un substituant sur un substrat donné. Le fait de remplacer un atome d'hydrogène par un autre atome ou par un groupement d'atomes va en effet induire de nombreux changements pour le substrat considéré : sur la géométrie d'équilibre (longueur de liaisons, paramètres angulaires, conformations...), sur la structure électronique, sur les propriétés physico-chimiques (thermodynamiques, spectroscopiques...) et sur la réactivité (constante de vitesse ou d'équilibre, énergie d'activation...) de la molécule. L'étude de la réactivité des hétérocycles aromatiques peut être liée directement à l'étude de leur réaction de substitution [131], vu que ces systèmes sont très riches en électrons.

On peut distinguer deux classes de substituants, les donneurs et les accepteurs. Ces deux termes sont définis par rapport au système de référence que l'on perturbe. On entend par substituants donneurs, les groupes organiques dont la HOMO est plus basse en énergie que l'OM du système de départ qu'ils vont perturber (Me, OH, NR<sub>2</sub>, SR...). On appellera substituants accepteurs, des groupes organiques dont la LUMO est plus basse en énergie (CN, CO<sub>2</sub>Et, COH...) que la LUMO du système de départ [132]

➤ **Effet des substituants donneurs :**

Plus l'OM perturbatrice est proche de la HOMO, plus le niveau de celle-ci sera relevé. La forme des OM est légèrement modifiée. La modification la plus significative concerne la plus basse en énergie, ce qui parfaitement compréhensible [132].



**Figure 19:** Influence du niveau énergétique du groupe donneur (D)

➤ **Effet des substituants accepteurs:**

Comme dans le cas de donneurs, les conclusions sont évidentes : Baisser le niveau de l'OM perturbatrice A conduit à baisser le niveau de la LUMO. La forme de la HOMO n'est presque pas modifiée. Celle de la LUMO est beaucoup plus sensible à la perturbation [132] .



**Figure 20 :** Influence du niveau énergétique du groupe accepteur (A).

➤ **Indice global d'électrophile :**

L'indice global d'électrophile  $\omega$  a été introduit par Parr [133] et est donné par l'équation (29) :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (29)$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique électronique, tel que  $\mu = -\chi^2$  .

Cet indice mesure la propension des espèces chimiques à accepter des électrons. Un bon nucléophile plus réactif se caractérise par une valeur inférieure de  $\mu$ ,  $\omega$ ; Et inversement, un bon électrophile est caractérisé par une valeur supérieure de  $\mu$ ,  $\omega$ .

**IV.2. Réactivité chimique locale : Fonction de Fukui**

Pour déterminer les sites réactifs d'une molécule lors de l'approche d'un agent électrophile, nucléophiles ou radicalaires, les chercheurs utilisent les indices de Fukui pour favoriser une interaction par rapport à une autre. Cependant, il est bien connu que les indices de Fukui

calculées sur les différents sites d'une molécule sont un bon descripteur pour décrire les interactions entre les inhibiteurs de la corrosion et les surfaces métalliques.

En chimie la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ? Et non pas quel point de la molécule est plus réactif Pour répondre à cette question il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupement fonctionnels [134].

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier.

➤ **Pour une attaque nucléophile**

$$f_k^+ = P_K(N + 1) - P_K(N) \quad (30)$$

➤ **Pour une attaque électrophile**

$$f_k^- = P_K(N) - P_K(N - 1) \quad (31)$$

➤ **Pour une attaque radicalaire**

$$f_k^0 = \frac{P_K(N + 1) - P_K(N)}{2} \quad (32)$$

$P_k(N)$  : Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$P_k(N+1)$  : Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$P_k(N-1)$  : Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Où  $f_k^+$  et  $f_k^-$  représentent l'habilité de l'atome k à réagir avec un nucléophile et électrophile, respectivement.

Une valeur élevée de  $f_k^+$  indique que l'atome k présente un caractère électrophile indiquant de ce fait une haute probabilité pour une attaque nucléophile sur ce site, d'autre part, une valeur élevée de  $f_k^-$  signifie que le site k est plus nucléophile et disponible pour des attaques électrophiles.

### IV.3. Détails de calcul

L'étude expérimentale a été complétée par une étude théorique au niveau B3LYP/6-31G(d,p) [135-136] implémentée dans le code Gaussien W09[137].

B3LYP une version de la méthode DFT, utilise les trois paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3) associés avec la fonctionnelle de corrélation du gradient corrigé de Lee, Yang et Parr (LYP), dans la base 6-31G (d, p) : les orbitales 1d, sont représentés par une contraction de 6 gaussiennes et chaque orbitale 2d et 2p est dédoublée en 2 orbitales, l'une représentée par 3 gaussiennes et l'autre par 1 seule gaussienne.

### IV.4. Simulations par la méthode de Monte Carlo (MC)

La simulation par la méthode de Monte Carlo (MC) a été considérée comme un outil moderne pour étudier le comportement d'adsorption des molécules d'inhibiteur sur les surfaces métalliques. Ainsi, afin d'obtenir une configuration plus appropriée et adéquate d'adsorption des molécules des inhibiteurs étudiés.

Plusieurs programmes informatiques commerciaux permettent de réaliser des calculs de la Monte Carlo. L'utilisation d'un programme commercial diminue grandement le temps nécessaire à la préparation des scripts et fichiers informatiques. Dans cette étude, le programme Materials Studio 8.0 de la compagnie Accelrys a été utilisé pour la construction des mailles, les molécules et les calculs informatiques[138]. Materials Studio est un programme de modélisation moléculaire efficace contenant différents modules comme DMol3, Gaussien, QSAR, etc ... Tous ces modules permettent une grande variété de calculs, jusqu'aux simulations à échelle mésoscopique. Pour le Monte Carlo, c'est le module localisateur d'adsorption qui a été utilisé.

Materials Studio offre aussi une interface graphique facile à utiliser permettant la conception des molécules et la construction des mailles servant aux simulations. Une maille représente une boîte dans laquelle chaque atome et lien sont représentés, un peu comme c'est le cas pour une maille cristalline. Les dimensions de la maille peuvent être paramétrisées selon la longueur des arêtes et selon l'angle des côtés ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). La position des atomes dans la maille est déterminée selon des coordonnées cartésiennes ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) et les liens sont définis en fonction des atomes qu'ils relient.

Les mailles permettent d'effectuer des calculs en conditions de limites périodiques. On a alors chaque maille qui est entourée de mailles virtuelles identiques à celle-ci. Une molécule peut

sortir de la maille, mais les atomes et liens qui sortent de cette dernière sont répliqués de l'autre côté de la maille. De cette façon, nous pouvons représenter des matériaux solides.

#### IV.5. Champ de forces

Le premier paramètre pris en compte dans les simulations par dynamique moléculaire est le champ de force. Ce paramètre est de loin le plus crucial dans l'obtention de données pertinentes. Le champ de force est l'ensemble de formules et de constantes décrivant tous les paramètres d'énergie potentielle agissant sur les noyaux des atomes. Les champs de forces sont paramétrisés avec des données expérimentales et celles de calculs ab initio.

Plusieurs champs de force sont disponibles, tout dépendant de l'application de ce dernier. Pour cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant le champ de force COMPASS[139]. COMPASS signifie 'Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies'. En plus d'être fait sur une base de calculs ab initio, COMPASS a été paramétrisé via différentes données expérimentales sur des composés organiques faits de H, C, N, O, S, P, d'halogènes et de métaux. Ce champ de force permet de couvrir la vaste majorité des polymères organiques, des cristaux ainsi que des métaux[140].

Le calcul a été effectué à l'aide des champs moléculaires optimisés en phase condensée pour les études de simulation atomistique (COMPASS). La simulation se fait pour de la surface de Fe (1 1 0) choisi, cette surface est considérée comme le plus stable en comparaison avec les surfaces de Fe (100) et Fe (111) [55]. L'interaction entre la surface de Fe (1 1 0) et l'inhibiteur étudiés a été exécutée dans une taille de boîte de simulation de  $(14,12 \times 14,12 \times 30,8 \text{ \AA})$ . Le plan Fe (110) a ensuite été agrandi à une supercellule (6,6) avec des conditions limites périodiques. Une plaque à vide de  $30 \text{ \AA}$  a été introduite sur la surface Fe (1 1 0)

---

# Chapitre III: Résultats et Discussion

---

<b>I. Introduction.....</b>	<b>88</b>
<b>II. Etude comparative.....</b>	<b>89</b>
<b>II.1. Mesure gravimétrique.....</b>	<b>89</b>
<b>II.2. Etude électrochimique.....</b>	<b>92</b>
<b>II.2.1. Etude potentiostatique.....</b>	<b>93</b>
<b>II.2.2. Courbes de polarisation.....</b>	<b>93</b>
<b>II.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....</b>	<b>98</b>
<b>II.3. Isotherme d'adsorption .....</b>	<b>106</b>
<b>II.4. Effet de la température.....</b>	<b>110</b>
<b>II.5. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage couplé avec EDX... </b>	<b>116</b>
<b>III. Conclusion.....</b>	<b>119</b>

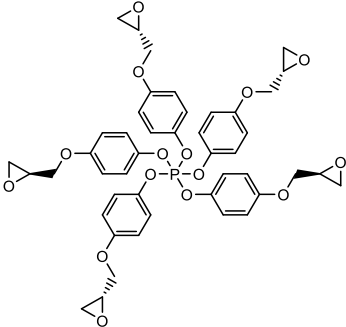
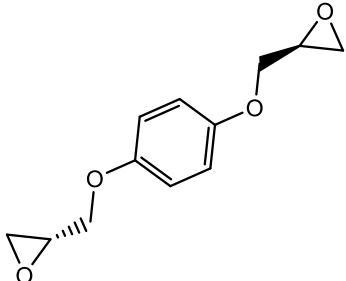
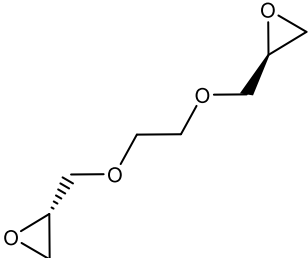
## I. Introduction

L'un des principaux problèmes dans le processus industriel est la corrosion des métaux conduisant à l'augmentation des coûts de fabrication, ainsi les coûts de production. Les matériaux métalliques sont souvent exposés à des conditions qui facilitent le processus de la corrosion. Dans les installations industrielles, l'acier est largement utilisé comme des matériaux de construction à cause des coûts faibles d'installation. Les solutions acides, en particulier l'acide chlorhydrique, qui sont plus utilisées dans l'industrie, pour le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens.) [141 ,142]. L'agressivité des solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables pour diminuer le taux de la corrosion des métaux [143].

Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieux acides par des composés organiques contenant l'azote et /ou le soufre [144 ,146] La plupart des composés étudiés ont manifesté une excellente efficacité inhibitrice vis à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'inhibition de pentaglycidyl éther pentaphenoxy de phosphorus (**PGEPPP**), Diglycidyl Ether Benzène (**DGEB**) et Diglycidyl Ether Ethylène (**DGEE**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M, les structures moléculaires de ces inhibiteurs sont représentées dans le tableau 4. Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques (stationnaires et transitoires), à savoir le tracé des courbes de polarisation (intensité-potentiel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour élucider le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ,  $E_a$ ,  $\Delta S_a$  et  $\Delta H_a$ ). Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) couplé avec EDX. Après, pour comprendre le mécanisme d'adsorption et la relation entre les structures des inhibiteurs étudiés (**PGEPPP**, **DGEB** et **DGEE**) et leurs efficacités inhibitrices, les calculs de chimie quantique les simulations sont effectués respectivement par la théorie de la fonctionnelle de la densité et par la méthode de Monte Carlo.

**Tableau 1:** Structures, masses moléculaires et formules chimiques des dérivés d'époxy résine étudiés

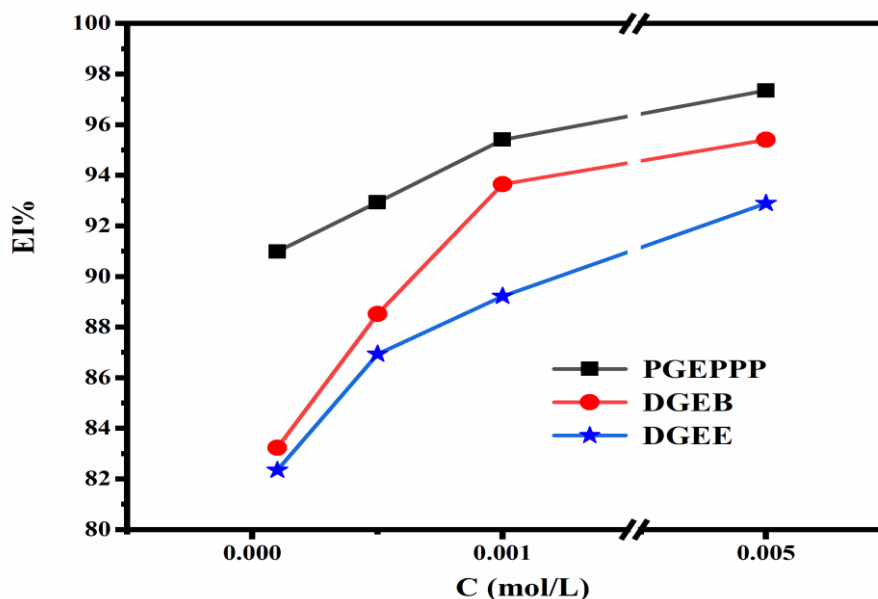
Molécules	Structures	Masse molaire et formule chimique
<p><b>Pentaglycidyl Ether pentaphenoxy de phosphorus (PGEPPP)</b></p>		<p>856,25</p> <p><math>C_{45}H_{45}O_{15}P</math></p>
<p><b>DiGlycidyl Ether Benzene (DGEB)</b></p>		<p>222,09</p> <p><math>C_{12}H_{14}O_4</math></p>
<p><b>Diglycidyl Ether Ethylène (DGEE)</b></p>		<p>174,09</p> <p><math>C_8H_{14}O_4</math></p>

## II. Etude comparative

### II.1. Mesure gravimétrique

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la Corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage : d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un investissement important.

La vitesse de corrosion de l'acier C38 est déterminée par perte de poids, après 24 heures d'immersion dans une solution acide HCl 1M, en absence et en présence de PGEPPP, DGEB et DGEE à différentes concentrations.



**Figure 1:** Évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier C38 en fonction de la concentration des époxy PGEPPP, DGEB et DGEE en milieu HCl 1M à 298 K

La valeur de l'efficacité inhibitrice calculée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

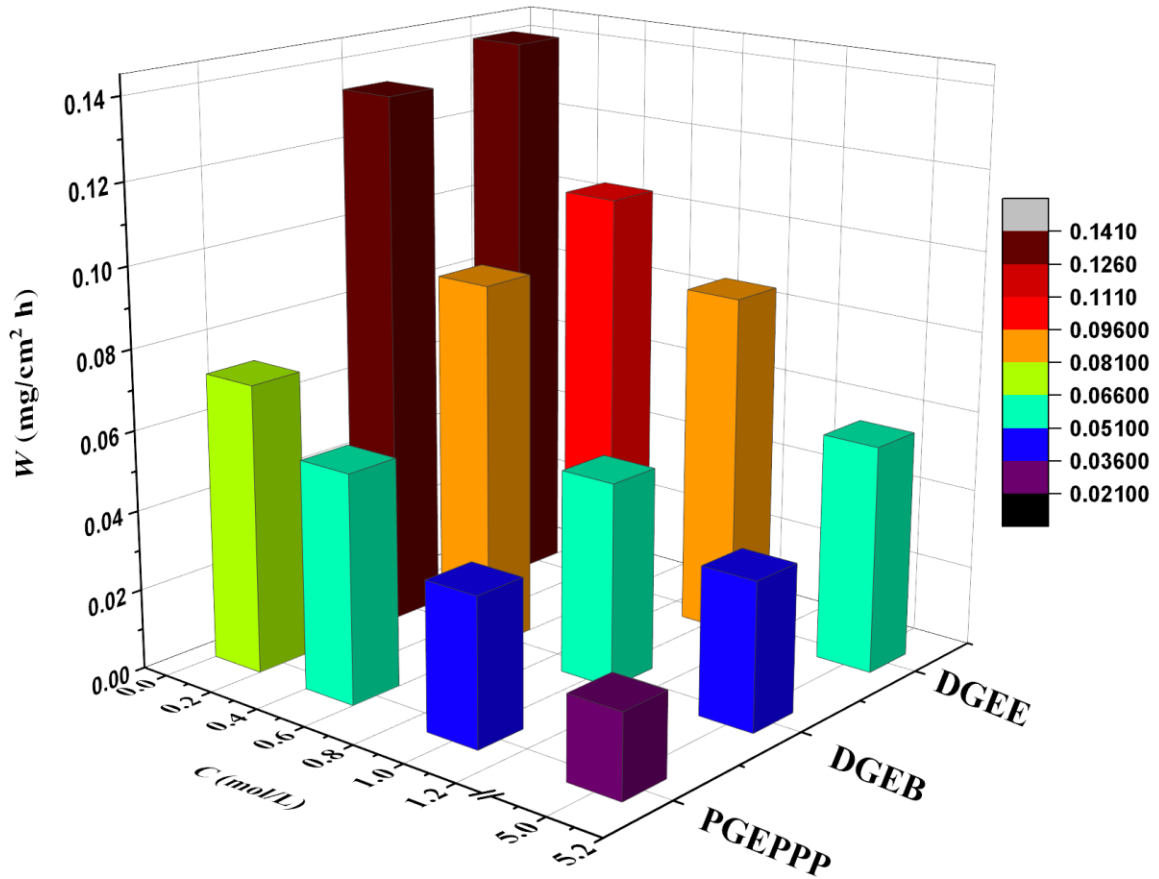
Pour évaluer l'efficacité inhibitrice de ces trois inhibiteurs à différentes concentrations après 24 heures d'immersion, des mesures de perte de masse ont été utilisées. Dans les conditions détaillées ci-dessus, l'efficacité inhibitrice (IE%) à différentes concentrations des inhibiteurs testés sont enregistrés dans le tableau 2.

Comme le montre le tableau 2, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, tandis que la vitesse de corrosion diminue. Le groupement époxy présent dans les inhibiteurs joue un rôle important dans leur efficacité d'inhibition de la réaction de dissolution de l'acier C38 et par conséquent sur la vitesse de corrosion. Il ressort que les structures moléculaires de ces composés peuvent être adsorbées sur la surface du métal par n-électrons du cycle aromatique et par des paires d'électrons de l'atome d'oxygène (O-atome), ce processus est facilité par la présence d'orbitales vacantes d d'atome de fer (Fe)

**Tableau 2:** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de différentes concentrations d'époxy PGEPPP, DGEB et DGEE à la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M à 298 K

Milieu	[C] (mM/L)	<i>W</i> (mg/cm <sup>2</sup> h)	<i>E<sub>w</sub></i> (%)
<b>1M HCl</b>	0	0,800	---
	0,1	0,072	90,99
	0,5	0,057	92,94
	<b>1</b>	0,037	95,41
	<b>5</b>	<b>0,021</b>	<b>97,35</b>
<b>DGEB</b>	0,1	0,134	83,23
	0,5	0,092	88,53
	1	0,051	93,65
	5	<b>0,037</b>	<b>95,41</b>
	<b>DGEE</b>	0,1	0,141
0,5		0,105	86,94
1		0,086	89,23
5		<b>0,057</b>	<b>92,90</b>

Les valeurs les plus élevées obtenues pour EI % avec une teneur en PGEPPP, DGEB et DGEE atteignant respectivement 97.35%, 95,41% et 92,90 % à 5 mM. Ces inhibiteurs s'adsorbent davantage sur l'acier C38 et recouvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque le développement d'une couche réduisant ainsi sa réactivité [147].



**Figure 2:** Variation de vitesse de corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en présence d'époxy PGEPPP, DGEB et DGEE à différentes concentrations à 293 K

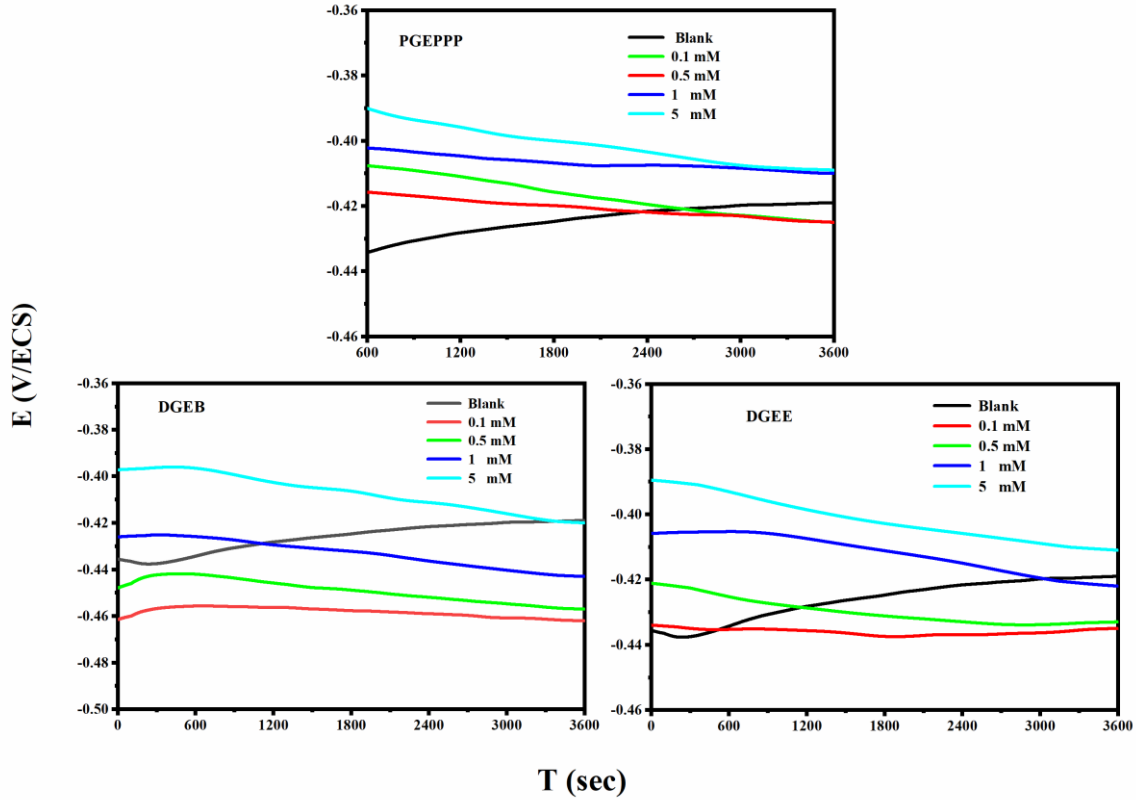
L'analyse de l'histogramme montre que les valeurs de la vitesse de corrosion (W) diminuent avec l'augmentation de la concentration pour les trois inhibiteurs testés, et que les valeurs les plus faibles sont enregistrés pour l'inhibiteur PGEPPP.

## II.2. Etude électrochimique

Les techniques électrochimiques représentent les méthodes les plus complètes car elles permettent d'étudier la base du phénomène de corrosion et l'aspect quantitatif de ces techniques (évolution du potentiel libre en fonction du temps, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de film et de double couche, résistance de film et de transfert de charges,...). L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédances électrochimiques a pour objectif d'apporter une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion.

### II.2.1. Etude potentiostatique

Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail a été enregistré pendant 60 min pour atteindre un état statique. Les courbes d'OCP ont été réalisées en l'absence et en présence de diverses concentrations d'inhibiteurs (Figures 3).



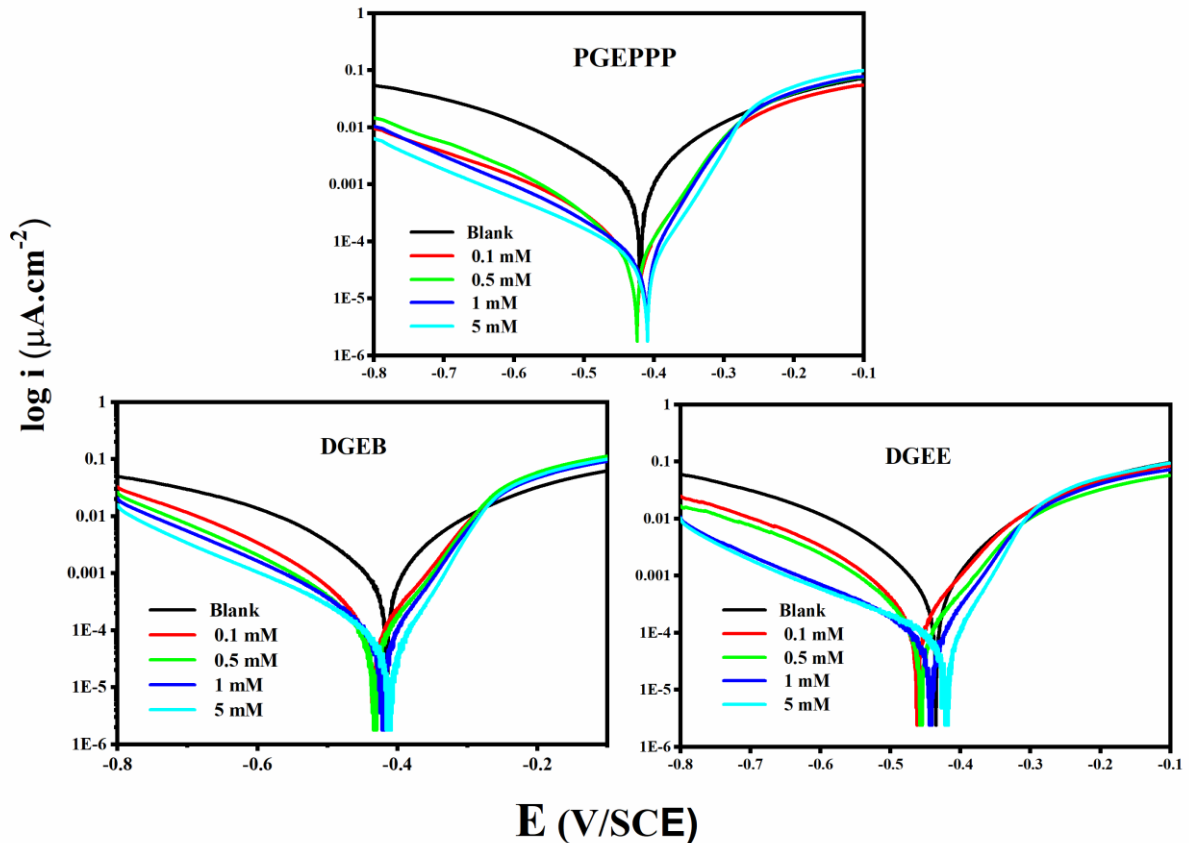
**Figure 3:** Courbes potentiostatique en fonction de la concentration d'époxy PGEPPP, DGEB et DGEE en milieu HCl 1 M à 298 K

Les tracés correspondants sont présentés sur la figure 3 et révèlent que la période autorisée était suffisante pour que le système de corrosion atteigne un quasi-équilibre. La valeur OCP pour les solutions à blanc augmente avec le temps, tandis que l'ajout d'inhibiteurs à différentes concentrations, sa valeur diminue avant d'atteindre une pseudo-stabilité. Au cours du temps, un OCP fixe montre que la couche de film protecteur est formée à la surface du C38 par les molécules des composés époxy [148].

### II.2.2. Courbes de polarisation

Cette méthode consiste à imposer une variation de potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence et enregistrer la variation de l'intensité de courant entre l'électrode de travail et de l'auxiliaire. L'exploitation de ces courbes permet d'estimer la vitesse de corrosion [149]

Les courbes de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec les composés PGEPPP, DGEB et DGEE à différentes concentrations sont représentées sur la figure 4.



**Figure 4 :** Courbes de polarisation de l'acier C38 en l'absence et en présence de différentes concentrations des composés PGEPPP, DGEB et DGE en milieu HCl 1 M à 298 K

Les valeurs de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $b_c$  et  $b_a$ ) et l'efficacité d'inhibition EI % pour différentes concentrations de PGEPPP, DGEB et DGEE en milieu HCl sont reportées dans le tableau 3. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

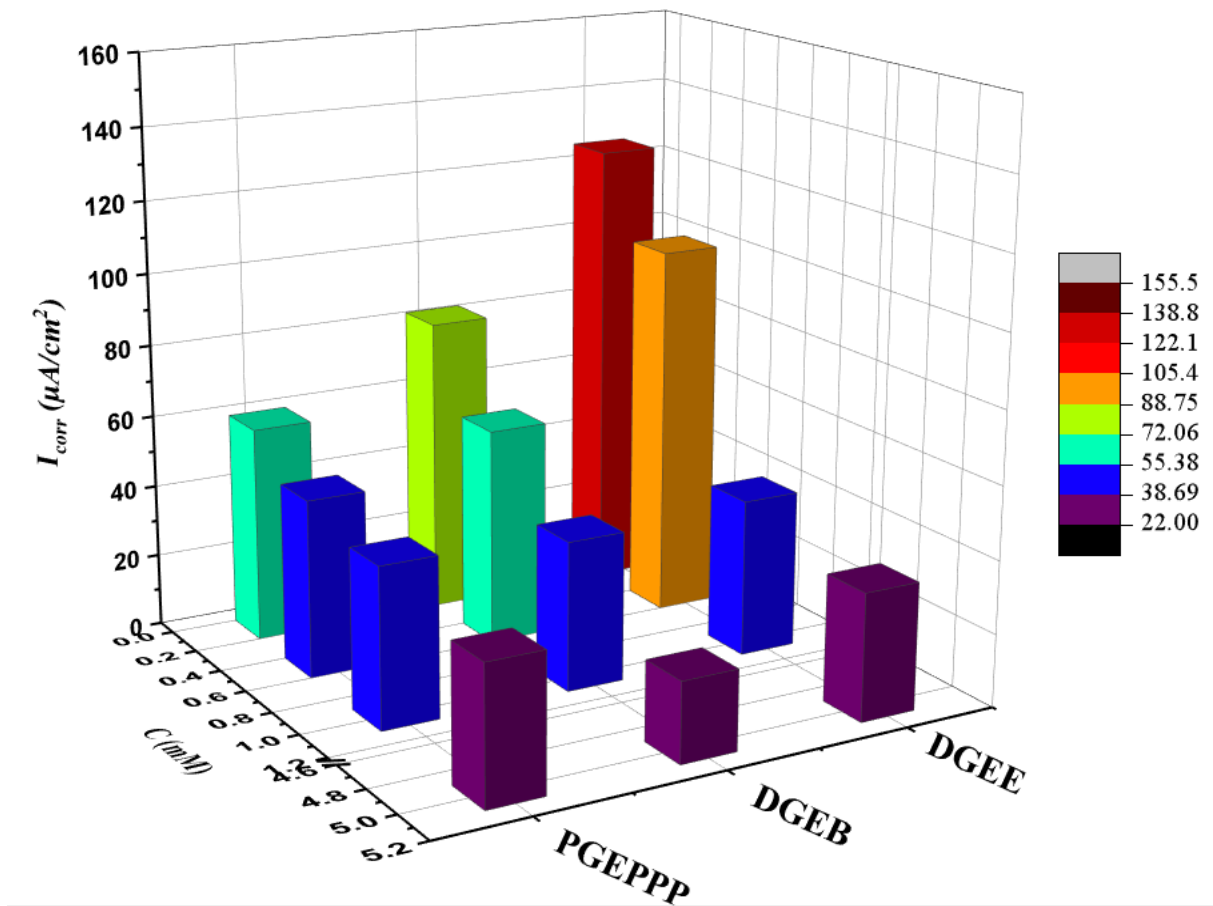
$$IE \% = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (33)$$

Où  $i_{\text{corr}}$  et  $i'_{\text{corr}}$  représentent la densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur respectivement.

**Tableau 3 :** Paramètres électrochimiques de l'acier C38 à diverses concentrations de PGEPPP, DGEB et DGEE dans HCl 1 M et efficacité d'inhibition correspondante

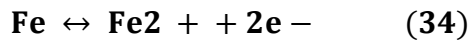
Milieu	[C] (mM/L)	$E_{\text{corr}}$ (mV/SEC)	$i_{\text{corr}}$ (mV/SEC)	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	EI (%)
<b>1M HCl</b>	0	-419	879,6	-148	92,5	-
	0,1	-425	59,74	-115	64	93,2
<b>PGEPPP</b>	0,5	-425	49,24	-113	63	94,4
	1	-410	44,14	-137	52	95,0
	5	-409	37,45	-145	57	95,7
<b>DGEE</b>	0,1	-462	155,2	-105,1	78,9	82,36
	0,5	-457	103	-104	77,1	88,29
	1	-443	43,4	-142,3	60,4	95,07
	5	-420	35	-168,4	49,2	<b>96,02</b>
<b>DGEB</b>	0.1	-435	82.1	-78	71.5	90.67
	0.5	-433	60	-80.2	68.7	93.18
	1	-422	41.2	-68.4	55.7	95.32
	5	-411	22	-59.2	47	<b>97.5</b>

Les densités de courant de corrosion ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion. La figure 5 montre la variation de la densité courant ( $i_{\text{corr}}$ ) de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs testés.

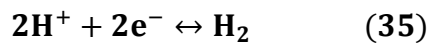


**Figure 5:** Variation d'icorr en fonction de la concentration de PGEPPP, DGEGB and DGEE dans HCl 1M à 298K

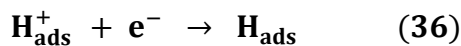
L'analyse des courbes de polarisation (Figure 4) a montré que l'ajout de l'inhibiteur dans la solution corrosive HCl 1M se traduit par une diminution notable de la densité du courant dans le domaine anodique correspondant à la dissociation du métal, qui décrite par la réaction :



Dans le domaine cathodique, l'ajout des composés époxy de PGEPPP, DGEGB et DGEE induit une diminution importante de la densité courant de corrosion partielle cathodique en l'absence et en présence de l'inhibiteur (figure 4). La réaction cathodique correspondante est la réduction du cation hydrogène selon l'équation de la réaction suivante (35):

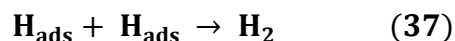


On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [150]. La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :

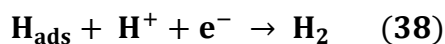


L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

Soit purement chimique :



➤ Soit électrochimique (Réaction d'Heyrovsky) :



Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Il a été trouvé que la réaction de réduction des protons  $H^+$  sur la surface de l'acier se poursuit par un mécanisme d'activation pur et n'est pas affectée par l'ajout d'un inhibiteur. L'inhibiteur semble d'abord être absorbé sur la surface de l'acier avant d'agir simplement en bloquant ses sites actifs. Des conduites de ce type ont également été observées dans de nombreux travaux portant sur les mêmes aciers et le même milieu avec des bases de Schiff, et des dérivés du thiazole ou Triazole et colorants et acides carboxyliques [151-155].

Dans le domaine anodique, l'ajout des composés époxy des PGEPPP, DGEB et DGEE provoque une diminution légèrement moins importante de la densité du courant anodique que dans le domaine cathodique, en plus le déplacement de potentiel de corrosion ne dépasse pas 50 mV dans les deux côtés pour toutes les concentrations et pour toutes les inhibiteurs testés, Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que l'ajout de l'inhibiteur réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons  $H^+$ .

A partir des résultats obtenus dans le tableau 6, nous pouvons conclure ce qui suit : La densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue au fur à mesure que la concentration des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE augmente. Il en est de même pour les taux de corrosion, l'ajout des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE modifie légèrement les valeurs d' $E_{corr}$ . L'efficacité inhibitrice EI % augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans HCl 1M, Toutefois, Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [156].

L'analyse des courbes de polarisation confirme également le caractère inhibiteur de la corrosion des produits PGEPPP, DGEB et DGEE, qui a été précédemment obtenue par mesures de perte de poids. Cependant, cette technique électrochimique reste insuffisante pour caractériser les mécanismes complexes, qui comprennent de nombreuses étapes de réaction et

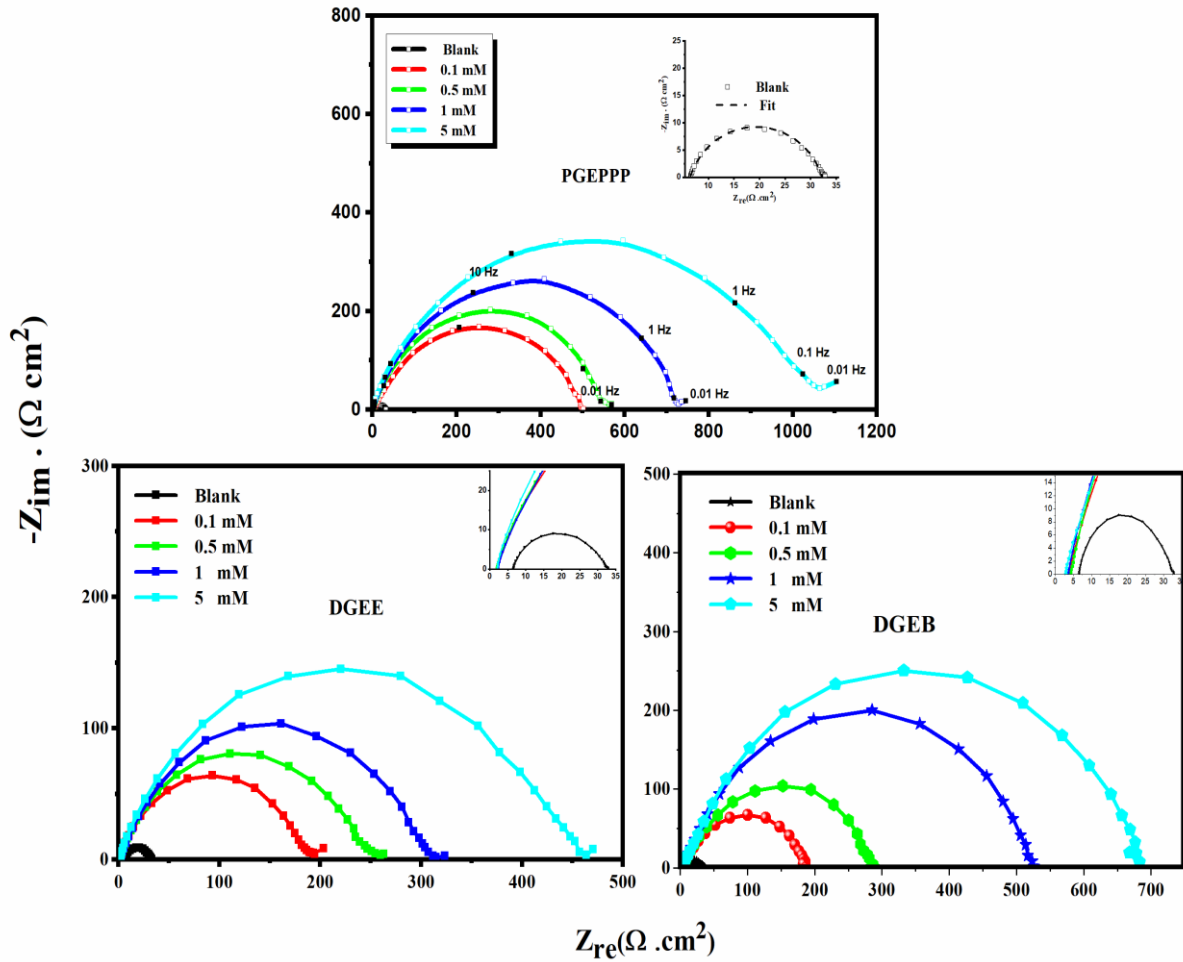
qui ont des propriétés cinétiques différentes (qui interviennent lors des processus d'inhibition de la corrosion). Ce qui montre l'obligation d'utilisation d'une autre technique transitoire à savoir la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel qui aura lieu au niveau de l'interface métal-solution.

### **II.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)**

Afin de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M, nous présenterons les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE.

La figure 6 montrent les spectres d'impédance électrochimique représentés selon le modèle de Nyquist en l'absence et en présence des différentes concentrations des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE pour l'acier C38 immergé dans HCl 1 M après 1 heure de maintien en potentiel de circuit ouvert à une domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 MHz.

L'addition des inhibiteurs à différentes concentrations dans la solution corrosive conduit à l'augmentation de la taille des boucles capacitives lorsque la concentration d'inhibiteur augmente en comparaison avec le témoin (acide seule) [157,15] par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente, en raison de l'adsorption des molécules étudiées sur la surface de l'acier [159]



**Figure 6:** Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 sans et avec différentes concentrations des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE en milieu HCl 1 M à 298 K

Les diagrammes de Nyquist représentés sur la figure 6 ont un demi-cercle bien défini ce qui montre l'effet capacitive des inhibiteurs testés [160,161]. Dans tous les cas, il y avait un écart par rapport au demi-cercle idéal en raison de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode en acier et de l'effet de la rugosité et de la dispersion, qui est une caractéristique de résistance typique des électrodes en acier C38 dans le processus de corrosion. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par le transfert de charges sur une surface solide hétérogène et irrégulière [162,163]

Nous constatons d'après cette figure, que les tracés représentant Nyquist Bode augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, cette augmentation de module de l'impédance confirme une protection plus élevée en augmentant la concentration en inhibiteur, qui conduit à une meilleure protection de l'acier est obtenue [164].

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées a la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes de Nyquist et la capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE) dont l'impédance d'un tel élément est donnée par  $Z_{CPE}$  est décrit par les expressions suivantes (39, 40) [165,166] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (39)$$

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad (40)$$

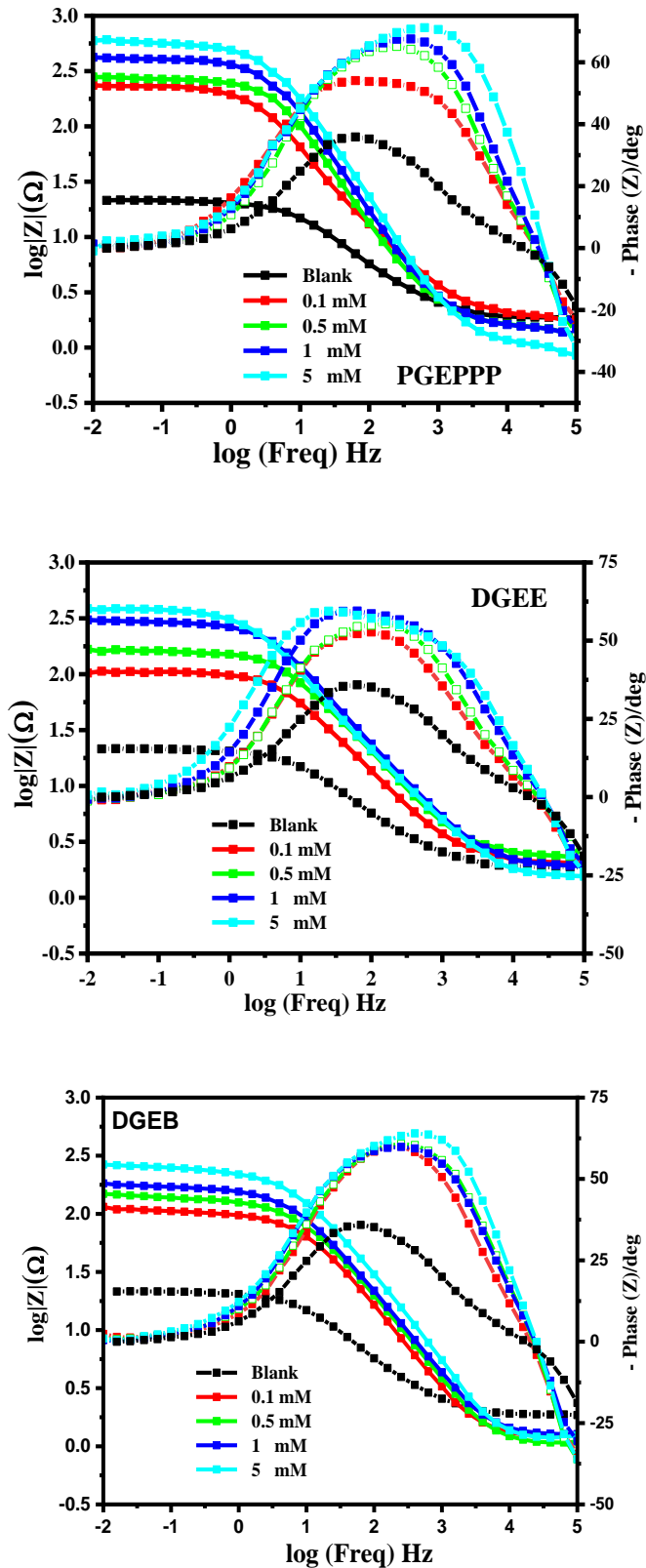
Où  $Y_0$  est un coefficient de proportionnalité,  $n$  est lié au déphasage,  $j$  est le nombre imaginaire et  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega = 2\pi f_{max}$ , avec  $f_{max}$  est la fréquence maximal).

Les valeurs de  $Y_0$  et  $n$  sont déterminées par « fitting » de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique appropriée en utilisant le logiciel Ec-Lab .

Dans notre cas les valeurs de  $n$  sont calculées à partir des courbes de Bode (Figure 7), ces valeurs de  $n$  varient entre 0.72 à 0.81 pour les trois inhibiteurs PGEPPP, DGEB et DGEE , on peut justifier ces résultats par la structure non idéale de l'interface métal/solution.

Il ressort du tableau 4 qu'en augmentant les concentrations de l'inhibiteur PGEPPP, on note l'augmentation à la fois les valeurs de la résistance de film ( $R_f$ ) et de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), tandis que les valeurs des capacités associés  $C_f$  et  $C_{dl}$  ont tendance à diminués et que la résistance de polarisation  $R_p$  ( $R_p = R_f + R_{tc}$ ) donne une indication de la résistivité du système contre à la corrosion est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion.

Concernant les capacités associées au film d'inhibiteur et au transfert de charge, on note une forte diminution de ces dernières, ceci peut être dû à la diminution de la constante diélectrique ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique due à l'adsorption de la molécule de ralentisseur sur la surface de l'acier C38 [167 -169]



**Figure 7:** Diagrammes de Bode et d'angle de phase pour l'acier C38 en l'absence et en présence des différentes concentrations des composés PGEPPP, DGEB et DGEE en milieu HCl 1 M à 298 K

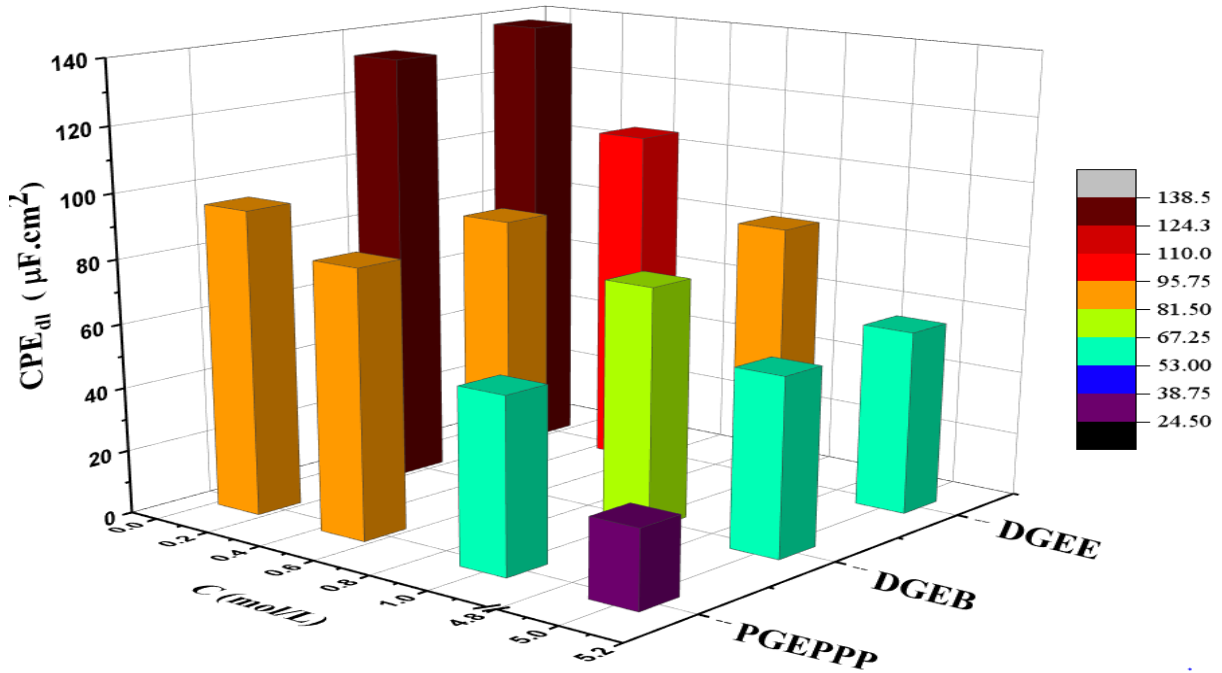
**Tableau 4:** Paramètres électrochimiques tirés des courbes d'impédance pour la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec-différentes concentrations de PGEPPP, DGEE et DGEB

<b>C</b> <b>(Mm)</b>	<b>R<sub>s</sub></b> <b>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>f</sub></b> <b>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>f</sub></b> <b>(μF.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>R<sub>tc</sub></b> <b>(Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C<sub>dl</sub></b> <b>(μF.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>n</b>	<b>R<sub>p</sub></b> <b>(Ω. Cm<sup>2</sup>)</b>	<b>IE</b> <b>(%)</b>
<b>0</b>	2,73			32,27	352,00	0,63	32,27	-
<b>PGEPPP</b>								
<b>0,1</b>	4,17	23,15	32,15	418,00	95,16	0,79	441,15	92,28
<b>0,5</b>	2,96	21,17	16,78	568,50	83,68	0,81	589,67	94,32
<b>1</b>	1,95	36,73	13,45	745,72	54,54	0,75	782,45	95,67
<b>5</b>	1,02	57,15	11,78	1103,8	24,60	0,72	1160,95	97,08
<b>DGEE</b>								
<b>0,1</b>	2,01	-	-	182	138,2	0,81	182	82,27
<b>0,5</b>	1,77	-	-	235,8	106,6	0,80	235,8	86,31
<b>1</b>	2,21	-	-	304,4	83,59	0,79	304,4	89,40
<b>5</b>	1,52	-	-	435,7	57,71	0,81	435,7	<b>92,59</b>
<b>DGEB</b>								
<b>0,1</b>	4,28	-	-	187,8	133,8	0,76	187,8	82,82
<b>0,5</b>	5,18	-	-	285,0	88,22	0,78	285,0	88,68
<b>1</b>	5,13	-	-	527,8	75,38	0,78	527,8	93,89
<b>5</b>	4,57	-	-	685,9	55,83	0,75	685,9	<b>95,30</b>

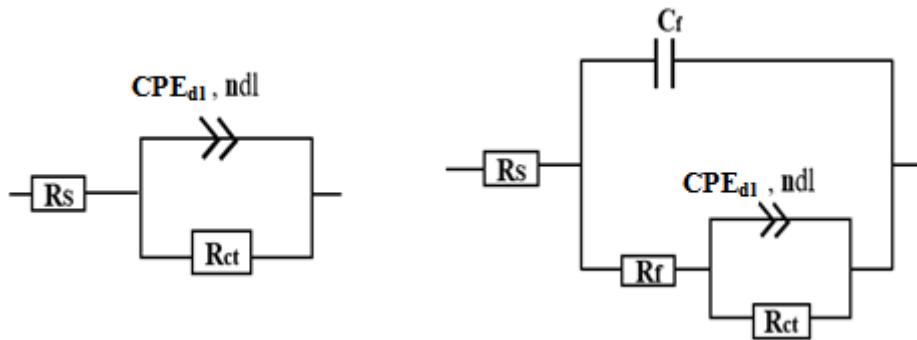
Une augmentation de la quantité de particules retardatrices adsorbées sur la surface de l'acier C38 indique l'augmentation observée des valeurs  $R_{tc}$  résultant en une diminution des sites actifs nécessaires pour la réaction de fusion couplée. Quant à l'augmentation de  $R_f$ , elle pourrait être le résultat de la formation d'un film constitué de molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier [170 -171]. L'efficacité d'inhibition IE% atteint une valeur maximale de 97,08% à 5 mM de l'inhibiteur PGEPPP, ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures électrochimiques stationnaires et les mesures gravimétriques[172-173] L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de  $R_{tc}$  selon la relation suivante (41) :

$$IE \% = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{corr}}{R_{tc}^{inh}} \times 100 \quad (41)$$

Où  $R_{tc}^{inh}$  et  $R_{tc}^{corr}$  représentent la résistance de transfert de charge respectivement avec et sans inhibiteur.

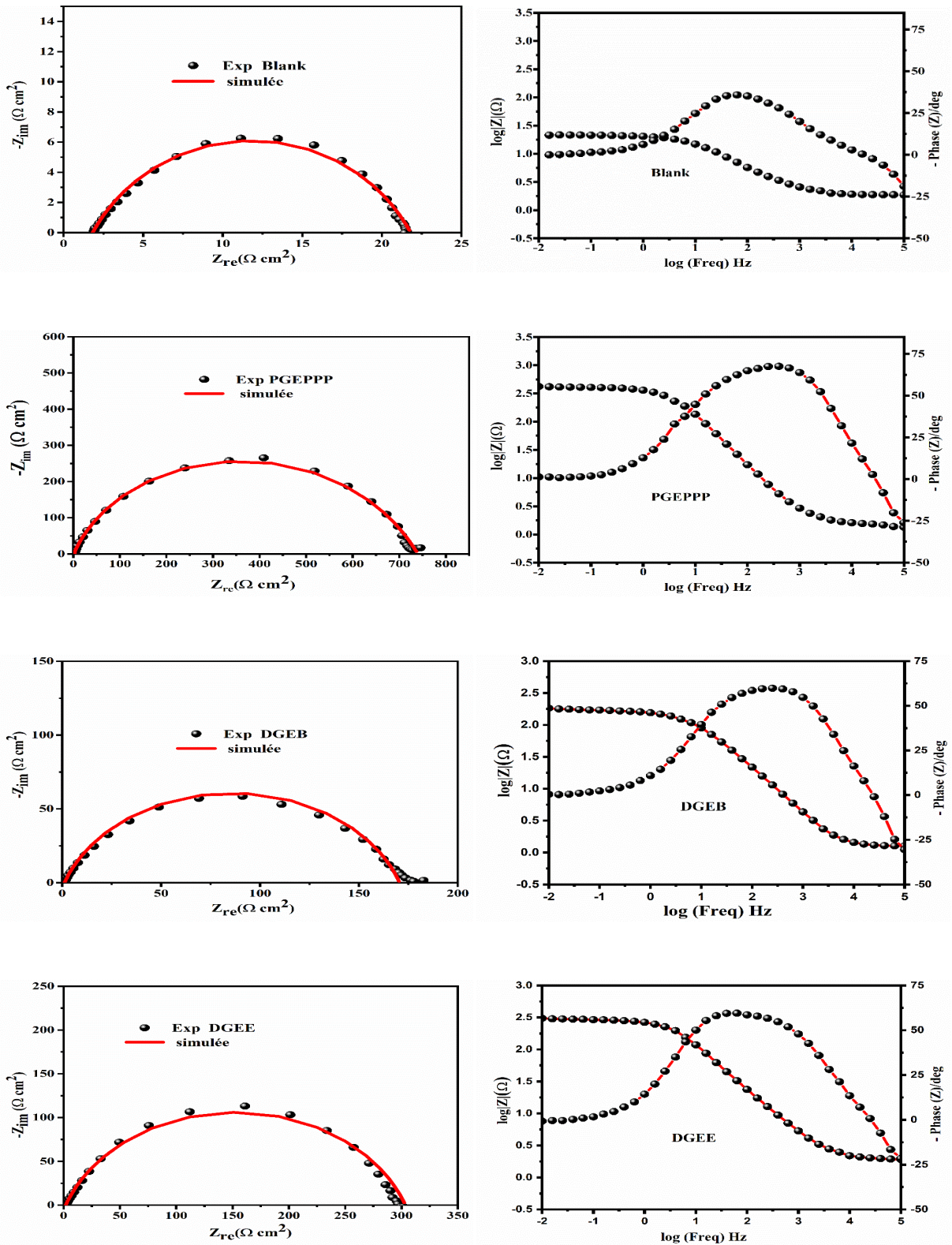


**Figure 8:** Variation de  $CPE_{dl}$  en fonction de la concentration de PGEPPP, DGEB et de DGEE dans HCl 1M à 298K



**Figure 9:** Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE est représenté sur la figure 9. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_s$ ), Résistance de film ( $R_f$ ), et un élément à phase constante (CPE) utilisé à la place de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) pour rendre compte des inhomogénéités surface [174-177], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ).



**Figure 10:** Diagrammes d'impédance de Nyquist pour l'interface de l'acier au C38 dans une solution HCl 1M en présence des inhibiteurs PGEPPP, DGEGB et DGEE à 1mM, (noir) courbe expérimental, (rouge) courbe simulée

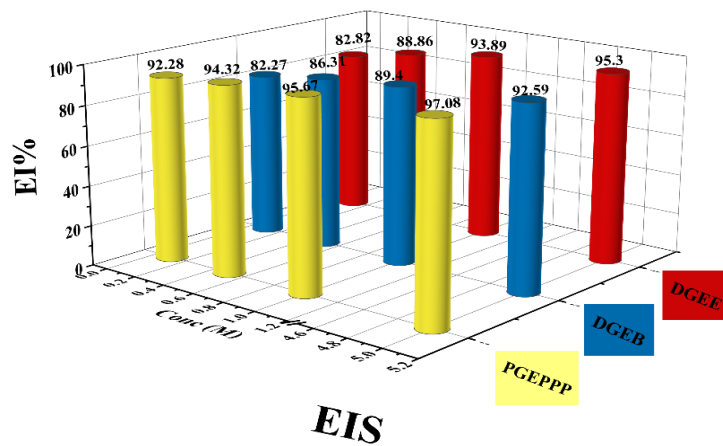
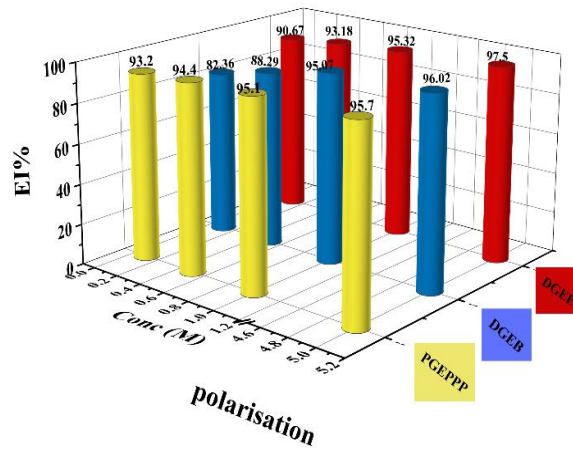
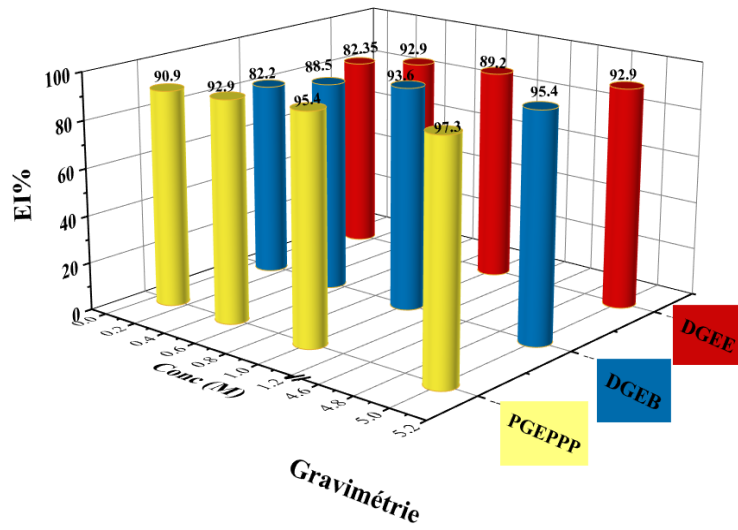


Figure 11: Variation de l'efficacité inhibitrice des composés époxy en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'études

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des composés époxy **PGEPPP**, **DGEB** et **DGEE** en milieu HCl 1M est illustrée dans la figure 11. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques.

### II.3. Isotherme d'adsorption :

Généralement l'adsorption de l'inhibiteur à l'interface métal/solution est supposée la première étape dans le mécanisme de l'inhibition dans les milieux agressifs. Quatre types d'adsorption peuvent avoir lieu pour les molécules organiques à l'interface métal/solution :

- (1) l'attraction électrostatique entre le métal chargé et les molécules chargées,
- (2) interaction entre les doublets libres des molécules avec le métal,
- (3) interaction des électrons  $\pi$  avec le métal et
- (4) combinaison de (1 et 3) [39].

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : L'adsorption physique et chimique. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait généralement par l'intermédiaire des orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés, mais il peut avoir lieu également via les électrons  $\pi$  des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques. Ainsi, les composés organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption, la densité électronique sera affectée par l'introduction de substituant, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

En général, l'adsorption est donc considérée comme un phénomène d'adsorption substitutionnelle [178] comme le montre la réaction suivante (42) :

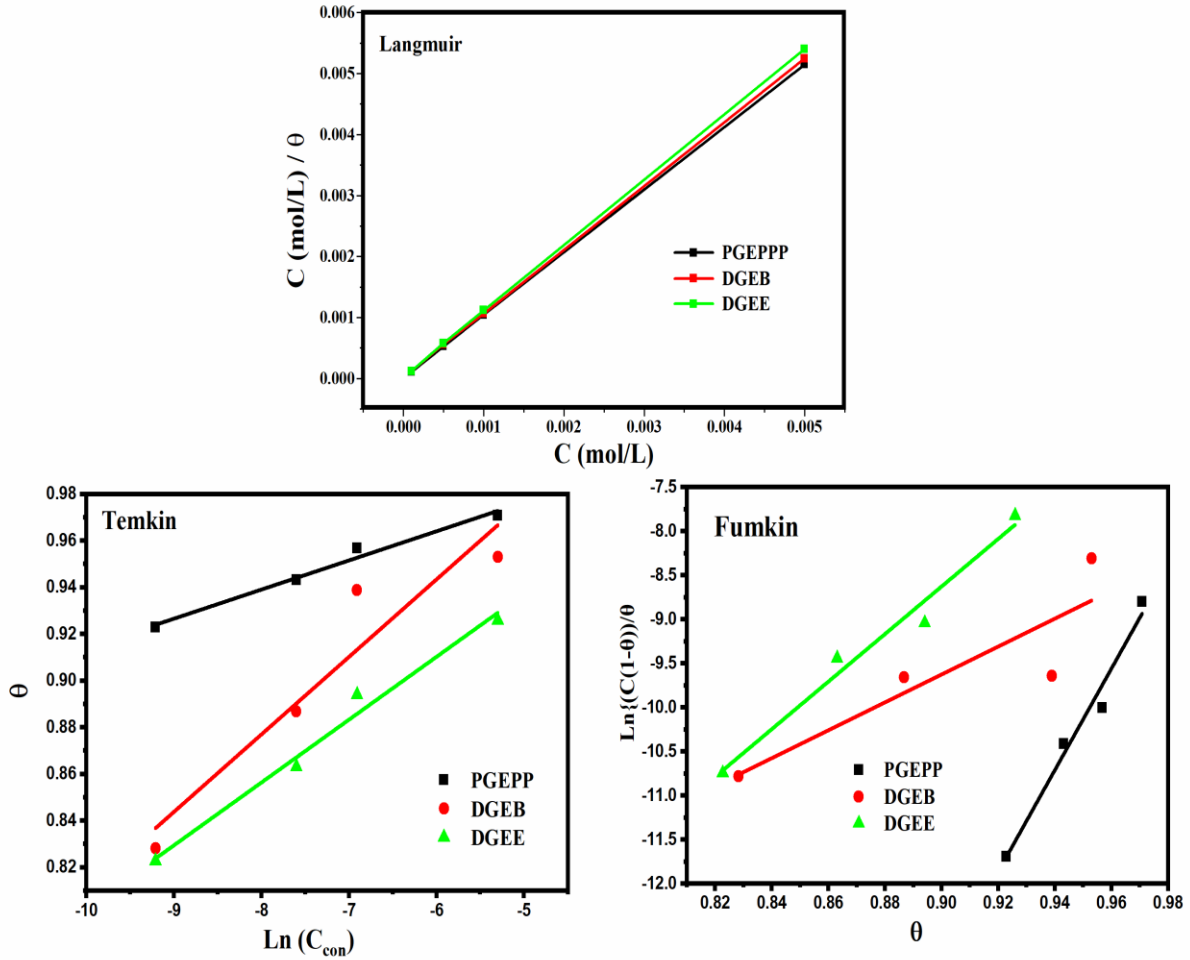


Où  $R_{ct}^{org(sol)}$  et  $R_{ct}^{org(ads)}$  sont des molécules organiques respectivement dans la solution aqueuse et adsorbées à la surface de l'acier  $H_2O(ads)$  est la molécule d'eau adsorbée à la surface de l'acier, et  $x$  étant le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule de l'inhibiteur.

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface métallique ( $\theta$ ), pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué à partir des courbes d'impédance électrochimique en utilisant l'équation (43) :

$$\theta = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{corr}}{R_{ct}^{inh}} \quad (43)$$

Où  $R_{ct}^{corr}$  et  $R_{ct}^{inh}$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures 12) [179].



**Figure 12:** Isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin, et Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de PGEPPP, DGEB et DGEE

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par les équations suivantes (44, 45, 46) :

➤ Langmuir

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (44)$$

➤ Temkin

$$e^{-2a\theta} = K_{ads}C_{inh} \quad (45)$$

➤ Frumkin

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2a\theta} = K_{ads}C_{inh} \quad (46)$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption,  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte

A partir des valeurs de  $\theta$ , il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

Il est bien constaté que l'adsorption des composés époxydes à la surface de l'acier dans HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de [180] :

**Tableau 5:** Constante d'équilibre, coefficient de régression et enthalpie libre d'adsorption de PGEPPP, DGEGB et DGEE d'acier C38 dans HCl 1M.

Inhibiteur	$K_{ads}$ (L/mol)	Coefficient de régression linéaire ( $R^2$ )	$-\Delta G_{ads}^0$ (kJ/mol)
PGEPPP	7,9	0,99999	37,90
DGEGB	2,05	0,99993	34,56
DGEE	4,95	0,99999	36,75

La constante  $K_{ads}$  peut être déterminé à partir de la figure 12 , elle est liée à l'enthalpie libre standard d'adsorption par l'équation de Van't Hoff suivante (47) :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \times \ln(55,5 \times K_{ads}) \quad (47)$$

Où,  $R$  est la constante de gaz universelle et  $T$  est la température absolue. La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol. L}^{-1}$ ) [181].

Généralement, les valeurs absolues de  $\Delta G_{ads}^0$ , voisines de  $-20 \text{ kJ/mol}$  ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [182].

L'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  à une valeur négative montre que l'inhibiteur testé s'adsorbe spontanément sur la surface métallique. Ainsi, ces valeurs respectivement égales à  $-37,90$  ;  $-34,56$  et  $-36,75 \text{ KJ.mol}^{-1}$  pour PGEPPP, DGEGB et DGEE, cela montre que les molécules testées subissent à un mécanisme mixte (physisorption-chimisorption).

#### II.4. Effet de la température

L'effet de la température sur la cinétique de la corrosion peut aider à comprendre le mode d'action des inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

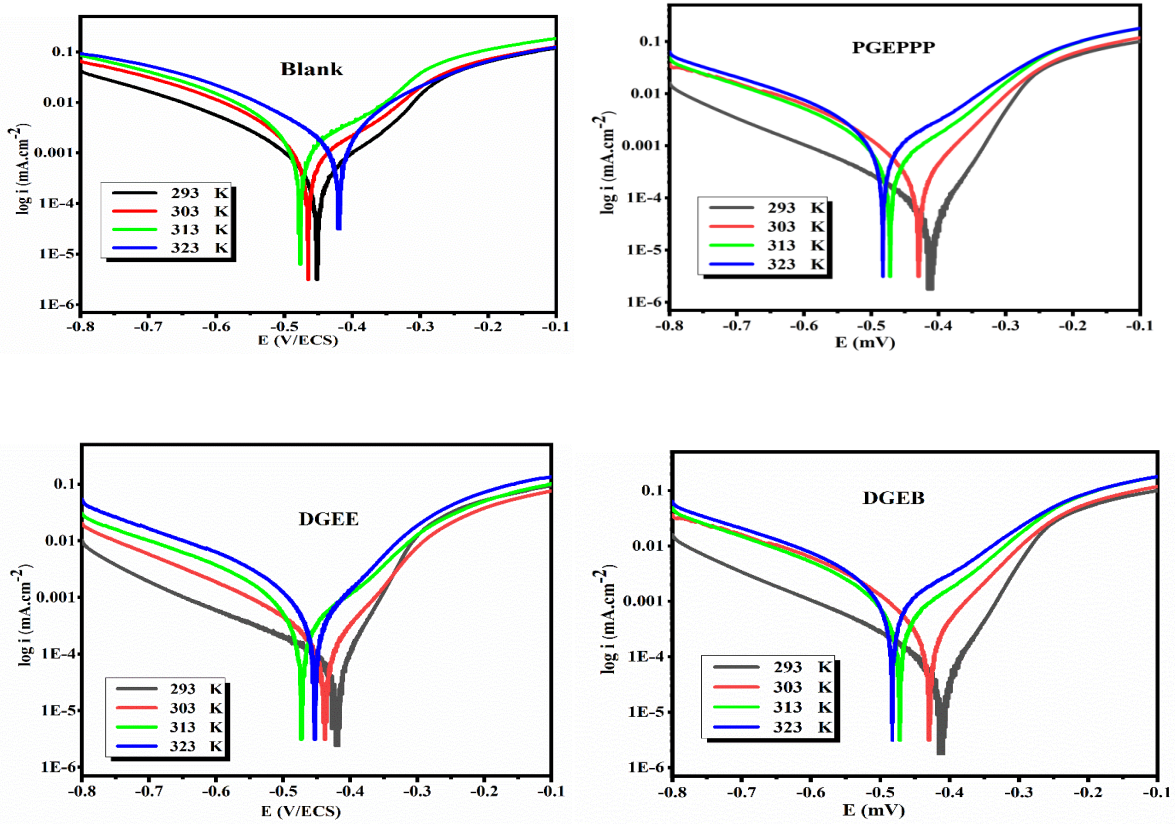
La température est l'un des facteurs pouvant modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif donné, ainsi que l'efficacité inhibitrice d'un composé. En général, lorsque la température augmente, des changements sur l'action des inhibiteurs apparaissent. En effet, l'augmentation de la température favorite serait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance de corrosion de l'acier [183].

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide, fait l'objet de plusieurs articles [184-192]. Lors de décapages et détartrages à haute température et pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de plusieurs inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier dans un milieu acide HCl 1 M [188], ainsi que les effets sur la protection du cuivre par le Benzotriazole dans l'acide sulfurique et pour des températures comprises entre 303 et 338K [185]. Ces études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température.

Il a été prouvé, qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leurs pouvoirs inhibiteurs comme elles le sont à basse température [187]. Afin d'évaluer l'influence de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés époxydes PGEPPP, DGEB et DGEE, nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier avant et après addition de 5 mM de PGEPPP, DGEB et DGEE en milieu acide HCl 1M, dans un intervalle de température allant de 293 à 323K après 60 minutes d'immersion au milieu corrosif. La figure 13 représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M, respectivement en l'absence puis en présence de la concentration optimale des composés époxydes PGEPPP, DGEB et DGEE.

**Figure 13:** Courbes de polarisation de l'acier C38 à différentes températures dans une solution HCl 1M en absence et en présence de 5mM de PGEPPP, DGEB et de DGEE

Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel à partir des courbes de polarisation sont présentés dans le tableau 9.



**Tableau 6:** Paramètres électrochimiques de l'acier C38 à diverses concentrations de PGEPPP, DGEE et DGEB dans HCl 1M et à différentes températures

<b>C</b> <b>(mM)</b>	<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>E<sub>corr</sub></b> <b>(mV/SEC)</b>	<b>i<sub>corr</sub></b> <b>(<math>\mu</math>A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>b<sub>c</sub></b> <b>(mV/dec)</b>	<b>b<sub>a</sub></b> <b>(mV/dec)</b>	<b>IE</b> <b>(%)</b>
<b>HCl 1M</b>						
0	293	-419	879,6	-148	92,5	-
	303	-453	1045,7			-
	313	-449	1370,6			-
	323	-461	1763,2			-
<b>PGEPPP</b>						
0,1	293	425	59,74	115	64	93,2
0,5	293	-425	49,24	-113	63	94,4
1	293	-410	44,14	-137	52	95,0
5	293	-409	37,45	-145	57	95,7
	303	-427	136,15			86,98
	313	-457	376,37			72,54
	323	-462	572,69			67,52
<b>DGEB</b>						
0,1	293	-435	82,1	-78	71,5	90,67
0,5	293	-433	60	-80,2	68,7	93,18
1	293	-422	41,2	-68,4	55,7	95,32
5	293	-415	22	-59,2	47	97,50
	303	-430	68,3			89,33
	313	-472	193,8			74,68
	323	-482	528,2			70,04
<b>DGEE</b>						
0,1	293	-462	155,2	105,1	78,9	82,36
0,5	293	457	103	104	77,1	88,29
1	293	-443	43,4	-142,3	60,4	95,07
5	293	-420	35	-168,4	49,2	96,02
	303	-428	96,4			87,26
	313	-472	241,3			73,08
	323	-482	555,5			68,50

L'analyse des paramètres électrochimiques obtenus montrent que :

- Les courbes de polarisation cathodiques sont parallèles, indiquant que la réduction des protons H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure pour toutes les concentrations étudiées, et dans tout le domaine de température.
- L'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs de la densité de courant de corrosion (i<sub>corr</sub>) dans tout le domaine de température étudié ce qui confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier C38. L'évolution des courants de corrosion dans le milieu corrosif seul (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec

l'augmentation de la température. L'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence d'inhibiteurs est plus faible que dans le témoin. Ces résultats suggèrent que les époxydes PGEPPP, DGEB et DGEE agissent à la fois par adsorption physique et chimique [193].

- La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température peut être expliquée par l'existence des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [193]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et elles sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés époxydes PGEPPP, DGEB et DGEE [195,196].

Pour calculer la valeur de l'énergie d'activation pour les différentes concentrations en PGEPPP, DGEB et DGEE, Nous avons utilisés l'équation Arrhenius suivante (48) [197,198]:

$$i_{\text{corr}} = K \exp\left(-\frac{E_a^*}{RT}\right) \quad (48)$$

Où  $i_{\text{corr}}$  est la densité du courant de corrosion ( $\text{A.cm}^{-2}$ ),  $K$  est un facteur pré-exponentiel,  $E_a^*$  est l'énergie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ),  $R$  est la Constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température (K).

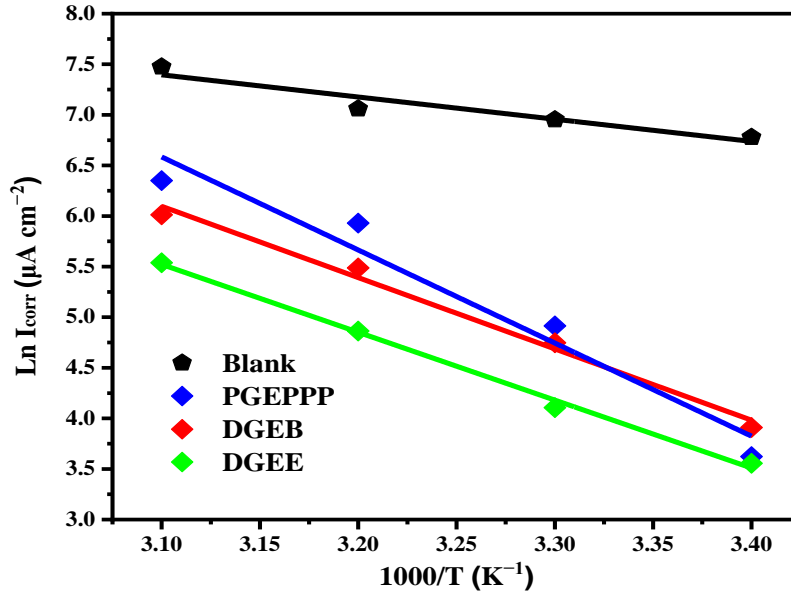
Les figures 14 et 15 présentent les graphiques d'Arrhenius de  $\ln(i_{\text{corr}})$  et  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1000/T$  pour l'acier C38 dans le milieu corrosif sans et avec l'ajout de 5 mM de PGEPPP, DGEE et DGEB.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence d'inhibiteur ( $E_a^*$  (inhi)) ou non ( $E_a^*$ ) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. En 1965 Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en présence d'inhibiteur ( $E_a^*$  (inh)) ou non ( $E_a^*$ ), il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^*(\text{inh}) > E_a^*$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaison faible). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente ;
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^*(\text{inh}) < E_a^*$ , Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules

organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption) ;

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^*(inh) = E_a^*$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

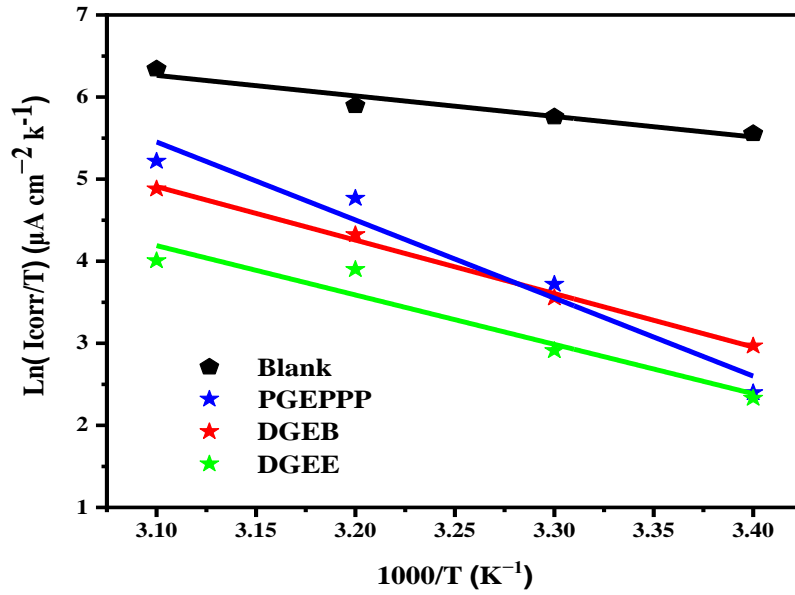


**Figure 14:** Droites d'Arrhenius de l'acier C38 en milieu HCl (1M) sans et avec addition des différentes concentrations de PGEPPP, DGEB et DGEE à une concentration de 5 mM.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie selon l'équation (49) [199]

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^*}{RT}\right) \quad (49)$$

Où N est le nombre d'Avogadro, h est la constante de Plank, R est la constante de gaz, les  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$  respectivement l'enthalpie et l'entropie d'activation.



**Figure 15 :** Variation de  $\text{Ln}(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1000/T$  de l'acier C38 en milieu HCl 1M sans et avec addition des composés PGEPPP, DGEB et DGEE à une concentration de 5 mM.

Ces résultats nous permettent de calculer les énergies d'activation apparentes, les enthalpies et les entropies d'activation de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques apparentées à ces inhibiteurs tirés à partir des figures 14 et 15 sont présentées dans le tableau 7.

**Tableau 7:** Paramètres d'activation de l'acier C38 en milieu HCl 1M sans et avec addition de PGEPPP, DGEE et de DGEB à 5 mM

Milieu	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (J mol <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	$E_a - \Delta H_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
1M HCl	18,37	15,79	-249,50	2,58
PGEPPP	79,04	76,48	92,89	2,56
DGEE	71,36	68,80	-301,05	2,56
DGEB	82,18	79,65	-333,22	2,53

L'étude des résultats obtenus, nous permet de conclure que:

- L'augmentation de l'énergie d'activation  $E_a^*$  en présence des inhibiteurs PGEPPP, DGEB et DGEE peut être attribuée au phénomène de physisorption par des

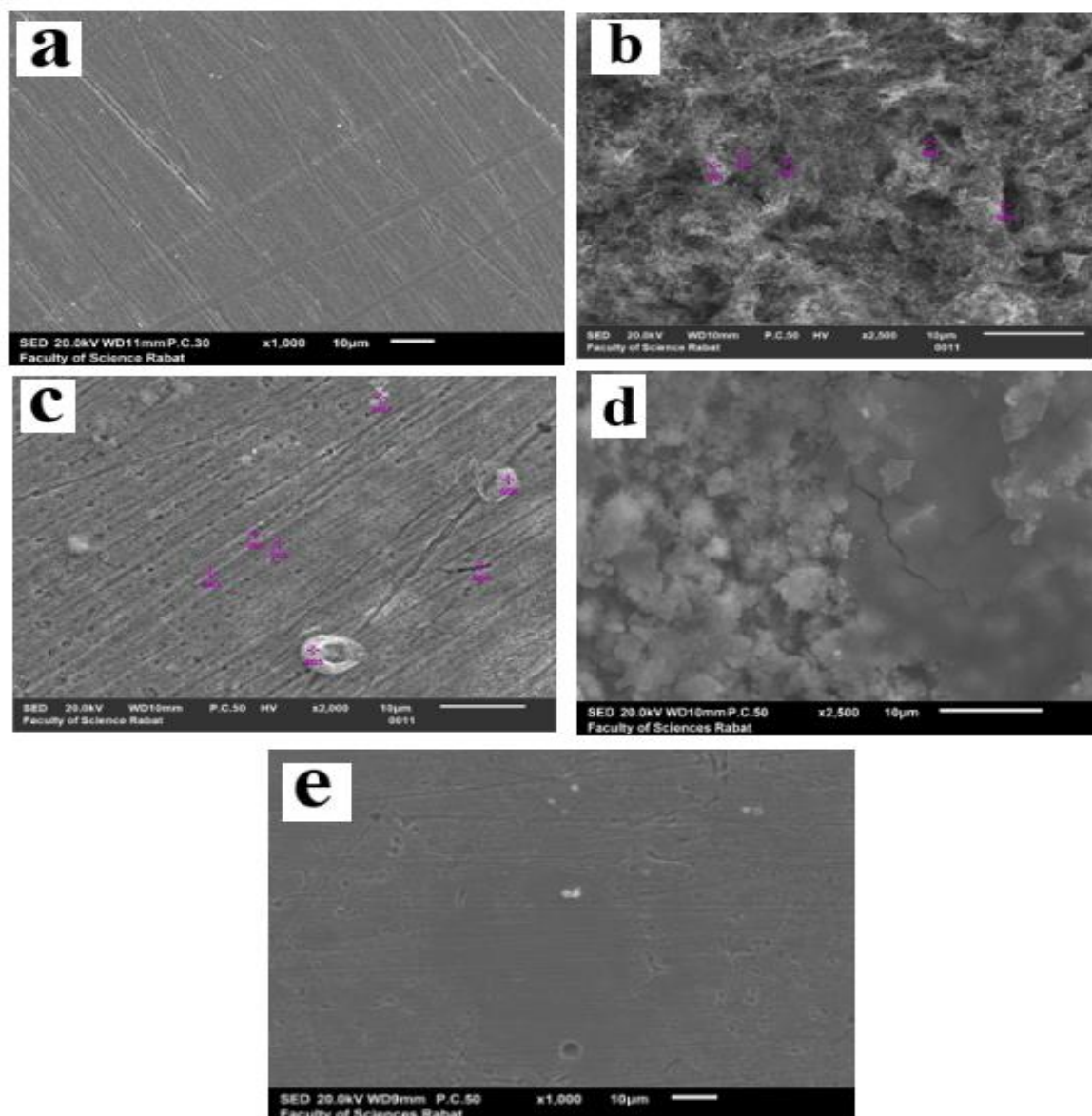
interactions électrostatiques entre les hétéroatomes des composés époxy et la surface du métal ;

- Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H_a^* > 0$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs de l'enthalpie égalent  $68,80 \text{ KJ mol}^{-1}$  et  $79,65 \text{ KJ mol}^{-1}$  pour les inhibiteurs DGEB et DGEE, respectivement. Ces résultats indiquent que le composé DGEB s'adsorbe mieux que DGEE sur la surface du métal.
- Les valeurs de  $\Delta S_a^*$  en présence de PGEPPP sont élevées et positives par rapport au témoin (HCl 1M) traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées.

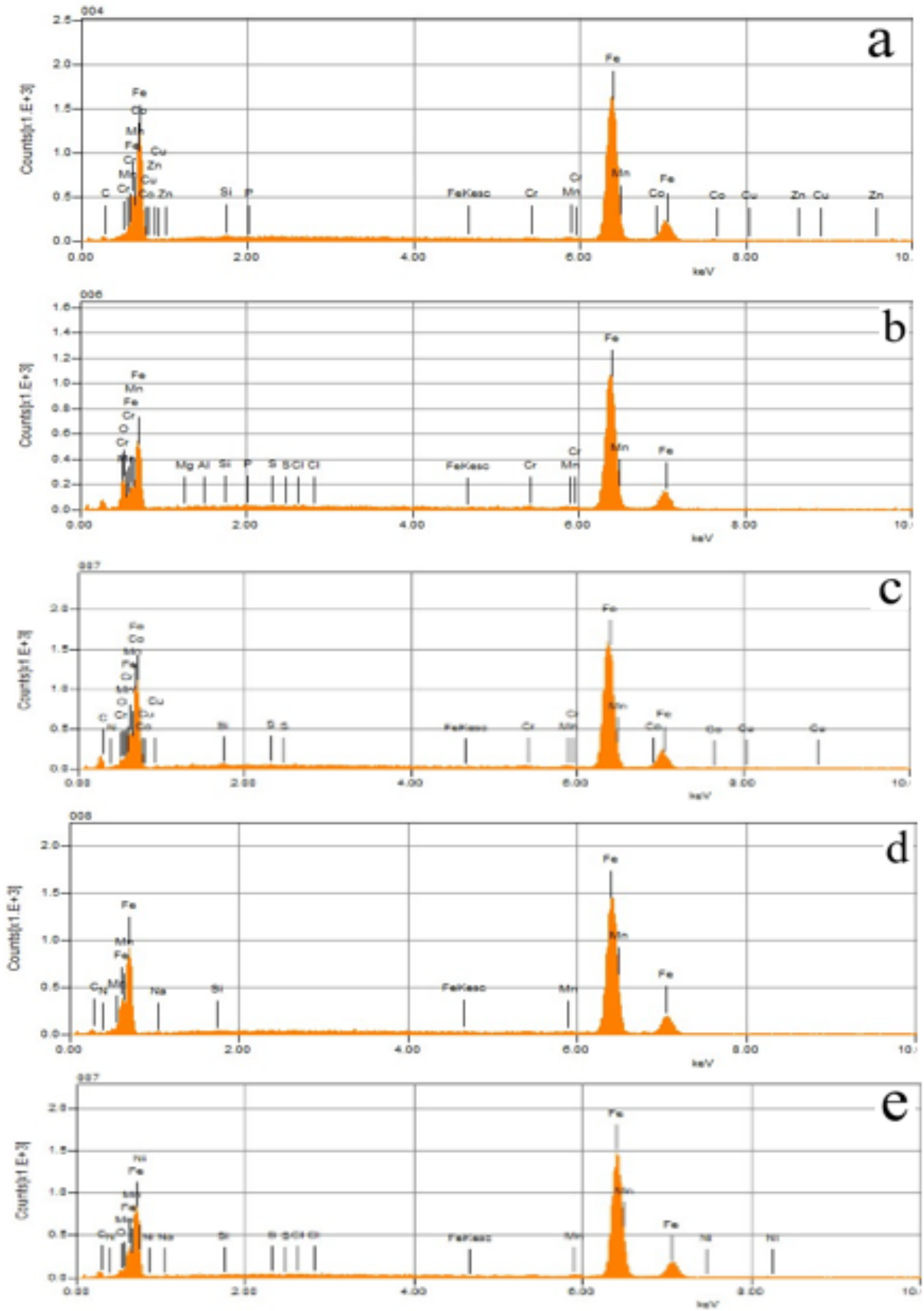
### **II.5. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage MEB couplé avec EDX**

L'utilisation de microscopie électronique à balayage a permis de confirmer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique, Le MEB est utilisé ici pour observer en imagerie électronique secondaire la topographie de l'échantillon.

L'analyse des échantillons préparés s'effectuent après l'immersion au milieu corrosif (HCl 1M) pendant 24 h avec et sans addition de 5mM de PGEPPP, DGEE et DGEB, les résultats obtenus sont représentés dans la figure 16.



**Figure 16:** Micrographies MEB de la surface d'acier C38 à 293 K : (a) acier seul, (b) HCl 1M, (c) PGEPPP, (d) DGEE et (e)DGEB .



**Figure 17:** Analyse par l’EDX de la surface de l’acier C38 après immersion de 24h:  
 (a) acier seul, (b) HCl 1M, (c) PGEPPP, (d) DGEE et (e)DGEB

En présence d'une solution de HCl 1 M (figure 16.b), la surface de l'acier C38 a subi une attaque de corrosion sévère et la couche poreuse de produit de corrosion est présente. L'ajout de PGEPPP, DGEB et DGEE (Figure 16.c, 16.d et 16.e) s'accompagne de la formation d'un film protecteur, qui peut s'expliquer par l'adhésion de l'inhibiteur sur la surface qui supprime le processus de corrosion.

L'analyse EDX (figure 17) montre la présence de pics caractéristiques de certains éléments constituant l'acier C38. En présence de PGEPPP, DGEE et DGEB, les spectres EDX montrent des raies supplémentaires de carbone et d'oxygène, ces lignes supplémentaires indiquent la présence d'un film d'inhibiteurs à la surface de l'acier C38. De plus, les pics de fer (Fe) sont d'intensité réduite par rapport à l'échantillon non inhibé, cette diminution des raies de fer (Fe) se produit en raison de l'existence d'un film inhibiteur sur la surface métallique [200].

### **III. Conclusion**

L'étude menée dans le cadre de ce chapitre a porté sur l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE dans un milieu acide (HCl) 1M. Pour ce faire un couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques est classiquement prévu, les principaux résultats de ces études peuvent être résumés comme suit:

- L'étude gravimétrique a montré que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité croît avec la concentration en inhibiteur des composés étudiés et atteint une valeur maximale de 97,35%, 95,41% et 92,90 % à une concentration de 5mM de PGEPPP, DGEB et DGEE.
- La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'addition de l'inhibiteur, à des concentrations de plus en plus importantes, entraîne une diminution notable de la densité de courants de corrosion dans les deux branches cathodiques et anodiques avec un léger déplacement du potentiel de corrosion de part et d'autre de celui en absence d'inhibiteur. Ce résultat témoigne le caractère mixte des inhibiteurs PGEPPP, DGEB et DGEE avec une prédominance cathodique.
- ✓ La méthode électrochimique transitoire montre une augmentation importance de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés, avec diminution des capacités associées. Ces résultats justifient l'adsorption des composés PGEPPP, DGEB et DGEE à la surface métallique et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice IE%.
- ✓ L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de la corrosion, nous a permis la compréhension du mode d'action de l'inhibiteur. En effet ces composés agissent par

---

## Chapitre IV: Etude Théorique

---

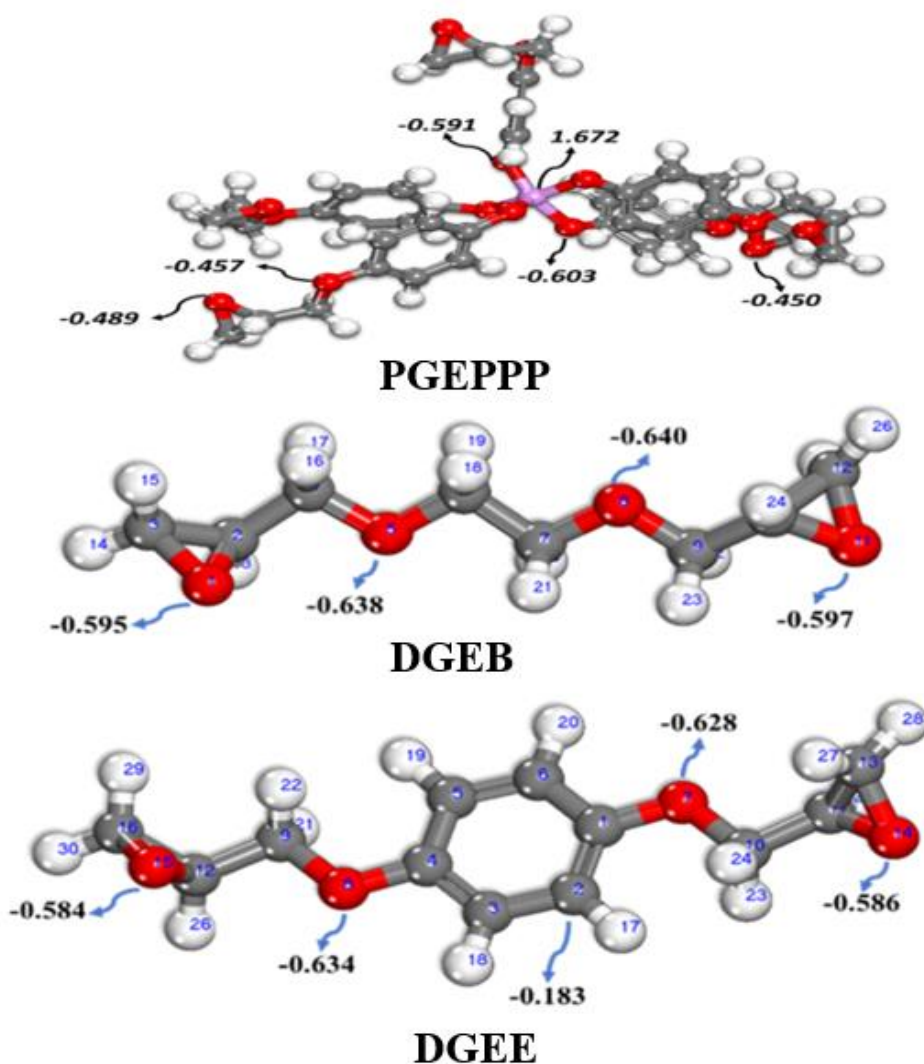
I. Calcul des descripteurs quantiques des molécules époxydes neutres utilisant des concepts dérivant de la DFT.....	121
II. Simulations par Monte Carlo (MC) des inhibiteurs PGEPPP, DGEB et DGEE.....	126
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>135</b>
Reference.....	131

## I. Calcul des descripteurs quantiques des molécules époxydes neutres utilisant des concepts dérivant de la DFT

L'étude expérimentale a été complétée par une étude théorique au niveau B3LYP/6 -31G (d, p) dans le but de corrélérer et comprendre les résultats issus de l'étude expérimentale obtenus pour les trois inhibiteurs **PGEPPP**, **DGEE** et **DGEP** ; certaines paramètres structuraux électroniques tels que l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante ( $E_{\text{LUMO}}$ ), l'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), la mollesse globale ( $\sigma$ ), l'électrophilicité globale ( $\omega$ ), le pouvoir électro-donneur ( $\omega^-$ ), le pouvoir électro-accepteur ( $\omega^+$ ), l'électrophilicité nette ( $\Delta\omega^{+/-}$ ), la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal ( $\Delta N$ ) et le gap énergétique rétro-donneur ( $\Delta E_{\text{RD}}$ ) ont été calculés utilisant la méthode DFT. Le calcul de ces paramètres se base sur le calcul des énergies HOMO et LUMO qui sont décrites comme suit :

L'énergie de l'HOMO est souvent associée à l'aptitude de la molécule à céder ses électrons à des orbitales vacantes appropriées. Ainsi, les valeurs élevées de l'énergie de la HOMO de l'inhibiteur indiquent sa tendance à donner des électrons à un accepteur disposant d'une orbitale moléculaire (OM) vide ou vacante. L'augmentation des valeurs de l' $E_{\text{HOMO}}$  facilite donc l'adsorption en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée. Par contre, l'énergie de LUMO renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. La diminution de la valeur de l' $E_{\text{LUMO}}$  est un indicateur de la capacité de la molécule à accepter des électrons provenant de la surface du Fer. Et comme il est bien établi dans la littérature qu'un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique ; plus l' $E_{\text{LUMO}}$  est basse, plus l'efficacité inhibitrice est élevée [201,202]

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, La performance d'adsorption entre les inhibiteurs et la surface métallique augmente lorsque que  $\Delta E_{\text{gap}}$  diminue, car l'énergie pour éliminer un électron de la dernière orbitale occupée doit être inférieure [203.,204] Les Structures optimisées des composés étudiés sont représentées dans la Figure 1



**Figure 1** : Les structures optimisées de DGEPP, DGEE et DGEB associées à certaines valeurs de la charge atomique de Mulliken

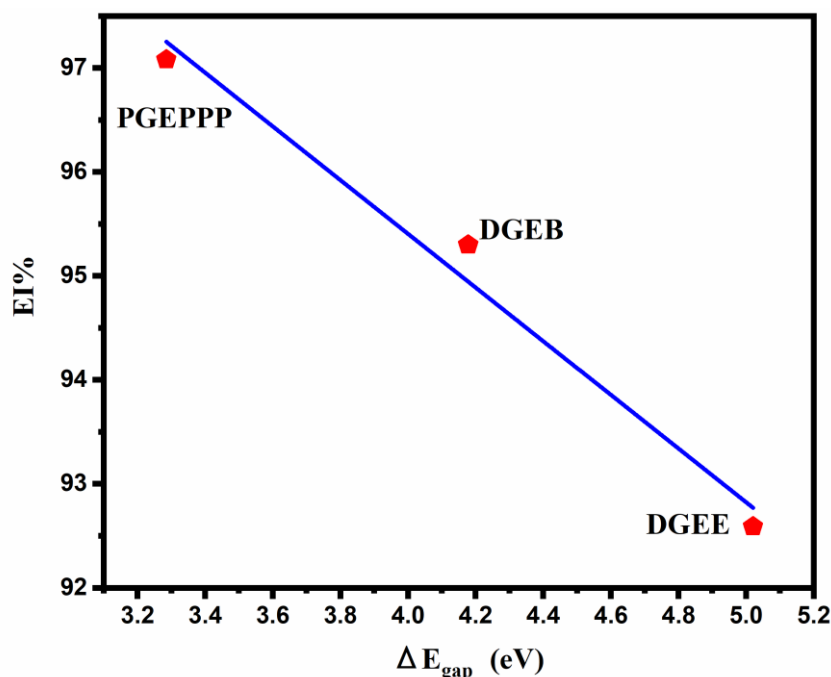
L'observation de la configuration géométrique optimale des molécules montre que toutes les molécules **PGEPPP**, **DGEE** et **DGEB** sont pratiquement planes. On peut prédire que tous les inhibiteurs ont une disposition presque plate ou parallèle à la surface de l'acier au carbone. Ainsi, la différence dans l'efficacité de l'inhibition des trois inhibiteurs ne peut pas être expliquée uniquement en termes de leur configuration géométrique mais autres paramètres structuraux peuvent influencer comme ceux qui sont montrés ci-dessus. Les paramètres quantiques calculés sont rassemblés dans le Tableau 1.

**Tableau 1:** Paramètres quantiques calculés des inhibiteurs PGEPPP, DGEE et DGEB

Paramètres quantiques	Unité	PGEPPP	DGEE	DGEB
$E_{\text{HOMO}}$	(eV)	-5,0990	-6,2180	-4,9620
$E_{\text{LUMO}}$	(eV)	-1,8140	-1,1980	-0,7840
$\Delta E_{\text{gap}}$	(eV)	3,285	5,020	4,178
$I$	(eV)	5,0990	6,2180	4,9620
$A$	(eV)	1,8140	1,1980	0,7840
$X$	(eV)	3,4565	3,7080	2,8730
$\eta$	(eV)	1,6425	2,5100	2,0890
$\mu$	(eV)	-3,4565	-3,7080	-2,8730
$\Sigma$	(e.V <sup>-1</sup> )	0,6088	0,3984	0,4787
$\Omega$	(eV)	3,6370	2,7389	1,9756
$\omega^-$	(eV)	5,5705	4,9066	3,6732
$\omega^+$	(eV)	2,1140	1,1986	0,8002
$\Delta\omega^{+/-}$	(eV)	1,9345	0,9948	0,5280
$\Delta N$	(e)	-0,0689	-0,0952	-0,0854
$\Delta E_{\text{RD}}$	(eV)	-0,4106	-0,6275	-0,5223

D'après ce Tableau, et concernant les valeurs de l'énergie de gap  $\Delta E_{\text{gap}}$ , nous avons remarqué globalement que les molécules qui présentent un faible gap énergétique sont celles ayant une meilleure efficacité inhibitrice, cela est attribué au fait que ces composés peuvent facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO aux orbitales « 3d » vacantes du fer et favorisant ainsi le partage d'électrons entre ces molécules et la surface du métal [205, 206].

L'inhibiteur **PGEPPP** possède la valeur la plus faible de  $\Delta E_{\text{gap}}$  (3,285eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmentant son efficacité inhibitrice (**exp. 96,91%**). Par contre, **DGEE** et **DGEB** ont un gap d'énergies égales 5,020 et 4,178 eV, respectivement. Comme on peut le voir sur la figure 2.



**Figure 2 :** Variation d'IE% en fonction de  $\Delta E_{\text{gap}}$  en milieu HCl 1M avec l'addition des composés époxy PGEPPP, DGEB et DGEE

Ces gaps énergétiques confirment très bien le classement d'inhibition pour ces inhibiteurs dans l'ordre suivant:

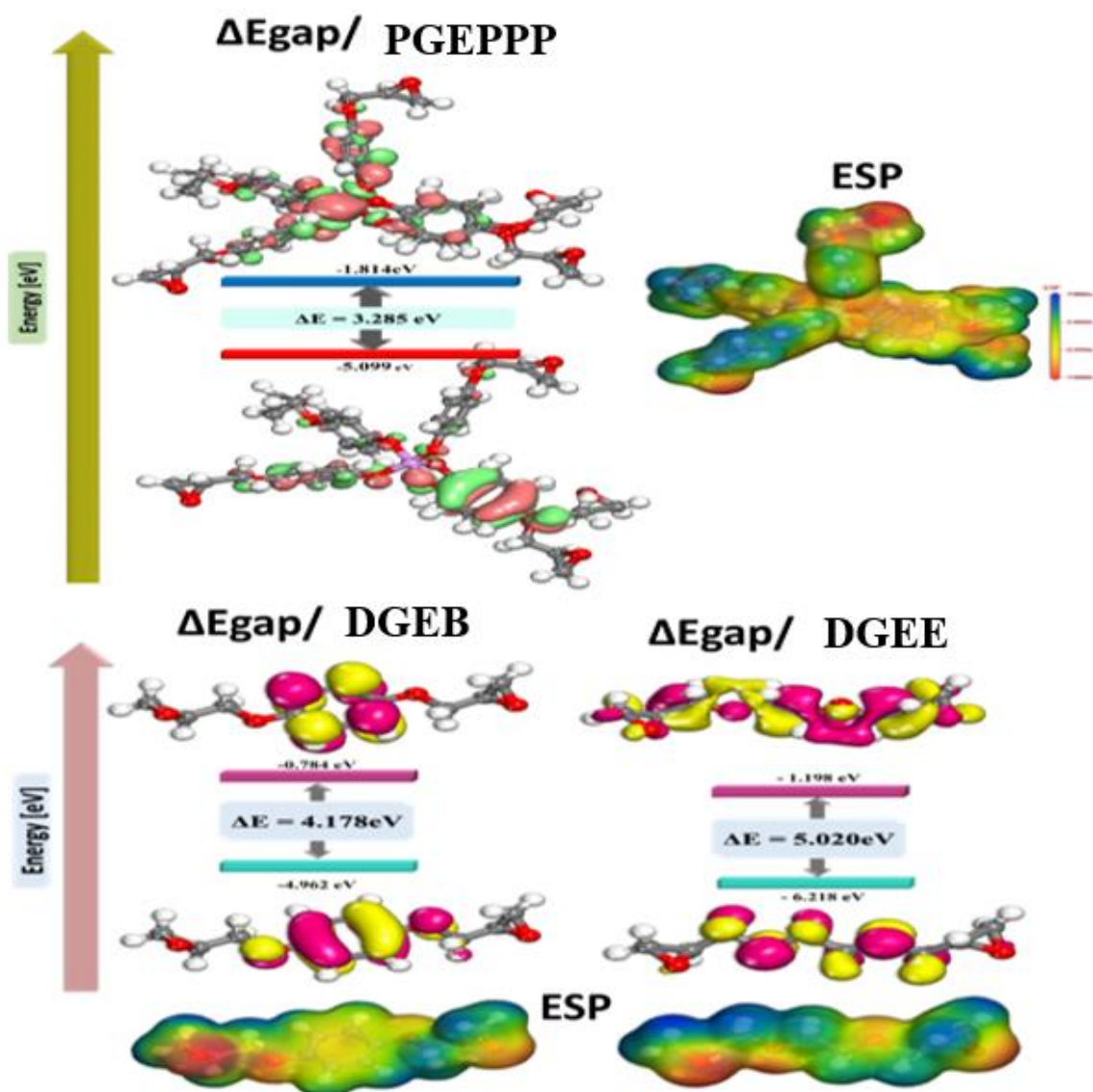
$$\Delta E_{\text{gap}}(\text{PGEPPP}) < \Delta E_{\text{gap}}(\text{DGEB}) < \Delta E_{\text{gap}}(\text{DGEE})$$

En outre, la comparaison entre les valeurs de la dureté  $\eta$  et celles de la mollesse  $\sigma$  et du potentiel chimique montre que les inhibiteurs **PGEPPP**, **DGEE** et **DGEB** peuvent réagir facilement avec surface de l'acier. Le compose **PGEPPP** possède une bonne réactivité chimique avec la surface d'électrode à cause de l'augmentation de la valeur de mollesse ( $\sigma = 0,6088\text{eV}$ ) et la diminution de la dureté ( $\eta = 1,6425\text{eV}$ ).

En accord avec l'étude de Lukovit , si  $\Delta N < 3,6$ , l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans cette étude, les trois inhibiteurs étudiés ont présenté des valeurs de  $\Delta N < 3,6$  (Tableau 1) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

Le Tableau 1 regroupe aussi les valeurs du pouvoir électro-donneur ( $\omega^-$ ), d'après ce tableau nous avons remarqué que l'inhibiteur **PGEPPP** possède une valeur de  $\omega^-$  la plus grande (5.5705eV) que celle des inhibiteur **DGEE** ( $\omega^- = 4.9066\text{ eV}$ ) et **DGEB** (3.6732 eV), ce résultat indique que la molécule **PGEPPP** s'adsorbe favorablement à travers les centres actifs (accepteurs) d'adsorption. Ceci confirme également l'ordre prouvé ci-dessus (Figure 3),

illustre les gaps d'énergie des trois inhibiteurs ainsi que la distribution de potentiel d'électrostatique (noté ESP) au niveau de surface associée à chaque inhibiteur.



**Figure 3:** Gaps énergétiques HOMO/LUMO ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) et les cartes ESP associés aux trois inhibiteurs

Il est important de connaître et de déterminer les sites actifs soit donneur ou accepteur des électrons d'une molécule, à partir de ces centres actifs nous pouvons prédire et comprendre le phénomène d'adsorption entre la molécule étudiée et la surface métallique. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes telles que la méthode des charges atomiques de Mulliken (CAM) (Figure 1) et celle du potentiel électrostatique moléculaire (ESP) (Figure 3) .

En effet, l'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée et il est principalement utilisé pour le calcul de la

répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule[207]Il y a un accord général par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargé négatif s'adsorbe facilement sur la surface métallique par une réaction de type donneur- accepteur pour former une liaison de coordination[208]

L'analyse des valeurs de CAM illustrées dans la Figure 1 montre que les atomes d'oxygène et certains atomes de carbone du cycle aromatique ont de hautes densités de charges. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du métal [209]D'un autre côté, quelques atomes de carbone portent des charges positives, et sont des sites par les quels les nucléophiles peuvent attaquer. En conséquence, les molécules **PGEPPP**, **DGEB** et **DGEE** peuvent être accepté ou donné les électrons à la surface métallique à travers ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Après ce que nous avons identifié les sites responsables sur l'attaque nucléophile par l'utilisation de la méthode des charges atomiques de Mulliken. Maintenant, le potentiel électrostatique moléculaire (ESP) est un d'autre descripteur très utile pour déterminer les sites d'attaque électrophile et nucléophiles ainsi que les interactions hydrogène-liaison.

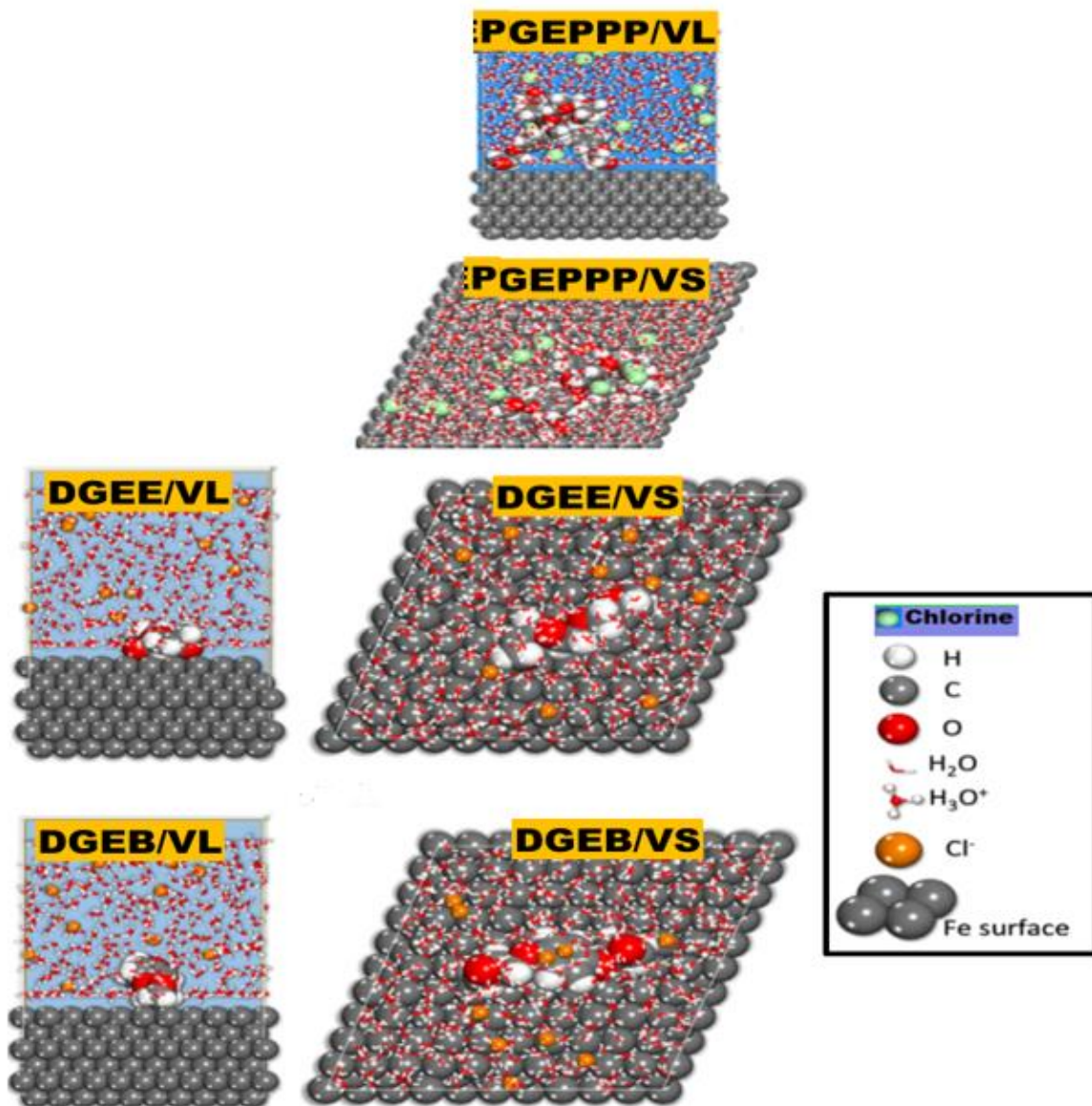
La visualisation de la distribution de charge fournie par la carte de potentiel électrostatique (ESP) est donnée dans le précédent Figure 3. D'après cette Figure, il est évident que la densité électronique forte est représentée par une couleur rouge (régions négatives) et la densité électronique faible est représentée par une couleur bleue (régions positives); la densité électronique diminue dans l'ordre suivant: rouge > orange > jaune > vert > bleu [210– 212]

Nous remarquons que la densité électronique élevée (couleur jaune à rouge) est bien condensée et délocalisée sur les régions portant les atomes d'oxygène. Tandis que, la densité électronique faible (couleur vert au bleu) est délocalisée sur quelques atomes de carbone, et la densité d'électrons plus faible est délocalisée sur les atomes d'hydrogène (couleur bleue) pour les trois inhibiteur **PGEPPP**, **DGEB** et **DGEE**. L'inhibiteur **PGEPPP** a une densité électronique distribué sur toute la surface moléculaire, ce qui augmente les interactions avec la surface métallique du Fer (faible densité électronique).

## II. Simulations par Monte Carlo (MC) des inhibiteurs **PGEPPP**, **DGEB** et **DGEE**

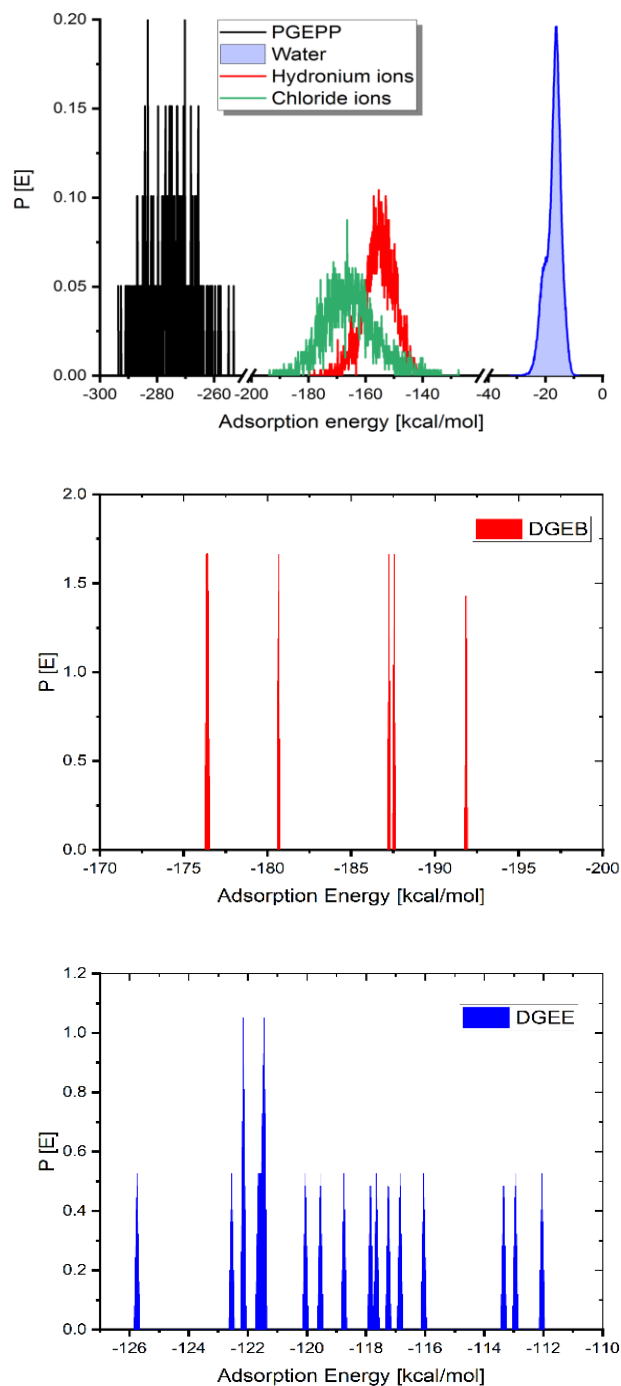
Les simulations par la méthode de Monte Carlo (MC) ont été réalisées pour étudier le comportement d'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface Fe (1 1 0) dans le milieu corrosif. La simulation par la MC raisonnablement prédire la configuration la plus favorable de l'inhibiteur adsorbé sur la surface métallique. Dans ce contexte, l'énergie d'adsorption entre

l'inhibiteur et la surface de Fe (1 1 0) dans la phase aqueuse étudiée (contient 100 molécules d'eau, 20 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 20 Cl<sup>-</sup>) peut être prévue et les valeurs correspondantes sont résumées dans le tableau 2. Les vues supérieures (VS) et latérales (VL) de la meilleure configuration d'adsorption des inhibiteurs sur la surface Fe (1 1 0) utilisant des simulations de Monte Carlo sont illustrées sur les figures Figure 4. D'après cette figure, On peut voir que les molécules étudiées adsorbent sur la surface de Fe (110) dans la solution suivant un mode parallèle en toutes circonstances, ce qui indique que la capacité d'inhibition pour la corrosion de l'acier est raisonnable.



**Figure 4:** Configurations d'adsorption les plus stables d'inhibiteurs DGEPPP, DGEE, DGEB dans la phase aqueuse. VS : vue supérieure ; VL : vue latérale

Les résultats et descripteurs obtenus à partir de la simulation de Monte Carlo, tels que l'énergie totale, l'énergie d'adsorption et l'énergie d'interaction sont donnés dans le tableau 2 et la figure 4 La haute valeur absolue de l'énergie d'adsorption reflète un fort comportement d'adsorption.



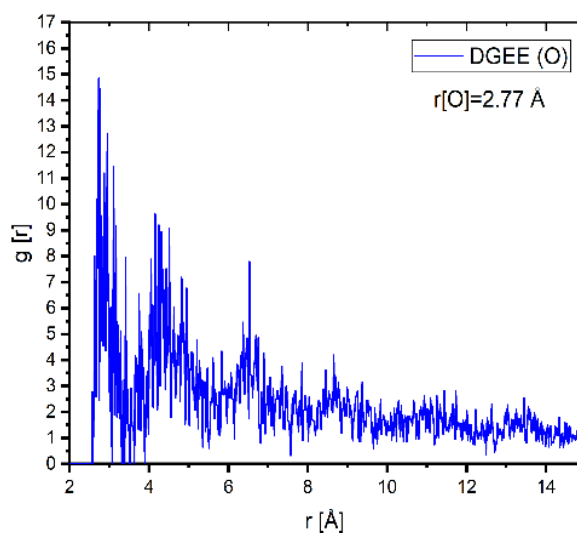
**Figure 5 :** Répartition des énergies d'adsorption des inhibiteurs sur la surface du fer obtenue via MC

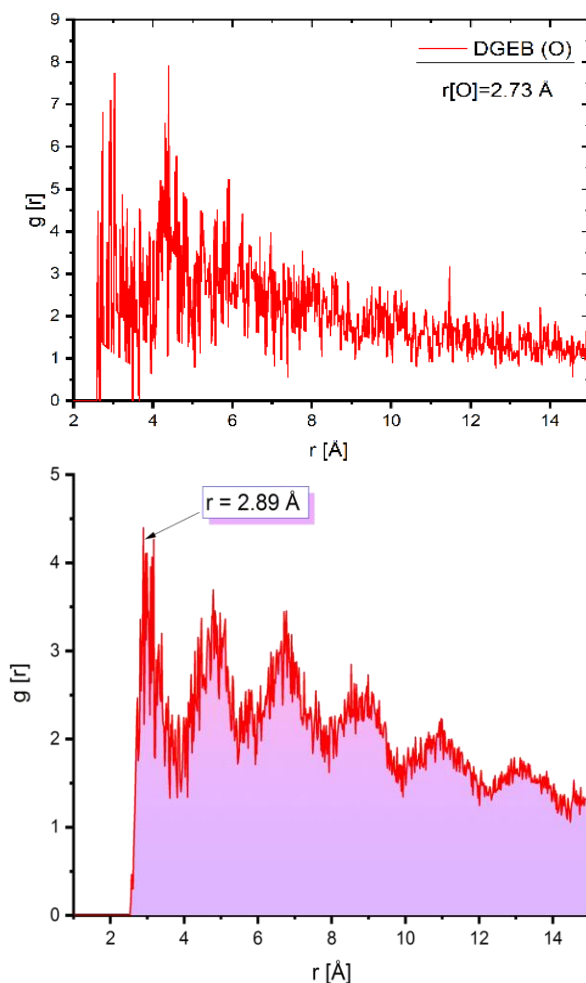
En comparaison avec DGEB et DGEE, l'inhibiteur PGEPPP a une faible valeur de l'énergie d'adsorption, ce qui indique que cet inhibiteur possède une grande capacité d'adsorption sur la surface métallique. Selon les résultats obtenus par Monte Carlo, l'ordre de la propriété inhibitrice est comme suit : PGEPPP > DGEB > DGEE. En outre, l'ordre de l'énergie d'adsorption est confirmé à l'efficacité d'inhibition obtenue à partir des résultats expérimentaux.

**Tableau 2:** Sorties de quelques descripteurs calculés par la simulation de Monte Carlo pour l'adsorption d'inhibiteurs étudiés sur Fe (110) dans la phase aqueuse (en kcal/mol)

Inhibiteur	Energie totale	Energie d'adsorption	Energie d'interaction
Fe(110) /PGEPPP	-320,681	-280,615	280,615
Fe(110) /DGEB	-331,463	-291,778	291,778
Fe(110) /DGEE	-344,842	-315,841	315,841

Cette déduction est soutenue également par l'analyse de la fonction de distribution radiale (RDF) calculée des atomes d'oxygène à partir de l'horizontale de la surface métallique présentée à la figure 6.





**Figure 6 :** l'analyse de la fonction de distribution radiale (RDF) calculée des atomes d'oxygène

Il est universellement admis que lorsque le pic apparaît dans le graphique RDF d'un ou plusieurs atomes particuliers et que la surface est comprise entre 1 et 3,5; il est fortement recommandé que la chimisorption ait lieu, tandis que dans le cas des pics de physisorption RDF, la présence est prévisible à de plus grandes distances (généralement supérieures à 3,5 Å). Le RDF des atomes d'oxygène (Figure 6) pour l'inhibiteur des inhibiteurs PGEPPP, DGEE et DGEBO est inférieur à 3,0 Å, décrivant la chimisorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Les résultats obtenus par MD et l'analyse RDF correspondante valident une fois de plus (comme les résultats expérimentaux obtenus et les calculs MC) la robuste prédisposition des inhibiteurs à adsorber et protéger le métal, en raison de leur attraction exceptionnelle pour amener et prendre des électrons à la surface du métal.

---

## **Conclusion Générale**

---

L'objectif de cette thèse a été consacré à l'étude de l'inhibition de corrosion de l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique (HCl) 1 M par des composés époxydes PGEPPP, DGEB et DGEE comme inhibiteurs de corrosion. Au terme de cette étude nous avons suivi une démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de composés époxydes étudiés elle est articulée autour deux axes principaux.

Le premier a été consacré à l'étude expérimentale pour évaluer le pouvoir protecteur des composés étudiés vis-à-vis de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M. Pour réaliser, nous avons mis en œuvre à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques à la fois stationnaires (relevé des courbes courant-potentiel) et transitoires (mesure de l'impédance électrochimique). Dans le cadre des travaux nous nous sommes essentiellement intéressés à l'aspect « inhibition de la corrosion ». Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- L'addition des composés époxydes au milieu corrosif ralentit le processus de la corrosion, cela se traduit par une augmentation de l'efficacité inhibitrice. L'action de ces inhibiteurs dépend de leur concentration et des groupements époxy. L'évaluation de la force inhibitrice a montré que PGEPPP était l'inhibiteur le plus puissant de la famille des époxydes.
- Les courbes de polarisation montrent que les composés de époxydes étudiés sont des inhibiteurs mixtes ;
- La simulation des diagrammes d'impédance électrochimique montre qu'avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs PGEPPP, DGEB et DGEE, dans l'acide chlorhydrique 1M, les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent de manière significative et diminue celle de la capacité de double couche, ce qui suggère que l'inhibition de la corrosion se fait par un mécanisme d'adsorption à la surface métallique ;
- Le pouvoir inhibiteur de composés époxydes étudiés décroît avec l'augmentation de la température dans la gamme de température étudiée 293– 323K. ceci conduit à l'augmentation d'énergie d'activation, ce qui montre un changement dans le mécanisme de passage du métal en solution ;
- Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des composés étudiés obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables ;

- L'observation de la surface de l'acier C38 par MEB pour des composés époxydes est montrée que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (EHOMO), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (ELUMO), le gap ( $\Delta E = ELUMO - EHOMO$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), la dureté ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de la molécule d'inhibiteur sont calculés. Les résultats obtenus montrent effectivement que la grande valeur de l'énergie HOMO, la faible valeur de l'écart des énergies HOMO et LUMO, la grande valeur de la fraction des électrons transférés, et la multiplication des sites actifs renforcent l'adsorption des composés époxydes sur la surface métallique du fer. Donc, Une bonne corrélation entre les valeurs des indices chimiques quantiques et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés a été observée. Nous avons tenté également de faire une modélisation des interactions entre les inhibiteurs et la surface métallique à l'aide des simulations de Monte Carlo (MC). Une bonne corrélation entre l'ordre des énergies d'adsorption calculées par la méthode de MC et celles des efficacités inhibitrices expérimentales.

**De ce fait, les perspectives de ce travail seraient :**

- La caractérisation de la surface des matériaux par d'autres méthodes comme XPS, DRX.
- Afin de mieux comprendre les différentes interactions entre métal et milieu d'étude (avec et sans inhibiteur), il serait intéressant d'approcher cette thématique en se basant sur approfondissement de l'étude de simulation et les combiner avec les résultats expérimentaux. Cette combinaison pourra nous aider à la proposition d'un modèle.
- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux agressifs, ainsi que sur d'autres matériaux tels que le cuivre, l'aluminium

## Liste des publications et des communications

### *Publication dans des revues internationales indexées Scopus*

**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.

M. Damej, M. Benmessaoud, S. Zehra, S. Kaya, H. Lgaz, **A. Molhi**, N. Labjar, S. El Hajjaji, A.A. Alrashdi and 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.*, 2021, 331, 115708

M. Damej, S. Kaya, B. EL Ibrahim, H.S. Lee, **A. Molhi**, G. Serdaroğlu, 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

**A. Molhi**, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, M. Bamaarouf, M. Seydou, M. Benmessaoud, S. El Hajjaji, Performance of two epoxy compounds against corrosion of C38 steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic and theoretical assessment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 812–837.

### *Communications dans des congrès :*

**A. Molhi**, R. Hsissou, M. Damej, M. Benmessaoud, S. El hajja, Effet inhibiteur d'un polymère DGEb dans une solution acide (1M HCl) pour protéger l'acier au carbone C38. 6th international symposium on environment and sustainable development, 2-4 October 2019, Rabat.

**A. Molhi**, M. Damej, R. Hsissou, M. Ben Messaoud, S. El hajjaji Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par des produits polymères. 4<sup>ème</sup> édition de la Journée des Doctorants du CNEREE tenue à la Faculté des Sciences et Techniques-Marcakech, le 11 Juillet 2019

**A. Molhi**, R. Hsissou, M. Damej, M. Ben Messaoud, S. El hajja, Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide HCl 1M par un nouveau polymère. 6<sup>ème</sup> Journée Scientifique Nationale de l'Environnement, de la Santé. Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia 17/ 12/ 2020 .

## Références

- [1] N. E. Hammer, NACE Glossary of Corrosion Terms, CORROSION. 20 (1964) 267t-268t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.8.267t>.
- [2] F. BENTISS, Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la Corrosion et des Propriétés Complexantes, (2006) 200.
- [3] Labjar Najoua, Etude de l' inhibition de la corrosion de l' acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté ., Fac. Agdal- Rabat, Sci. 212 (2010).
- [4] A.D. Mercer, Fourth European symposium on corrosion inhibitors, Br. Corros. J. 11 (1976) 59–61. <https://doi.org/10.1179/000705976798320142>.
- [5] H.M. G. Béranger, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, 245. (2002) 314–324.
- [6] Y.I. Kuznetsov, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals, 1390.
- [7] D. Paul Schweinsberg, G.A. George, A.K. Nanayakkara, D.A. Steinert, The protective action of epoxy resins and curing agents-inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel, Corros. Sci. 28 (1988) 33–42. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90004-2).
- [8] O.. R. Benabdellah, M.; Dafali, A.; Hammouti, B.; Aouniti, A.; Rhomari, M.; Raada, A.; Senhaji, The role of phosphonate derivatives on the corrosion inhibition of steel in HCL media, Chem. Eng. Commun. 194 (2007) 1328–1341. <https://doi.org/10.1080/00986440701401362>.
- [9] C. Verma, D.K. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview, Heteroat. Chem. 29 (2018). <https://doi.org/10.1002/hc.21437>.
- [10] M. Düdükçü, G. Avci, Electrochemical synthesis and corrosion inhibition performance of poly-5-aminoindole on stainless steel, Prog. Org. Coatings. 97 (2016) 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.024>.
- [11] M. Salah, L. Lahcène, A. Omar, H. Yahia, Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid, Int. J. Ind. Chem. 8 (2017) 263–272. <https://doi.org/10.1007/s40090-017-0123-2>.
- [12] Materials Science and Energy Storage, (2014) 30.

- [13] A. Anejjar, R. Salghi, M. Zougagh, B. Hammouti, M.S. Innovation, C. Real, A. Science, T. Park, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by, 2014 (2014) 8380–8391.
- [14] F.S. de Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, Corros. Sci. 51 (2009) 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.
- [15] A. Stefaniu, L. Pintilie, Molecular Descriptors and Properties of Organic Molecules, Symmetry (Gr. Theory) Math. Treat. Chem. (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.72840>.
- [16] N. Hackerman, A.C. Makrides, Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 523–527. <https://doi.org/10.1021/ie50531a038>.
- [17] I. Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et Imane Bouali To cite this version : HAL Id : tel-01887184 soutenance et mis à disposition de l'ensemble de, (2018) 250. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01887184>.
- [18] I. L. Rozenfel'd (Iosif L'vovich), Corrosion Inhibitors. - New York : McGraw-Hill., London : McGraw-Hill, 1981.
- [19] J. M. Koudela, J. Sancher, J. Augustinsky, Electrochem. Soc., 1982.
- [20] F.B. S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, Patent Wo, 2002.
- [21] G. V. Chilingarian, Corrosion and water technology for petroleum producers, J. Pet. Sci. Eng. 3 (1989) 283. [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(89\)90024-7](https://doi.org/10.1016/0920-4105(89)90024-7).
- [22] M. FAUSTIN, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), (2013) 194. <https://www.theses.fr/169159329>.
- [23] P.A. Schweitzer, Corrosion inhibitors, Corros. Corros. Prot. Handbook, Second Ed. (2017) 47–52. <https://doi.org/10.1201/9781315140384>.
- [24] H. Ju, Z.P. Kai, Y. Li, Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation, Corros. Sci. 50 (2008) 865–871. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.10.009>.
- [25] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [26] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London., Elsevier B.V, 1962.

- [27] N.H. Takao Murakawa, Toshiharu Kato, A contribution to the understanding of the synergistic effect of anions for the corrosion inhibition of Fe by amines, 489 (1993). [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(68\)80003-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(68)80003-4).
- [28] R. Otero, A.L. Vázquez de Parga, J.M. Gallego, Electronic, structural and chemical effects of charge-transfer at organic/inorganic interfaces, *Surf. Sci. Rep.* 72 (2017) 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2017.03.001>.
- [29] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119 (1987).
- [30] B.P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S.Y. Arman, Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media, *Corros. Sci.* 75 (2013) 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.010>.
- [31] K. Babić-Samardžija, K.F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibiting action of O-, S- And N-dithiocarbamate(1,4,8,11 -tetraazacyclotetradecane)cobalt(III) complexes on the corrosion of iron in HClO<sub>4</sub> acid, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.015>.
- [32] B.R. Babu, K. Thangavel, The effect of isomers of some organic compounds as inhibitors for the corrosion of carbon steel in sulfuric acid, *Anti-Corrosion Methods Mater.* 52 (2005) 219–225. <https://doi.org/10.1108/00035590510603256>.
- [33] F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.040>.
- [34] P. R.H. Hausler, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl.*, 307 (1985) 41.
- [35] B. Assouli, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin, *Http://Www.Theses.Fr.* (2002) 1–170. <http://www.theses.fr/2002ISAL0103>.
- [36] N. V. Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, O. Olivares-Xometl, N. Nava-Entzana, E. Arce, H. Dorantes, The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2088–

2097. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.030>.
- [37] E. Machnikova, K.H. Whitmire, N. Hackerman, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6024–6032. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.021>.
- [38] B.M.R. S.L. Granese, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India., Carbon N. Y. 2733 (1978).
- [39] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., 1971.
- [40] M. Ash, I. Ash, Handbook of Corrosion inhibitors, *Met. Finish.* 98 (2000) 70. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)83445-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)83445-5).
- [41] K. Stanly Jacob, G. Parameswaran, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone, *Corros. Sci.* 52 (2010) 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.007>.
- [42] M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1720–1724. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.055>.
- [43] M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1684–1695. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.019>.
- [44] I. Hamerton, B.J. Howlin, P. Jepson, Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins, *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 67–85. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00393-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00393-9).
- [45] R. Hsissou, F. Benhiba, S. About, 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. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107858>.
- [46] O. Dagdag, Z. Safi, Y. Qiang, H. Erramli, L. Guo, C. Verma, E.E. Ebenso, A. Kabir, N. Wazzan, A. El Harfi, Synthesis of Macromolecular Aromatic Epoxy Resins as Anticorrosive Materials: Computational Modeling Reinforced Experimental Studies, *ACS Omega.* 5 (2020) 3151–3164. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02678>.

- [47] 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. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100454>.
- [48] R. Hsissou, O. Dagdag, M. Berradi, M. El Bouchti, M. Assouag, A. Elharfi, Development rheological and anti-corrosion property of epoxy polymer and its composite, *Heliyon*. 5 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02789>.
- [49] R. Hsissou, F. Benhiba, O. Dagdag, M. El Bouchti, K. Nouneh, M. Assouag, S. Briche, A. Zarrouk, A. Elharfi, Development and potential performance of prepolymer in corrosion inhibition for carbon steel in 1.0 M HCl: Outlooks from experimental and computational investigations, *J. Colloid Interface Sci.* 574 (2020) 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.022>.
- [50] J.W. Kennedy, *Principles of Polymer Chemistry*, 1954. <https://doi.org/10.1021/ja01639a091>.
- [51] D. Feldman, Polymer history, *Des. Monomers Polym.* 11 (2008) 1–15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- [52] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer synthesis: Theory and practice: Fundamentals, methods, experiments, fifth edition*, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28980-4>.
- [53] D.E. Arthur, A. Jonathan, P.O. Ameh, C. Anya, A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys, *Int. J. Ind. Chem.* 4 (2013) 2. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-2>.
- [54] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Recent Developments on the Use of Polymers as Corrosion Inhibitors - A Review, *Open Mater. Sci. J.* 8 (2014) 39–54.
- [55] B.D.B. Tiu, R.C. Advincula, Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism, *React. Funct. Polym.* 95 (2015) 25–45. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.006>.
- [56] I. Skeist, *Epoxy Resins*. Reinhold Publishing Corporation, New York., (1958).
- [57] O.F. Science, K. State, *Epoxyes : their recent applications in American industry*, (1965).
- [58] H. Wittecoff, *Epoxy Resins*. American Paint Journal .1958, in: n.d. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>.

- [59] M. Savla, I. Skeist, Epoxy Resins., High Polym. 29 (1977) 582–641. <https://doi.org/10.1108/eb020211>.
- [60] A. Bekhta, R. Hsissou, M. El Bouchiti, A. EL Harfi, Synthesis, Structural, Viscosimetric, And Rheological Study, of A New Trifunctional Phosphorus Epoxyde Prepolymer , Tri-Glycidyl Ether Tri-Mercaptoethanol Of Phosphore (TGETMEP), Mediterr. J. Chem. 6 (2016) 665–673. <https://doi.org/10.13171/mjc61/01610151105>.
- [61] H.D. Phiips B, Starcher PS, Brevet francais no. 1,184,527, ., 1959.
- [62] F.F. Phillips B, Brevet francais no. 1,218,079, 1959., (n.d.).
- [63] P. Schrade;, Brevet allemand n°1, 176,122 ., (1965).
- [64] J.L. C. Bruneau, Brevet français n°1, 562,200 ., (1969).
- [65] P.Castan, Brevet anglais n°518, 057 ., (1933).
- [66] Castan P. Brevet US no. 2,444,333., (1984).
- [67] ] G. Chrétien, ‘Matériaux composites’, Edition Technique et Documentation (Lavoisier), ISBN 285206 325 5., (1986).
- [68] P. Castan; Brevet anglais, 579, 698, 1934, in: William Andrew Publishing, .
- [69] H. Batzer; Chem. and Ind; 5, 179 (1964), (n.d.).
- [70] B. Phillips, P.S. Starcher, D.L. Hewyood; Brevet français n°1,184,527 (1959), (n.d.).
- [71] M.J.M. Ha Q. Pham, Epoxy Resins, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 547 (2005).
- [72] F.C.F. B. Phillips, Brevet français n°1, 218,079, (1957).
- [73] B.W.F. P. Zuppinger, B.W. Hoffmann, Brevet français n°1,503,967 ., (1968).
- [74] C. Epoune, L. Nouveaux, Nouveaux agrotensioactifs glycolipidiques : synthèse , propriétés physico-chimiques et application en polymérisation Cédric Epoune Lingome To cite this version : HAL Id : tel-00740239, (2012).
- [75] N.Lewis, “Oxydation”., 249 (1969).
- [76] Gulino D, Galy J, Pascault GP. Makromol Chem 1984; 185:297., (1984).
- [77] C. Carfagna, E. Amendola, M. Giamberini, Liquid Crystalline Epoxy Based Polymers, Prog. Polym. Sci. 22 (1997) 1607–1647.
- [78] P. Bardonnnet, "Résines époxydes : composants et propriétés». In: Techniques de l'ingénieur : traité Des plastiques, A3, 465 (1999).
- [79] B. Boutevin, J. J. Robin and C. Roume, European Polymer Journal 31, Pages 313-320.,

- (1995).
- [80] L.R. Snyder, Anal Chem 41; 1067, (1969).
- [81] P.W. B.Mair, P.Ruberto, Anal Chem 39; 838, 1967, (1967).
- [82] L. Barral, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, P. Nogueira, M.J. Abad, C. Ramírez, Decomposition behavior of epoxy-resin systems cured by diamines, Eur. Polym. J. 36 (2000) 1231–1240. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00166-4).
- [83] N.H.R.; N.J. Millington, Brevet American n°2 ; 951 ; 822, (1960).
- [84] M.E.L. Gouri, A.E.L. Harfi, Modifications chimiques de l ' hexachloro cyclo triphosphazène-Préparation de retardateurs de flame et de matériaux polymères ignifuges écologiques ( Chemical modification of hexachlorocyclotriphosphazene – Preparation of flame retardants and ecological fla, 3 (2012) 17–33.
- [85] M. El Gouri, A. El Bachiri, S.E. Hegazi, R. Ziraoui, M. Rafik, A. El Harfi, A phosphazene compound multipurpose application -Composite material precursor and reactive flame retardant for epoxy resin materials, J. Mater. Environ. Sci. 2 (2011) 319–334.
- [86] A. Bekhta., Thèse de Doctorat,( Synthèses et études des nouvelles architectures de polymères polyépoxydes homologues de la DGEBA. Application dans le conditionnement des résines échangeuses d'ions utilisées dans le réacteur TRIGA. Modélisation du système), Univ. Ibn Tofail, Kénitra. 248 (2017).
- [87] I.A. Manakova, A.N. Ozernoy, Y.Z. Tuleushev, M.F. Vereshchak, V.N. Volodin, Y.A. Zhakanbayev, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, AIP Conf. Proc. 1622 (2014) 81–88. <https://doi.org/10.1063/1.4898614>.
- [88] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora,Trans. Seast., 20 (1985) 63, (n.d.).
- [89] T. Das, Metalloberflache, 41 (1987) 465–467.
- [90] R. Hsissou, M. Berradi, M. El Bouchti, A. El Bachiri, A. El Harfi, Synthesis characterization rheological and morphological study of a new epoxy resin pentaglycidyl ether pentaphenoxy of phosphorus and their composite (PGEPPP/MDA/PN), Polym. Bull. 76 (2018) 4859–4878. <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2639-9>.
- [91] B. Ghatak, S.B. Ali, N. Debabhuti, P. Sharma, A. Ghosh, B. Tudu, R. Bandyopadhyay, N. Bhattacharya, Discrimination of Tomatoes Based on Lycopene Using Cyclic Voltammetry, Sens. Lett. 15 (2018) 827–836. <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3884>.
- [92] C. Gabrielli, M. Keddam, Progres recents dans la mesure des impedances electrochimiques

- en regime sinusoidal, *Electrochim. Acta.* 19 (1974) 355–362. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(74\)87009-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(74)87009-X).
- [93] M.W. Losey, J.J. Kelly, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044452190-3.00010-0>.
- [94] D.D.R.R. Dr. Paul M. S. Monk, Dr. Roger J. Mortimer, *Electrochromism: Fundamentals and application*, 2008. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)80013-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)80013-4).
- [95] A.J. Bard, L.R. Faulkner, N. York, C. @bullet, W. Brisbane, S.E. Toronto, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, Wiley, Year 2000. (2000).
- [96] I. Pivac, F. Barbir, Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review, *J. Power Sources.* 326 (2016) 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.119>.
- [97] C.M. J. Diard, B. Gorrec, *Cinétique électrochimique*, 1997.
- [98] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, Corrosion Inhibition Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 761–766. <https://doi.org/10.1149/1.2119799>.
- [99] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals, polytechniques et universitaires romandes Translated*, 2007. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70081-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70081-0).
- [100] W.S. C.A. Schiller, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3619–3625. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00644-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00644-2).
- [101] D.A. López, S.N. Simison, S.R. De Sánchez, The influence of steel microstructure on CO<sub>2</sub> corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 845–854. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00776-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00776-4).
- [102] R.D. Armstrong, M.F. Bell, A.A. Metcalfe, A method for automatic impedance measurement and analysis, *J. Electroanal. Chem.* 77 (1977) 287–298. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80275-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80275-1).
- [103] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, Electrochemical study of substituted triazoles adsorption on mild steel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3732–3736. <https://doi.org/10.1021/ie000043o>.
- [104] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in

- acidic media by a new triazole derivative, *Corros. Sci.* 41 (1999) 789–803. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00153-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00153-X).
- [105] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 42 (2000) 703–719. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00101-8).
- [106] B. Tsuru, T., Haruyama, S. and Gijutsu, Corrosion Inhibition of Iron by Amphoteric Surfactants in 2M HCl, *J. Japan Soc. Corros. Eng.* 27 (1978) 573–581.
- [107] J.R. Macdonald, a J. Wiley, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2005.
- [108] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors. Part II: Quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3957–3968. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.010>.
- [109] J. Vosta, J. Eliášek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, *Corros. Sci.* 11 (1971) 223–229. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(71\)80137-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80137-3).
- [110] P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, Electrochemical, SEM/EDS and quantum chemical study of phthalocyanines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 mol/l HCl, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1596–1607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.121>.
- [111] J.M. Costa, J.M. Lluch, The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 24 (1984) 929–933. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90113-6).
- [112] Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuan, Y. Lu-An, Quantum chemical study of the inhibition properties of pyridine and its derivatives at an aluminum surface, *Corros. Sci.* 42 (2000) 645–653. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00091-8).
- [113] D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1911–1919. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00027-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00027-X).
- [114] G. Bereket, E. Hür, C. Öretir, Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 578 (2002) 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00684-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00684-4).
- [115] C. Öğretir, B. Mihçi, G. Bereket, Quantum chemical studies of some pyridine derivatives

- as corrosion inhibitors, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 488 (1999) 223–231. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00033-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00033-0).
- [116] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722–725. <https://doi.org/10.1063/1.1700523>.
- [117] N. Hackerman, E.S. Snavely, J.S. Payne, Effects of Anions on Corrosion Inhibition by Organic Compounds, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 677. <https://doi.org/10.1149/1.2424089>.
- [118] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, *Corros.* 53 (1997) 617–622. <https://doi.org/10.5006/1.3290294>.
- [119] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion inhibitors - Correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion.* 57 (2001) 3–8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>.
- [120] R.G. a) Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [121] J.W. and S.C. b) I. Fleming, *Frontorbitale: Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1967).
- [122] R.G. c) Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [123] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, LKP Model of the Inhibition Mechanism of Thiourea Compounds, *Corros.* 53 (1997) 915–919. <https://doi.org/10.5006/1.3290275>.
- [124] P. De Geerlings, HSAB principle: Applications of its global and local forms in organic chemistry, *Int. J. Quantum Chem.* 80 (2000) 227–235. [https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2000\)80:2<227::AID-QUA17>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2000)80:2<227::AID-QUA17>3.0.CO;2-N).
- [125] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 83 (1986) 8440–8441. <https://doi.org/10.1073/pnas.83.22.8440>.
- [126] J.H. Henríquez-Román, L. Padilla-Campos, M.A. Páez, J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M. Rangel, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón, The influence of aniline and its derivatives on the corrosion behaviour of copper in acid solution: A theoretical approach, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 757 (2005) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.05.018>.
- [127] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, W. Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies, *Corros.*

- Sci. 83 (2014) 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.025>.
- [128] A. Kokalj, On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces, *Chem. Phys.* 393 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.10.021>.
- [129] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.009>.
- [130] A. Lesar, I. Milošev, Density functional study of the corrosion inhibition properties of 1,2,4-triazole and its amino derivatives, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.10.082>.
- [131] F. Maseras, K. Morokuma, IMOMM: A new integrated ab initio + molecular mechanics geometry optimization scheme of equilibrium structures and transition states, *J. Comput. Chem.* 16 (1995) 1170–1179. <https://doi.org/10.1002/jcc.540160911>.
- [132] É. Biémont, *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, 2008. <https://books.google.co.ma/books?id=DoCvYRPKv-0C>.
- [133] R.G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>.
- [134] W. Yang, W.J. Mortier, The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5708–5711. <https://doi.org/10.1021/ja00279a008>.
- [135] A.D. Becke, Density functional thermochemistry. I. The effect of the exchange only gradient correction, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2155–2160. <https://doi.org/10.1063/1.462066>.
- [136] R.G.P. Chengteh Lee, 'eitao Yang, Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *EE Eval. Eng.* 37 (1988) 785–789.
- [137] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision C. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009 Search PubMed;(b) Y. Zhao and DG Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215.
- [138] P.T. Corporation, Materials Studio, Revision 8.0, Accelya Inc., San Diego, USA,

- Technology. (2016.) 1–41.
- [138] H. Sun, Compass: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 7338–7364. <https://doi.org/10.1021/jp980939v>.
- [139] S.W. Xie, Z. Liu, G.C. Han, W. Li, J. Liu, Z.C. Chen, Molecular dynamics simulation of inhibition mechanism of 3,5-dibromo salicylaldehyde Schiff's base, *Comput. Theor. Chem.* 1063 (2015) 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.04.003>.
- [140] H.S. Awad, The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1, hydroxyethylidene-1,1 diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions, *Anti-Corrosion Methods Mater.* 52 (2005) 22–28. <https://doi.org/10.1108/00035590510574880>.
- [141] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3331–3340. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.002>.
- [142] B.D. Mert, M. Erman Mert, G. Kardaş, B. Yazici, Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4265–4272. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.038>.
- [143] 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.
- [144] A. Al Maofari, G. Ezznaydy, Y. Idouli, F. Guédira, S. Zaydoun, N. Labjar, S. El Hajjaji, Inhibitive action of 3,4'-bi-1,2,4-Triazole on the corrosion of copper in NaCl 3% solution, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 2081–2085.
- [145] M. Damej, S. Kaya, B. EL Ibrahim, H.S. Lee, A. Molhi, G. Serdaroğlu, 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). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101095>.
- [146] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful

- tool for designing new organic corrosion inhibitors: Part 1: An overview, *Corros. Sci.* 99 (2015) 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>.
- [147] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, M. Raupach, Half-cell potential measurements - Potential mapping on reinforced concrete structures, *Mater. Struct. Constr.* 36 (2003) 461–471. <https://doi.org/10.1617/13718>.
- [148] A. Farhadian, A. Rahimi, N. Safaei, A. Shaabani, M. Abdouss, A. Alavi, A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures, *Corros. Sci.* 175 (2020) 108871. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108871>.
- [149] A. Benyaich, M. Roche, J. Pagetti, M. Troquet, Inhibition de la corrosion du fer Armco par le bromure de triphénylbenzyl phosphonium en milieu acide phosphorique, *Matériaux & Tech.* 76 (1988) 35–38. <https://doi.org/10.1051/mattech/198876110035>.
- [150] A.B. da Silva, E. D'Elia, J.A. da Cunha Ponciano Gomes, Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788–793. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.038>.
- [151] R. Solmaz, M.E. Mert, G. Kardaş, B. Yazici, M. Erbil, Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole on Mild Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution and Synergistic Effect of Iodide Ion, *Acta Physico-Chimica Sin.* 24 (2008) 1185–1191. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(08\)60053-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-1508(08)60053-4).
- [152] W. Emori, R.H. Zhang, P.C. Okafor, X.W. Zheng, T. He, K. Wei, X.Z. Lin, C.R. Cheng, Adsorption and corrosion inhibition performance of multi-phytoconstituents from *Dioscorea septemloba* on carbon steel in acidic media: Characterization, experimental and theoretical studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 590 (2020) 124534. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124534>.
- [153] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3363–3370. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.022>.
- [154] G. Avci, Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.009>.

- [155] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, Interface and interphase corrosion inhibition, *Electrochim. Acta.* 31 (1986) 467–476. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(86\)80111-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(86)80111-6).
- [156] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>.
- [157] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 52 (2010) 4046–4057. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.020>.
- [158] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, Synergistic influence of poly(4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1M HCl, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 833–839. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000035609.09564.e6>.
- [159] H.T.M. Abdel-Fatah, M.M. Kamel, A.A.M. Hassan, S.A.M. Rashwan, S.M. Abd El Wahaab, H.E.E. El-Sehiety, Adsorption and inhibitive properties of Tryptophan on low alloy steel corrosion in acidic media, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1164–S1171. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.010>.
- [160] R. Hsissou, A. El Harfi, Application of pentaglycidyl ether penta-ethoxy phosphorus composites polymers formulated by two additives, trisodium phosphate (TSP) and natural phosphate(NP) and their combination in the behavior of the coating on E24 carbon steel in NaCl 3.5%, *Anal. Bioanal. Electrochem.* 10 (2018) 728–738. <https://doi.org/www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=659884>.
- [161] W. Emori, R.H. Zhang, P.C. Okafor, X.W. Zheng, T. He, K. Wei, X.Z. Lin, C.R. Cheng, Adsorption and corrosion inhibition performance of multi-phytoconstituents from *Dioscorea septemloba* on carbon steel in acidic media: Characterization, experimental and theoretical studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 590 (2020) 124534. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124534>.
- [162] I.S. Cole, D. Marney, The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils, *Corros. Sci.* 56 (2012) 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.001>.
- [163] I.A. Khadija, F. Ouazzani, Y. Kandrirodi, A.M. Azaroual, Z. Rais, M. Filali Baba, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, Effect of some Benzimidazolone compounds on C38 steel corrosion in hydrochloric acid solution, *J. Mater. Environ. Sci.* (2016).
- [164] F.S. de Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, *Corros.*

- Sci. 51 (2009) 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.
- [165] V. V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D’Elia, Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 79 (2014) 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.032>.
- [166] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4011–4018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.020>.
- [167] K.F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 2715–2723. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00318-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00318-9).
- [168] F. Bouhlal, N. Labjar, F. Abdoun, A. Mazkour, M. Serghini-Idrissi, M. El Mahi, E.M. Lotfi, A. Skalli, S. El Hajjaji, Chemical and electrochemical studies of the inhibition performance of hydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in 1M hydrochloric acid, *Egypt. J. Pet.* 29 (2020) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.10.003>.
- [169] A.R. Sayed, M.M. Saleh, M.A. Al-Omair, H.M. Abd Al-Lateef, Efficient route synthesis of new polythiazoles and their inhibition characteristics of mild-steel corrosion in acidic chloride medium, *J. Mol. Struct.* 1184 (2019) 452–461. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.061>.
- [170] M. Mobin, R. Aslam, J. Aslam, Synergistic effect of cationic gemini surfactants and butanol on the corrosion inhibition performance of mild steel in acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 623–633. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.032>.
- [171] X. Zhou, H. Yang, F. Wang, Investigation on the inhibition behavior of a pentaerythritol glycoside for carbon steel in 3.5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution, *Corros. Sci.* 54 (2012) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.018>.
- [172] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2959–2968. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.018>.
- [173] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution

- by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.036>.
- [174] K. Benchekroun, F. Dalard, J.J. Rameau, A. El Ghazali, Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance, *New J. Chem.* 26 (2002) 946–952. <https://doi.org/10.1039/b110771m>.
- [175] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus sp.* inoculated artificial seawater, *Corros. Sci.* 69 (2013) 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.017>.
- [176] S. Deng, X. Li, X. Xie, Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276–289. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.041>.
- [177] L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Adsorption and corrosion inhibition properties of: N -{ n -[1-R-5-(quinoxalin-6-yl)-4,5-dihydropyrazol-3-yl]phenyl}methanesulfonamides on mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 6 (2016) 86782–86797. <https://doi.org/10.1039/c6ra11373g>.
- [178] S. Bilgiç, N. Çaliskan, Effect of N-(1-toluidine) salicylaldimine on the corrosion of austenitic chromium-nickel steel, *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 107–114. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00308-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00308-6).
- [179] 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.
- [180] J. Flis, T. Zakroczymski, Impedance Study of Reinforcing Steel in Simulated Pore Solution with Tannin, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2458–2464. <https://doi.org/10.1149/1.1837031>.
- [181] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenosporanylidene) succinic anhydride, *Corrosion.* 47 (1991) 677–686. <https://doi.org/10.5006/1.3585307>.
- [182] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature

- effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).
- [183] G.K. Gomma, Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe<sup>2+</sup> ion, *Mater. Chem. Phys.* 52 (1998) 200–206. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)02046-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)02046-4).
- [184] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, Poly(4-vinylpyridine-poly(3-oxide-ethylene) tosylate) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80°C, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2421–2430. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.020>.
- [185] H.H. Hassan, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives. Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1722–1730. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.021>.
- [186] M.H. Wahdan, A.A. Hermas, M.S. Morad, Corrosion inhibition of carbon-steels by propargyltriphenylphosphonium bromide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 111–118. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00526-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00526-0).
- [187] S.T. Arab, E.A. Noor, Inhibition of acid corrosion of steel by some S-alkylisothiuronium iodides, *Corrosion.* 49 (1993) 122–129. <https://doi.org/10.5006/1.3299206>.
- [188] Z. Jiang, J. Wang, Q. Hu, S. Huang, The influence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) on the corrosion of titanium in 10 N sulfuric acid solution, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1245–1252. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00029-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00029-J).
- [189] S.S. Abd El-Rehim, S.A.M. Refaey, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using 2-amino thiophenol and 2-cyanomethyl benzothiazole, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 429–435. <https://doi.org/10.1023/A:1017592322277>.
- [190] H.L. Wang, H.B. Fan, J.S. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 655–661. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00123-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00123-2).
- [191] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1901–1905. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.051>.
- [192] L.M. Vračar, D.M. Draži, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic

- molecules on iron electrode in sulfuric acid, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1669–1680. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00166-4).
- [193] A.O. Yüce, G. Kardaş, Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1M HCl, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.013>.
- [194] G.N. Mu, X. Li, F. Li, Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.041>.
- [195] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.002>.
- [196] A.K. Singh, S. Thakur, B. Pani, B. Chugh, H. Lgaz, I.M. Chung, P. Chaubey, A.K. Pandey, J. Singh, Solvent-free microwave assisted synthesis and corrosion inhibition study of a series of hydrazones derived from thiophene derivatives: Experimental, surface and theoretical study, *J. Mol. Liq.* 283 (2019) 788–803. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.126>.
- [197] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1 M HCl solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 71 (2017) 388–404. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.026>.
- [198] M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, Inhibition effect of alkaloids extract from *Annona squamosa* plant on the corrosion of C38 steel in normal hydrochloric acid medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1698–1712.
- [199] M. Damej1\*, H. Benassaoui1, D. Chebabe1, M. Benmessaoud2, N.H. and A.S. A. Dermaj1, Inhibition effect of 1,2,4-triazole-5-thione derivative on the Corrosion of Brass in 3% NaCl solution M., *Indian J. Chem. Technol.* 17 (2010) 176–180.
- [200] L. Afia, M. Larouj, H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, S. Samhan, M. Zougagh, *Pharma Indian Chem.*, 8 (2016) 22-35.
- [201] D. Wang, D. Yang, D. Zhang, K. Li, L. Gao, T. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, 357 (2015) 2176–, 2183.

- [202] A. Ehsani, M.G. Mahjani, R. Moshrefi, H. Mostaanzadeh, J.S. Shayeh, *RSC Adv.* 4 (2014) 20031-20037
- [203] N.O. Eddy, B.I. Ita, *J. Mol. Model.*, 17 (2011) 359–376.
- [204] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, *Materials Chemistry and Physics.*, 113 (2009) 150-158
- [205] H.F. Finley, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 259.
- [206] I. Danaee, M. Gholami, M. RashvandAvei, M.H. Maddahy, *J. Ind. Eng. Chem.*, 26 (2015)) 81-94.
- [207] S.K. Saha, P. Banerjee, *RSC Adv.*, 5 (2015) 71120-71130.
- [208] F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 2271-2289.
- [209] S.H. Rosline Sebastian Sr., M.I. Attia, M.S. Almutairi, A.A. El-Emam, C.Y. Panicker, C. Van Alsenoy, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 132 (2014) 295-304.
- [210] C.Y. Panicker, H.T. Varghese, P.S. Manjula, B.K. Sarojini, B. Narayana, J.A. War, S.K. Srivastava, C. Van Alsenoy, A.A. Al-Saadi, *Spectrochim. Acta., A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 151 (2015) 198-207.
- [211] S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, F. Kandemirli, B. Tüzün, İ. Uğurlu, L.H. Madkour, M. Saraçoğlu, *J. Mol. Liq.*, 219 (2016) 497-504.
- [212] A. Dutta, S.K. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, *Corros. Sci.*, 98 (2015) 541-550.

## Résumé

La nature agressive du milieu acide conduit à la corrosion des métaux. Par conséquent, il est devenu nécessaire de trouver une solution appropriée à ce problème. L'intérêt pour les polymères est principalement dû à leur disponibilité, leur rentabilité et leur respect de l'environnement, en plus de leur stabilité inhérente et de leurs centres d'adsorption multiples. Le pouvoir inhibiteur de ces polymères est structurellement lié aux cycles hétéroatomes (oxygène et azote) qui sont les principaux centres actifs d'absorption.

Les objectifs de thèse portaient sur l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 par des composés époxy polymériques pentaglycidyl éther pentaphénoxy de phosphore (PGEPPP), DiGlycidyl Ether Benzene (DGEB) et DiGlycidyl Ether Ethylène (DGEE) dans un milieu 1M d'acide chlorhydrique (HCl). Pour ce faire, un couplage des méthodes gravimétriques et électrochimiques est classiquement prévu. Ainsi, les résultats expérimentaux ont été complétés par une étude théorique telle que la méthode DFT et la simulation Monte Carlo.

L'étude gravimétrique a montré que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité augmente avec la concentration en inhibiteur des composés étudiés. La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'ajout de l'inhibiteur, entraîne une diminution des densités de courant dans les deux branches cathodique et anodique avec un léger déplacement du potentiel de corrosion de part et d'autre. La méthode électrochimique transitoire atteste de résistances de transfert de charge plus élevées accompagnées de valeurs de plus en plus faibles des capacités de double couche à mesure que la concentration des inhibiteurs étudiés augmente. L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de corrosion a permis de comprendre le mode d'action de l'inhibiteur.

Mots clés : Expies polymères, DFT, électrochimique, inhibition, acier C38, simulatio

## Abstract

The aggressive nature of the acidic environment leads to corrosion of metals. Therefore, it became necessary to find a suitable solution to this problem. Interest in polymers is mainly due to their availability, cost-effectiveness and environmental friendliness, in addition to their inherent stability and multiple adsorption centers. The inhibitory power of these polymers is structurally linked to heteroatom rings (oxygen and nitrogen) which are the main active centers of absorption.

The thesis objectives focused on the inhibition of corrosion of a C38 steel by polymeric epoxy compounds pentaglycidyl ether pentaphenoxy phosphorus (PGEPPP), DiGlycidyl Ether Benzene (DGEB) and DiGlycidyl Ether Ethylene (DGEE) in a 1M medium of hydrochloric acid (HCl). To do this, a coupling of gravimetric and electrochemical methods is conventionally provided. Thus, the experimental results were supplemented by a theoretical study such as the DFT method and the Monte Carlo simulation.

The gravimetric study showed that the corrosion rate decreases while the efficiency increases with the inhibitor concentration of the compounds studied. The stationary electrochemical method reveals that the addition of the inhibitor leads to a decrease in the current densities in the two cathode and anode branches with a slight displacement of the corrosion potential on either side. The transient electrochemical method attests to higher charge transfer resistances accompanied by lower and lower values of the double layer capacities as the concentration of the inhibitors studied increases. The study of the influence of temperature on the corrosion kinetics made it possible to understand the mode of action of the inhibitor.

Keywords: Polymer epoxies, DFT, electrochemical, inhibition, C38 steel, simulation.