

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**

*Filière :* **Chimie**

*Spécialité :* **Chimie de l'Environnement**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Inhibition de la Corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 en milieu  
acide HCl 1M :Etude expérimentale et théorique.**

*Présenté par :*

**Yamani Lynda**

*Soutenu, le 26 / 06/ 2024, devant le Jury composé de :*

<b>Mr. BOUDINAR Salem</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Président</b>
<b>Mme BENMOUHOU B Chabha</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mr. DJAMA Mustapha</b>	<b>MRA</b>	<b>CRTI</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mr. IDIR Brahim</b>	<b>MRA</b>	<b>CRTI</b>	<b>Encadrant</b>
<b>Mme BENFEDDA Baya</b>	<b>Pr</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-encadrante</b>

**Session 2023 / 2024**



## *Remerciements*

Je tiens à remercier le Bon Dieu qui m'a donné la foi et la sagesse afin de réussir et de choisir le bon chemin.

Ce travail a été réalisé au sein du centre de recherche en technologies industrielles CRTI, sous la direction de Monsieur B. IDIR, à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie au CRTI, sans lui ce travail n'aurait pas vu le jour. Je souhaite donc le remercier pour ce sujet passionnant, pour son aide, ses conseils, ses encouragements, sa disponibilité, la patience qu'il m'a accordé tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que toutes les connaissances qu'il m'a communiquées et surtout m'avoir permis de préparer mon mémoire dans des meilleures conditions. Je lui souhaite beaucoup de courage et de réussite.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame B.BENFEDDA, professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de diriger ce travail, c'était un honneur pour moi. Je tiens aussi à lui témoigner ma profonde gratitude pour tous ses conseils bienveillants ainsi que pour toutes les connaissances qu'elle m'a transmises dans le domaine de l'électrochimie durant mes années d'étude à l'UMMTO.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur S.BOUDINAR, Maître de Conférence classe A à l'UMMTO d'avoir accepté de présider ce jury.

Tous mes plus vifs remerciements à Monsieur M. DJAMA, M.R.A au CRTI et Mme C.BENMOUHOU, Maître de Conférence classe B à l'UMMTO de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury, afin d'apporter leur avis sur ce travail.

Je veux aussi remercier infiniment toute l'équipe du CRTI pour leur accueil, l'aide qu'ils m'ont attribué, leurs conseils et surtout leur gentillesse.

Je n'oublie pas de remercier la doctorante Mlle ADDADJ Djouher pour son aide, ses conseils précieux, sa disponibilité pour la réalisation de ce travail. Je lui souhaite beaucoup de réussite.

Je remercie infiniment et chaleureusement ma famille qui m'ont soutenu, encourager à la contribution de mon travail. Je ne vous remercierai jamais assez.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans associer toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

*MERCI*



## Dédicaces

*Avec toute mon affection, je tiens à dédier ce travail d'abord à ma petite famille, et à toutes personnes qui m'ont aidées de loin ou de près.*

*Á celle qui m'a élevé et s'est beaucoup sacrifiée afin de me voir réussir, à celle qui me rend heureuse et qui m'a toujours encouragé à aller de l'avant, ma joie, mon bonheur ma moitié ma mère.*

*Á mon père, toi qui as toujours cru en moi le long de mes parcours que ce soit académiques ou professionnels, mon guide et modèle le long de ma vie, toi qui m'a appris la patience et les meilleures valeurs de la vie, que Dieu t'accorde une longue vie pour voir les succès de ta fille.*

*Á ma seule et unique sœur Aldjia, ta gentillesse, ta générosité et ta force sont une source constante d'inspiration pour moi, tu as toujours été là pour me soutenir, m'encourager et me guider, même dans les moments les plus difficiles. Ton amour inconditionnel et ta patience ont fait de toi une sœur extraordinaire, je t'aime énormément.*

*Á mes frères Said et Lounes, votre soutien, vos encouragements et votre amour ont toujours été inestimables pour moi. Merci pour tout ce que vous faites et d'avoir été les frères exceptionnels que vous êtes. Je vous suis éternellement reconnaissante et je vous aime profondément.*

*Á ma belle-sœur Meriem, je souhaite te remercier du fond du cœur pour tout ce que tu fais et pour la personne incroyable que tu es. Ton soutien, ta gentillesse et ton amour ont apporté tellement de bonheur dans ma vie et dans notre famille.*

*Á mon petit neveu Ilyane, mon ange adoré, ta présence remplit notre vie de joie et d'amour, un jour tu deviendras notre fierté.*

*Á mon fiancé Brahim, ton soutien indéfectible tout au long de ce parcours académique. Ta patience, ton encouragement constant et ton amour inconditionnel ont été des piliers essentiels pour moi durant cette période de travail intense. Merci de croire en moi même quand j'avais des doutes, de me motiver quand j'étais découragée et de célébrer chaque petite réussite à mes côtés.*

*Á ma cousine Mellissa, même si tu es plus jeune que moi, tu m'inspires par ta curiosité et ta capacité de voir le bon côté des choses. Nos moments ensemble sont précieux, et je chéris chaque rire, chaque aventure et chaque conversation que nous partageons.*

*Aux membres de ma famille, cousins et cousines.*

*Á toute mes copines, Merci pour votre soutien indéfectible, vos éclats de rire, vos conseils avisés et vos épaules sur lesquelles je peux toujours compter. Vous avez transformé chaque moment ordinaire en un souvenir inoubliable, et chaque difficulté en une leçon partagée. Vous êtes toutes des personnes extraordinaires, et votre amitié est un véritable trésor dans ma vie.*

*Á toute la promotion chimie de l'environnement 2023/2024.*

Lynda



## Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I Etude bibliographique .....	4
I. Introduction .....	4
I.1 Généralités sur la corrosion .....	4
I.1.2 Facteurs influençant la Corrosion.....	5
I.1.3 Types de Corrosion.....	5
I.1.3.1 Corrosion généralisée .....	5
I.1.3.2 Corrosion localisée.....	6
I.2 Généralités sur l'aluminium.....	10
I.2.1 Les alliages de l'aluminium .....	10
I.2.2 Diagramme E-pH de l'aluminium .....	12
I.2.3 Corrosion de l'aluminium .....	13
I.3 Protection contre la Corrosion .....	15
I.3.2 Protection par inhibiteurs de corrosion .....	16
I.3.2.2 Conditions d'utilisations et propriétés .....	17
I.3.2.3 Domaines d'applications .....	17
I.3.2.4 Classification des inhibiteurs .....	18
I.3.2.4.1 Classification selon leur composition chimique.....	18
I.3.2.4.2 Classification selon leur mode d'action .....	19
I.3.2.4.3 Classification selon la nature électrochimique du processus.....	21
I.4 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides.....	22
I.5 Les isothermes d'adsorption .....	22
2) Isotherme de Temkin .....	23
3) Isotherme de Frumkin .....	24
I.6 Synergie.....	25
I.6.1 Définition de synergie.....	25
I.6.2 L'effet des certains composés molécules ions.....	25
I.6.3 Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergi .....	Error! Bookmark not defined.
Chapitre II Dispositifs expérimentaux, milieux et méthodes d'études.....	28
II.1 Introduction .....	28
II.2 Matériaux .....	28
II.3 Milieu d'étude .....	29
II.4 L'inhibiteur utilisé.....	30
II.4.1 Propriétés physico-chimiques de XFL.....	30
II.5.1 Préparation de l'électrode de travail.....	32
II.5.2 Traitement de surface de l'électrode de travail.....	33
II.6 Protocole des mesures électrochimiques .....	33
II.7 Techniques de caractérisation et d'analyse de surface .....	35

II.7.2	Spectroscopie infrarouge.....	36
II.7.3	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
II.8	Étude théorique .....	37
II.8.1	Paramètres théoriques .....	38
II.8.2	Propriété de réactivité locale .....	39
Chapitre III Résultats et discussion .....		40
<b>III.</b>	<b>Étude de l'effet inhibiteur de Xéfuryl (XFL) vis-à-vis de la corrosion del'alliage d'aluminium AA2024 en milieu HCl 1 mol/L .....</b>	<b>40</b>
III.1	Caractérisation électrochimique .....	40
III.1.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	40
III.1.2	Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	43
III.2	ci-dessous.....	43
III.2	Isotherme d'adsorption .....	45
III.3	Étude de l'effet synergique de XFL et KI vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1 mol/L47	
III.3.1	Effet de KI.....	47
III.3.1.1	Caractérisation électrochimique .....	47
III.3.1.1.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	47
III.3.1.1.2	Courbes de polarisation potentiodynamiques .....	49
III.3.2	Effet synergique de KI + XFL.....	51
III.3.2.1	Caractérisation électrochimique .....	51
III.3.2.1.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	51
III.3.2.1.2	Courbes de polarisation potentiodynamique .....	54
III.4	Caractérisation de l'état de surface.....	56
III.4.1	Microscopie optique.....	56
III.4.2	Profilogramme de la surface .....	57
III.4.3	Microscopie électronique à balayage .....	58
Chapitre III .....		59
III.5	Etude théorique de (Xéfuryl) XFL par la méthode DFT.....	60
Chapitre III .....		61

## Liste des figures

Figure I.1 Corrosion uniforme .....	5
Figure I.2 Corrosion galvanique.....	6
<b>Figure I.3</b> Les différentes formes de la corrosion localisée.....	8
Figure I.4 Corrosion par piqure.....	8
Figure I.5 Corrosion caverneuse .....	9
Figure I.6 Corrosion inter granulaire .....	9
Figure I.7 Schéma illustrant la corrosion filiforme .....	10
Figure I.8 Corrosion par érosion .....	10
Figure I.9 Diagramme E-pH du système Al-H <sub>2</sub> O à 25°C .....	14
Figure I.10 Schéma illustrant la propagation d'une piqure.....	16
Figure I.11 Classification des inhibiteurs de corrosion.....	19
Figure I.2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion selon le type d'inhibiteur utilisé .....	23
<b>Figure II.1</b> Micrographie optique de Al2024 après attaque au réactif Keller.....	28
Figure II.2 Spectre DRX de l'alliage d'aluminium 2024 .....	29
<b>Figure II.3</b> Formule chimique développée de la molécule Xéfuryl (XFL).....	30
<b>Figure II.4</b> Potentiostat/Galvanostat avec analyseur de fréquences intégré.....	31
Figure II.5 Image du montage utilisé pour les mesures électrochimiques.....	32
<b>Figure II.6</b> Schéma illustrant la configuration de l'électrode de travail.....	32
<b>Figure II.7</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	34
<b>Figure II.8</b> Diagramme d'impédance décentré sous l'axe des réels.....	35
Figure II.9 Microscope optique utilisé .....	36
<b>Figure II.10</b> Spectromètre FTIR-ATR de marque Agilent 630, utilisé dans cette étude.....	37
<b>Figure II.11</b> Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé et la réactivité des molécules .....	37
<b>Figure III.1</b> Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution HCl 1M à 298 K, sans et avec différentes concentrations de XFL.....	40
<b>Figure III.2</b> Evolution de l'amplitude et l'angle de phase du diagramme de Bode de l'AA2024 dans une solution HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations de XFL à.....	44
<b>Figure III.3</b> Effet de la concentration de XFL sur les courbes de ..... polarisation potentiodynamique de l'AA2024 dans HCl 1 mol /L à 298 K.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Figure III.4</b> Isotherme d'adsorption de Freundlich de XFL sur l'aluminium dans HCl 1 mol /L, T = 298 K.....	49
<b>Figure III.5</b> Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution de HCl 1 mol/L à 298 K, sans et avec KI à différentes concentrations .....	51
<b>Figure III.6</b> Effet de la concentration de KI sur les courbes de polarisation potentiodynamique	

de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L à 298 K.....	52
<b>Figure III.7</b> Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution HCl 1 mol/L + 0.7 mM de KI à 298 K, sans et avec différentes concentrations de XFL .....	54
<b>Figure III.8</b> Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution HCl 1 mol/L + 1.3 mM de KI à 298 K, sans et avec XFL à différentes concentrations .....	55
<b>Figure III.9</b> Evolution de l'amplitude et l'angle de phase du diagramme de Bode de l'aluminium 2024 dans une solution HCl 1 mol/L + KI (0.7 mM et 1.3 mM) sans et avec différentes concentrations de XFL .....	56
<b>Figure III.10</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium 2024 dans HCl 1 mol/L + KI (0.7 mM et 1.3 mM) sans et avec XFL à différentes concentrations .....	57
<b>Figure III.11</b> Micrographies optiques de la surface de l'aluminium après 3h d'immersion dans a) HCl 1 mol/L, b) HCl 1 mol/L + 1.3 mM KI + 1,2 mM XFL .....	60
<b>Figure III.12</b> Profilogramme de AA2024 dans : HCl 1 mol/L en absence et en présence du mélange (XFL+ KI).....	60
<b>Figure III.13</b> Images MEB de l'alliage AA2024 immergé dans une solution de HCl 1M en absence et présence de XFL et KI (a) HCl 1 mol/L, (b) HCl 1 mol/L + 1.3 mM KI + 1,2 mM XFL, durée d'immersion = 3h.....	61
<b>Figure III.14</b> Spectres FTIR du XFL et du film formé sur la surface l'AA2024 après 3 heures d'immersion dans HCl 1 mol/L contenant 1.2 mM XFL et 1.3 mM KI .....	62
<b>Figure III.15</b> Structure chimique optimisée de la molécule XFL sous sa forme neutre, soulignant le lieu de protonation .....	63
<b>Figure III.16</b> Structure chimique optimisée, HOMO, LUMO et MEP de la molécule XFL .....	64

## Liste des Tableaux

Tableau I.1 Classement en séries des alliages de l'Aluminium .....	11
Tableau I.2 Comparaison adsorption physique – adsorption chimique .....	20
Tableau II.1 Composition massique de l'alliage d'aluminium 2024.....	28
Tableau II.2 Propriétés physico-chimiques de XFL.....	30
Tableau III.1 Paramètres d'impédance de l'AA2024 dans HCl 1mo/L, en absence et en présence de XFL à différentes concentrations, T = 298 K.....	42
Tableau III.2 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'AA2024 dans HCl 1 mol .....	45
Tableau III.3 Valeurs des données thermodynamiques déduites des isothermes de.....	47
Tableau III.4 Paramètres d'impédance de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L, sans et avec différentes concentrations de KI à 298 K.....	48
Tableau III.5 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L .sanet avec différentes concentrations du KI à 298 K.....	49
Tableau III.6 Paramètres d'impédance de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L + KI (0.7Mm et 1.3 mM) sans et avec différentes concentrations de XFL à 298 K.....	53
Tableau III.7 Paramètres électrochimiques de la corrosion de AA2024 dans HCl 1 mol/L .....	55
Tableau III.8 Paramètre de synergie .....	56
Tableau III.9 Paramètres quantique du cation Xefuryl.....	62

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

$C_{inh}$	Concentration de l'inhibiteur
<b>XFL</b>	<b>Xéfuryl</b>
<b>KI</b>	<b>Iodure de potassium</b>
$S_{\theta}$	Paramètre de synergie
<b>ECS</b>	<b>Electrode au calomel saturé</b>
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion
$I_{corr}$	Courant de corrosion
<b>OCP</b>	<b>Open Circuit Potential (Potentiel a circuit ouvert)</b>
<b>EIS</b> (anglais)	<b>SIE = Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>
$ba$	Pente de Tafel anodique
$bc$	Pente de Tafel cathodique
$F$	Fréquence
$R_s$	Resistance de la solution
$R_{tc}$	Resistance de transfert de charge
$\theta$	Taux de recouvrement de la surface
$K_{ads}$	Constante d'adsorption
<b>FTIR</b>	<b>Fourrier Transformer Infrared Red</b>
<b>DFT</b>	<b>Density Functional Theory</b>
<b>B3LYP</b>	<b>Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr</b>
<b>DL50</b>	<b>Dose Létale (50%)</b>
$M$	Moment dipolaire
$\Delta E$	Gap énergétique
$N$	Fraction d'électrons transférés
<b>EI%</b>	<b>Pourcentage d'efficacité d'inhibition</b>
$\Delta G_{A,s}^0$	Energie libre d'adsorption
$T$	Température
$t$	Temps
<b>HOMO</b>	<b>Highest Occupied Molecular Orbital</b>
<b>LUMO</b>	<b>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</b>

# *Introduction générale*

L'alliage d'aluminium 2024 est largement utilisé dans les industries aérospatiale, automobile, maritime et chimique en raison de sa combinaison exceptionnelle de résistance et de légèreté, ainsi que de son coût compétitif [1–2]. En plus, une fine couche naturelle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alumine) se forme à la surface de l'aluminium, offrant une protection contre la corrosion [3]. Cependant, cette couche d'oxyde peut contenir des imperfections telles que des défauts ou des pores, ce qui la rend vulnérable à l'attaque par des ions corrosifs comme  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  [3-4]. Ces ions peuvent facilement traverser la couche d'oxyde et entraîner la corrosion de l'alliage d'aluminium. Par conséquent, il est souvent nécessaire d'appliquer des revêtements protecteurs pour améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans des environnements où ces ions corrosifs sont présents.

Cependant, l'alliage d'aluminium 2024 est très sensible à la corrosion localisée dans des environnements agressifs en raison de sa composition qui comprend des quantités importantes de cuivre et de magnésium. La microstructure de cet alliage est assez complexe, constituée de plusieurs phases distinctes [4]. Malgré ses propriétés mécaniques avantageuses, l'alliage d'aluminium est intrinsèquement vulnérable à la corrosion et nécessite généralement des traitements de surface pour des applications pratiques.

Un contributeur à son comportement à la corrosion est la présence de particules de seconde phase telles que la phase  $(\text{Al}_2\text{Cu})$  et la phase  $(\text{Al}_2\text{CuMg})$ . Ces particules, riches en cuivre, jouent un rôle crucial dans la formation de microcellules galvaniques à la surface de l'alliage. Dans ces microcellules, la matrice d'aluminium fait office de site anodique tandis que les particules intermétalliques riches en cuivre servent de sites cathodiques [5]. Bien que l'alliage d'aluminium offre une excellente résistance mécanique, sa susceptibilité à la corrosion en présence d'ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) reste une préoccupation importante dans diverses applications. Relever ce défi de corrosion est important pour améliorer la fiabilité et la longévité des composants fabriqués à partir de l'alliage d'aluminium 2024 dans des environnements agressifs.

En termes de protection anti corrosion, plusieurs méthodes efficaces ont été mises à profit incluant principalement la protection cathodique par courant imposé ou par anode sacrificielle, l'application d'un revêtement ou encore la protection par inhibition.

Sur le plan pratique, la protection par inhibition demeure la voie la plus appliquée dans le secteur industriel. En effet, les inhibiteurs sont particulièrement populaires et rentables.

Ils fonctionnent en formant une couche protectrice sur la surface métallique, la protégeant des environnements corrosifs. Historiquement, les inhibiteurs à base de chromates ont été largement utilisés en raison de leur efficacité. Cependant, les chromates hexavalents, qui sont hautement toxiques, présentent des risques importants pour l'environnement et la santé [6]. En conséquence, il existe une forte exigence pour remplacer ces inhibiteurs toxiques par des alternatives plus respectueuses de l'environnement.

Le développement et l'adoption d'inhibiteurs non chromates constituent des étapes cruciales vers la réduction de l'impact environnemental tout en maintenant une protection efficace contre la corrosion. Ces inhibiteurs alternatifs doivent démontrer des performances comparables ou supérieures en matière de résistance à la corrosion tout en respectant des normes strictes en matière d'environnement et de sécurité. Ce changement s'aligne sur les efforts mondiaux visant à promouvoir des pratiques durables dans les applications industrielles, garantissant une gestion environnementale à long terme parallèlement au progrès technologique.

La revue de la littérature a exploré diverses substances organiques et inorganiques comme inhibiteurs de corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans des électrolytes chlorure.

Le présent travail s'insère dans ce contexte d'idées. Plus précisément, on s'intéressera à l'exploration approfondie d'un médicament xéfuryl de son principe actif (nifuroxazide) comme inhibiteur de corrosion non toxique, pour l'aluminium 2024 dans HCl 1M et l'effet synergétique avec les ions iodures, en utilisant différentes techniques électrochimiques. La morphologie de la couche inhibitrice formée sur la surface de l'alliage d'aluminium est analysée à l'aide de diverses techniques de caractérisation de surface. Enfin, une corrélation entre la structure moléculaire de la molécule inhibitrice et l'activité inhibitrice a été mise en évidence par la méthode DFT.

Notre choix est porté sur ce médicament en raison de sa non-toxicité, de son coût relativement bas et de sa structure électronique très riche en sites actifs, qui peut induire une grande adsorption sur la surface métallique.

Le présent mémoire s'articule autour de trois chapitres, organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre englobe une étude bibliographique en lien avec la thématique de recherche entreprise dans le cadre de ce mémoire. En premier lieu, il s'agit de présenter quelques généralités sur la corrosion et ses différentes formes, qui seront suivies par l'état de connaissances sur l'aluminium et ses alliages. En deuxième lieu, il sera question de rappeler quelques aspects thermodynamiques sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages.

Enfin, on s'intéressera aux moyens de lutte contre la corrosion les plus répandus tout en s'appuyant sur la protection par inhibition. On achèvera ce chapitre par une mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des matériaux, des électrolytes et des méthodes expérimentales utilisées pour accomplir ce travail.

Quant au troisième et dernier chapitre, il sera dédié à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Ce manuscrit sera parachevé par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats.

## Références bibliographiques

- [1] Y. Liu, X. L. Li, J. F. Jin, J. A. Liu, Y. Y. Yan, Z. W. Han and L. Q. Ren , Anti-icing property of bioinspired micro-structure superhydrophobic surfaces and heat transfer model, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **400**, 498 —505.
- [2] A. K. Rouniyar and P. Shandilya , Fabrication and experimental investigation of magnetic field assisted powder mixed electrical discharge machining on machining of aluminum 6061 alloy, *Proc. Inst. Mech. Eng. B J. Eng. Manuf.*, 2019, **233** , 2283 —2291.
- [3] M. Emadi , H. Beheshti , M. Heidari-Rarani and F. H. Aboutalebi , Experimental study of collapse mode and crashworthiness response of tempered and annealed aluminum tubes under axial compression, *J. Mech. Sci. Technol.*, 2019, **33** , 2067 —2074.
- [4] Q. X. Kang , Y. Wang and X. Y. Zhang , Experimental and theoretical investigation on calcium oxide and L-aspartic as an effective hybrid inhibitor for aluminum-air batteries, *J. Alloys Compd.*, 2019, **774** , 1069 —1080.
- [5] M. A. Deyab Effect of nonionic surfactant as an electrolyte additive on the performance of aluminum-air battery, *J. Power Sources*, 2019, **412**, 520 —526 .
- [6] S. Q. Guo , J. J. Leavitt , X. Q. Zhou , Y. Xie , S. Tietze , Y. K. Zhu , A. Lawver , E. Lahti and J. S. Zhang , Effects of flow, Si inhibition, and concurrent corrosion of dissimilar metals on the corrosion of aluminium in the environment following a loss-of-coolant accident, *Corros. Sci.*, 2017, **128**, 100 —109.

# *Chapitre I*

*Etude bibliographique*

## I. Introduction

Le présent chapitre englobe une étude bibliographique en lien avec le thème de recherche entrepris dans le cadre de ce travail de master. Il s'articule autour de deux parties. Dans la première partie, on donnera tout d'abord, un état de connaissances sur la corrosion et ses différentes formes, qui sera suivi par quelques généralités sur l'aluminium et ses alliages. Nous présenterons enfin quelques aspects thermodynamiques sur la corrosion de l'aluminium. Quant à la deuxième partie, elle sera dédiée aux principales méthodes de lutte contre la corrosion tout en s'appuyant sur la protection par inhibition. Aussi, une mise au point générale sur les inhibiteurs de corrosion sera présentée. Quelques aspects théoriques sur les isothermes d'adsorption seront également élucidés.

### I.1 Généralités sur la corrosion

#### I.1.1 Définition de la corrosion

La corrosion est un processus naturel qui altère les métaux et leurs alliages lorsqu'ils interagissent avec différents éléments de leur environnement, qu'ils soient chimiques, biochimiques ou électrochimiques.

Les conditions environnementales telles que l'humidité, l'oxygène, certains milieux organiques et inorganiques, ainsi que les hautes températures et pressions, contribuent à ce phénomène. Pendant la corrosion, les métaux subissent des réactions chimiques qui les transforment en composés plus stables, comme des oxydes, des hydroxydes, des sels ou des carbonates. Ces changements peuvent causer divers dommages esthétiques, fonctionnels ou même structuraux, ce qui peut avoir des conséquences graves, notamment dans les secteurs industriels et au niveau des infrastructures [1,2].

Le phénomène de corrosion peut se manifester sous diverses formes (uniforme, localisée, etc.), qui peuvent s'initier via différents processus, notamment, chimique, électrochimique et biochimique dont chacun caractérise un type de corrosion. Il est à noter que chaque type de corrosion peut entraîner des effets spécifiques, allant de simples altérations visuelles à une diminution de la résistance mécanique, voire à des problèmes d'intégrité structurelle. Il est essentiel de comprendre les causes et les processus de chaque forme de corrosion pour mettre en œuvre des mesures de prévention et de traitement appropriées.

### I.1.2 Facteurs influençant la Corrosion

De façon générale, la corrosion d'un matériau peut être influencée par différents facteurs, notamment :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les phénomènes mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...).
- Les paramètres physiques (température, convection,...)

### I.1.3 Types de Corrosion

Les principaux types de corrosion sont classés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. Une description succincte des différentes formes de corrosion est présentée dans les paragraphes suivants.

#### I.1.3.1 Corrosion généralisée

Ce type de corrosion est le plus répandu, il concerne toute la surface de l'objet exposé à l'environnement corrosif. Il peut être uniforme ou galvanique [2].

- **Corrosion uniforme**

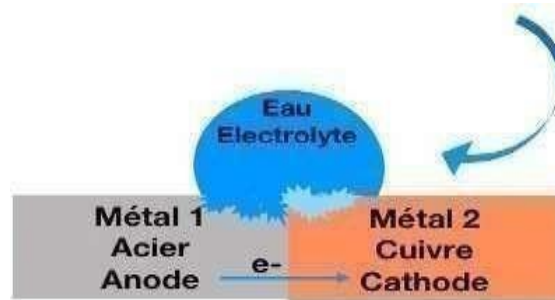
La corrosion uniforme se produit lorsque le métal se détériore de manière uniforme sur l'ensemble de sa surface, entraînant ainsi une diminution uniforme de son épaisseur. Dans ce cas, la surface entière du métal sert à l'oxydation et la réduction sans distinction des sites anodiques et cathodiques. Les métaux qui ne montrent pas de forte tendance à se protéger naturellement dans leur environnement, sont particulièrement exposés à ce type de corrosion. C'est le cas, par exemple, de l'attaque d'un métal par un acide comme le fer dans de l'acide chlorhydrique. La **figure I.1** illustre ce type de corrosion.



**Figure I.1** Corrosion uniforme

- **Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique se produit lorsque deux métaux différents sont mis en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif donné (**Fig.I.2**). Au cours de ce processus, la corrosion s'établit sur le métal le moins noble et s'arrête sur le métal le plus noble. Dans ce cas, on distingue clairement les sites anodiques et cathodiques. Cette forme de corrosion peut être également observée dans le cas d'un objet présentant une hétérogénéité à sa surface où on fait apparaître deux zones de potentiels différents.

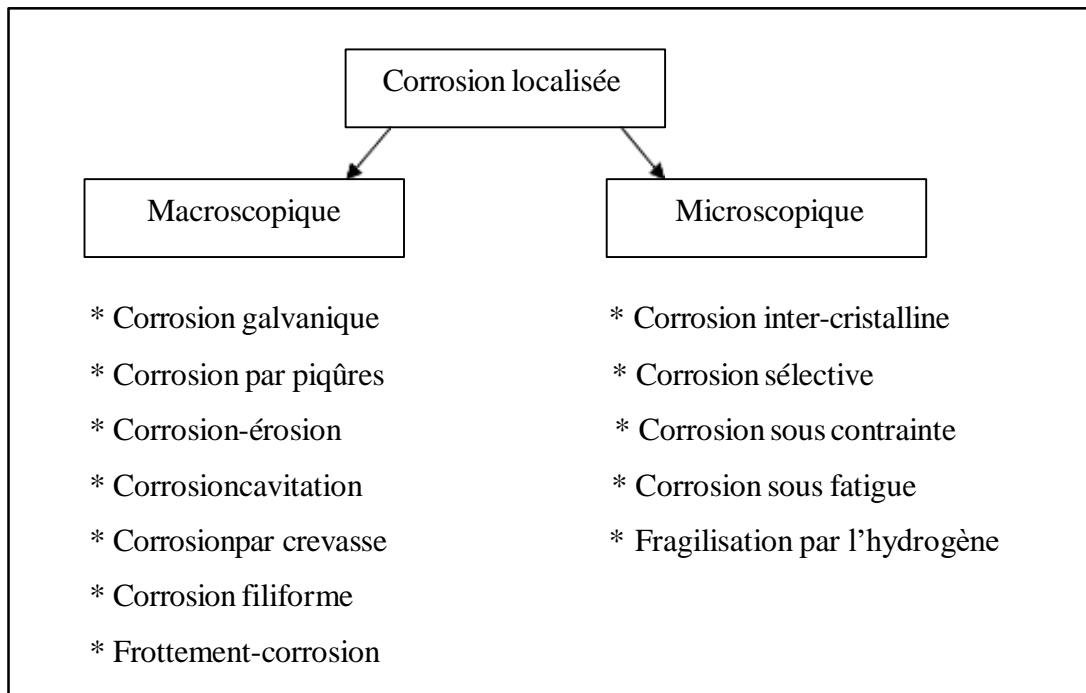


**Figure I.2** Corrosion galvanique

### I.1.3.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée provient invariablement d'une corrosion uniforme, résultant d'un couplage galvanique entre des zones hétérogènes, lesquelles peuvent être présentes initialement dans le métal ou dans le milieu corrosif. Ce type de corrosion ne peut être évalué par une perte de poids ou une diminution de l'épaisseur. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des observations métallographiques et des mesures électrochimiques [3].

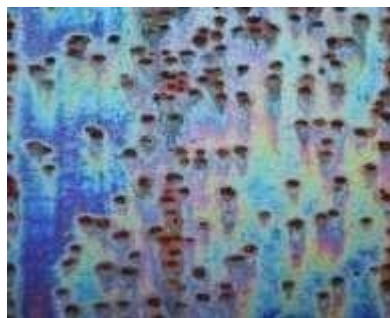
Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser sur (**la figure I.3**) suivante.



**Figure I.3** Les différentes formes de la corrosion localisée

- **Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est fréquente sur les surfaces métalliques en acier et en aluminium mises en contact des environnements assez neutres ( $\text{pH} \sim 7$ ) contenant le plus souvent des ions chlorures ou sulfates. Cette forme de corrosion se manifeste par l'apparition de petits trous étroits de forme irrégulière à la surface du métal (**Fig.I.4**). Elle s'initie lorsque les anions agressifs tels que les halogénures et les sulfates sont adsorbés, traversant ainsi la couche protectrice d'oxyde pour atteindre l'interface métal /oxyde [2].



**Figure I.4** Corrosion par piqure

- **Corrosion caverneuse**

La corrosion par crevasses se produit dans des endroits confinés où il y a peu d'oxygène. Elle concerne généralement la formation d'une pile d'aération au niveau d'une rayure ou d'une fissure sur une pièce métallique (en acier par exemple), immergée dans un milieu aqueux aéré. Dans ce cas, le fond de la rayure se corrode en formant une cavité qui se propage dans le temps. Parallèlement, des oxydes de fer se forment à la surface, cela peut masquer l'existence d'une cavité profonde dans la pièce (**Fig.I.5**). Une variante de ce type de corrosion, connue sous le nom de corrosion filiforme, affecte particulièrement l'acier et l'aluminium qui sont protégés par un revêtement métallique ou de phosphate, comme dans le cas des boîtiers exposés à l'air [3].



**Figure I.5** Corrosion caverneuse

- **Corrosion intergranulaire**

La corrosion intergranulaire apparaît spécifiquement aux joints des grains d'un matériau métallique. Elle découle des réactions électrochimiques qui se produisent le long des frontières des grains, où la composition chimique peut différer de celle du reste du matériau. **La figure I.6** schématise cette forme de corrosion [4].



**Figure I.6** Corrosion inter granulaire

- **Corrosion filiforme**

La corrosion filiforme (**Fig.I.7**) se traduit par une dégradation qui apparaît sur des surfaces couvertes de peinture ou d'autres revêtements organiques, habituellement dans des milieux humides. Ce phénomène se produit lorsque le revêtement est altéré, permettant ainsi à l'humidité de pénétrer et d'amorcer le processus de corrosion [5].



**Figure I.7** Schéma illustrant la corrosion filiforme

- **Corrosion par érosion**

Ce genre de corrosion concerne les installations soumises à des fluides en mouvement, qui peuvent être de nature différente (gaz, liquide, mélange liquide-particules solides, boues...). Il s'initie lorsque des particules en mouvement, qui sont plus dures que le matériau de base, endommagent la surface métallique (**Fig.I.8**). Cette interaction peut altérer la couche protectrice du métal, ce qui accélère d'avantage le processus de corrosion [6].



**Figure I.8** Corrosion par érosion

## I.2 Généralités sur l'aluminium

L'aluminium est l'élément le plus répandu dans la nature avec une présence de 8% dans l'écorce terrestre, extrait principalement du minerai de bauxite. Il se présente sous forme d'un métal blanc argenté, ayant une masse volumique de  $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$  et une masse molaire de  $26,27 \text{ g/mol}$ . Sa température de fusion est de  $660^\circ\text{C}$ . Il est connu pour ses bonnes conceptions thermique et électrique. Il possède également une bonne résistance à la corrosion et cela grâce à une fine couche d'oxyde amorphe qui se forme sur sa surface. L'aluminium, de nature trivalente, est amphotère. Lorsqu'il est exposé à l'air, il se couvre instantanément d'une mince couche transparente d'alumine uniforme, adhérente, auto-cicatrisante, qui protège le métal d'une oxydation ultérieure. En revanche, dans des milieux suffisamment acides et alcalins, la couche d'alumine est fortement attaquée, ce qui engendre une diminution considérable de sa résistance à la corrosion, cela signifie que l'aluminium est moins protégé dans de tels milieux.

Du point de vue pratique, l'utilisation de l'aluminium pur est limitée à quelques applications spécifiques. En revanche, ses alliages trouvent une large utilisation dans de nombreux secteurs industriels et dans la vie quotidienne, principalement dans le domaine de la construction aéronautique, automobile, ferroviaire et navale, ainsi que du bâtiment (pour les façades, toitures et baies). On les retrouve également dans l'industrie électrique pour les câbles et les appareillages, ainsi que dans l'emballage et la décoration .....etc [7].

### I.2.1 Les alliages de l'aluminium

L'aluminium peut être fabriqué pur ou sous forme d'alliages. Il est bien connu que l'aluminium pur possède une résistance à la corrosion relativement élevée, sauf dans les environnements à pH élevé et faible, ainsi il requière moins de protection comparativement aux autres métaux.

Les alliages d'aluminium, appelés alliages légers, ont été développés pour augmenter la résistance du métal de base. La différence entre les alliages est essentiellement liée à l'élément d'addition principal. L'addition des éléments secondaires va également influencer sur les caractéristiques physico-chimiques. Cependant, les éléments d'alliage utilisés pour renforcer la matrice d'alumine en formant des secondes phases dans la microstructure ont souvent des potentiels électrochimiques significativement différents par rapport à la matrice. Cela peut conduire à un couplage micro-galvanique, ce qui signifie qu'ils peuvent servir d'anodes locales ou de cathodes locales en présence d'un électrolyte [8].

Dans certains cas, les alliages d'aluminium peuvent inclure des éléments sans qu'ils aient été ajoutés volontairement ; il s'agit des impuretés dont les plus importantes sont le fer et le silicium. Par conséquent, un contrôle judicieux de la teneur pour certaines utilisations est indispensable.

Par ailleurs, les alliages d'aluminium sont classés suivant les normes de l'Association d'Aluminium des Etats-Unis. Ces normes attribuent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries. Le **tableau I.1** récapitule les huit principales séries d'alliage d'aluminium ainsi que leur domaine d'application.

**Tableau I.1 Classement en séries des alliages de l'Aluminium**

Série	Aluminium ou alliage	Domaine d'application
1000	Aluminium pur (Al supérieure à 99,00%)	Applications électriques et fabrication des dispositifs de transfert de chaleur.
2000	Alliages aluminium-cuivre	Fabrication d'avions et de réservoirs cryogéniques, utilisés principalement dans le domaine militaire.
3000	Alliages aluminium-manganèse	Fabrication de canettes de boissons gazeuses.
4000	Alliages aluminium-silicium	Production des fils de soudage.
5000	Alliages aluminium-magnésium	Conception de citernes routières et des plates-formes de forage. Application en électronique- domaine de transport- industries mécaniques.
6000	Alliages aluminium-magnésium-silicium	Conception de caravanes et de boîtes de camion, Applications maritimes et architecturales.
7000	Alliages aluminium-zinc	Fabrication des avions et pare-chocs automobile.
8000	Alliages aluminium-étain	Conception des emballages pour les produits pharmaceutiques et cosmétiques

Parmi ces huit classes, une autre distinction peut être faite entre les alliages non trempant et les alliages trempant. En effet, les alliages non trempant correspondent aux séries 1000, 3000 et 5000 (alliages sans durcissement structural) tandis que les alliages trempant à durcissement structural correspondent aux séries 2000, 6000 et 7000.

Les alliages les plus couramment utilisés pour les applications aérospatiales appartiennent à la série 2xxx, contenant le cuivre comme élément principal d'alliage, et à la série 7xxx avec le zinc, le magnésium et le cuivre comme principaux éléments d'alliage.

Ces deux séries appartiennent aux familles d'alliages d'aluminium présentant les meilleures propriétés mécaniques, ainsi une grande sensibilité à la corrosion [8].

## I.2.2 Diagramme E-pH de l'aluminium

De façon générale, un diagramme E-pH, appelé diagramme de Pourbaix, est un outil graphique très informatif sur les domaines d'existence ou de prédominance des différentes formes d'un élément chimique en fonction de deux variables : le pH et le potentiel.

D'un point de vue thermodynamique, l'aluminium fait partie des métaux très oxydables (réducteurs) avec un potentiel standard de  $-1,66$  V/ESH. De ce fait, il est fortement oxydé par les oxydants tels que l'oxygène, les protons  $H^+$  et les molécules d'eau. Le diagramme E-pH de l'aluminium illustré sur la **Figure I.9** fait apparaître les différentes espèces chimiques de l'aluminium en solution et leur comportement oxydo-réducteur en fonction des conditions de pH et du potentiel. Il indique également que l'aluminium présente une corrosion uniforme dans des solutions très acides ou très alcalines, produisant respectivement des ions  $Al^{3+}$  ou des aluminates ( $AlO_2^-$ ). Par contre, dans des solutions neutres, un film d'oxyde se forme instantanément à la surface du métal. Ce film confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de la bonne résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium.

En se basant sur ce diagramme, il est donc possible de prédire le comportement de l'aluminium en fonction des conditions environnementales et de prendre des mesures préventives pour éviter le phénomène de corrosion [9].

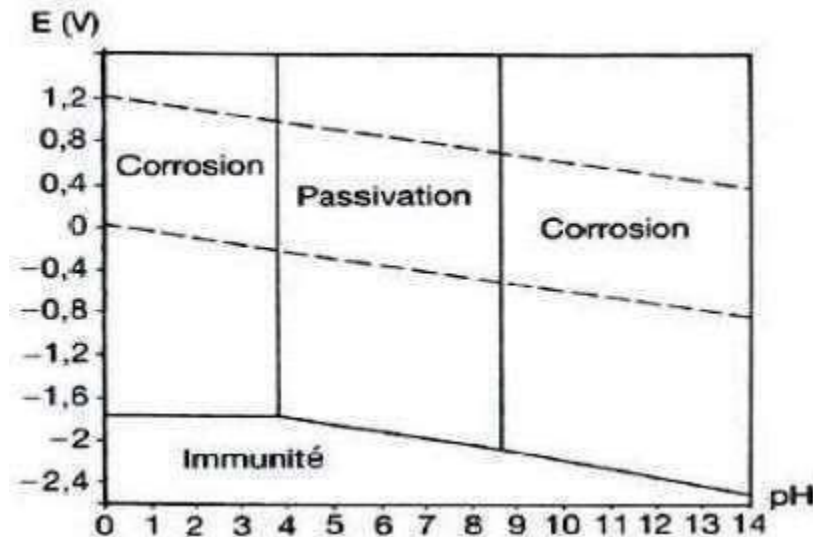


Figure I.9 Diagramme E-pH du système Al-H<sub>2</sub>O à 25°C

### I.2.3 Corrosion de l'aluminium

Comparativement aux autres métaux, l'aluminium se trouve protégé naturellement lorsqu'il est mis en contact de l'eau ou de l'air et ce en raison de la formation d'une fine couche d'alumine de quelques dixièmes de nanomètres sur sa surface. Cette dernière le préserve des effets corrosifs. Ce qui lui confère donc une remarquable résistance à la corrosion. Cependant, cette couche protectrice peut être fragilisée par divers facteurs comme l'exposition à des acides ou à des environnements salins. Pour mieux mettre au point les mesures préventives et les moyens de protections adéquats, il est alors crucial de comprendre les mécanismes régissant la corrosion de l'aluminium dans différents milieux agressifs. On se propose dans les paragraphes suivants d'élucider certains mécanismes caractérisant la corrosion de l'aluminium.

#### a) Corrosion aqueuse

Compte tenu du diagramme E-pH de l'aluminium discuté précédemment, il est clair que l'aluminium est sujet au phénomène de corrosion lorsqu'il est mis en contact des environnements acide et alcalin. A ce propos, deux cas peuvent se présenter.

En milieu acide ( $\text{pH} < 4$ ), l'aluminium se dissout en ions  $\text{Al}^{3+}$ , comme l'indique l'équation I.1 ci-dessous :



En milieu suffisamment basique ( $\text{pH} > 8$ ), le processus de dissolution de l'aluminium se traduit par l'équation I.2, symbolisé par :



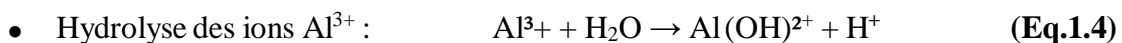
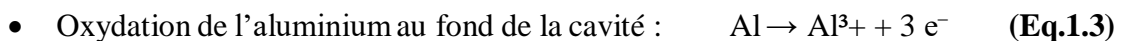
Dans les deux cas indiqués précédemment, la dissolution de l'aluminium s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux du dihydrogène. L'hydrogène gazeux ainsi formé peut s'échapper sous forme de bulles, tandis que les ions aluminium se dispersent dans la solution en contribuant à son acidité [10].

### b) Corrosion par piqûre

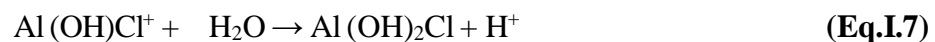
À l'état naturel, l'aluminium se trouve recouvert d'un film passif. Une telle caractéristique le rend plus sensible au phénomène de corrosion par piqure. Ce type de corrosion se traduit par l'apparition de petites cavités de formes irrégulières à la surface du métal. Il survient lorsque le métal est mis en contact avec un milieu aqueux contenant des ions halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^- \dots$ ). Par ailleurs, les solutions contenant les chlorures  $Cl^-$  sont connus d'être les plus agressives vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium. A la lumière des données bibliographiques fournies à propos de la corrosion de l'aluminium, il ressort que le processus de corrosion par piqure est un phénomène complexe et son mécanisme n'est pas totalement clarifié. Globalement, il est décomposé en trois principales étapes [11].

- Adsorption des ions  $Cl^-$  à la surface du film passif.
- Migration des ions  $Cl^-$  à travers le film passif.
- Propagation de la piqûre dans le métal.

Les réactions traduisant la propagation d'une piqure sont énumérées ci-dessous.

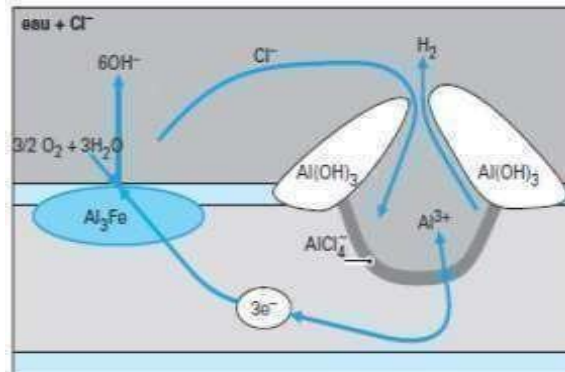


- Migration des ions  $Cl^-$  au fond de la cavité et neutralisation de la solution :



A la surface de la piqûre, les réactions susceptibles de se produire sont :





**Figure I.10** Schéma illustrant la propagation d'une piqure

### c) Corrosion galvanique

Cette forme de corrosion est générée lorsque deux matériaux de potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un milieu corrosif donné. Dans ces conditions, une pile galvanique se forme et produit un courant suite à la dissolution du métal le plus électrochimiquement négatif, qui constitue l'anode. Sur le plan thermodynamique, l'aluminium est suffisamment réducteur par rapport aux autres métaux. Cela signifie qu'il est souvent touché par cette forme de corrosion dans le cas des assemblages mixtes. Ainsi, les alliages d'aluminium qui sont constitués de nombreuses particules intermétalliques sont également concernés par cette forme de corrosion particulière.

Les études menées sur l'aluminium ont indiqué que la corrosion galvanique de l'aluminium a reflété un aspect très particulier. Elle n'est pas propagée comme la corrosion par piqure, mais elle est plutôt localisée au niveau de la zone de contact avec l'autre élément. Dans ce cas, la dégradation de l'aluminium est régulière et progresse en profondeur sous forme de creux plus ou moins arrondis [11, 12]. Il a été également montré que la zone affectée est souvent plus claire que le reste de la surface. De plus, la corrosion de l'aluminium dépend fortement de la conductivité de l'électrolyte. En effet, la corrosion est d'autant plus forte que la conductivité du milieu est élevée. Ce qui indique que l'aluminium est fortement corrodé dans l'eau de mer que dans l'eau distillée. Les alliages d'aluminium peuvent subir une corrosion galvanique de la même manière que celle de l'aluminium.

## I.3 Protection contre la Corrosion

### I.3.1 Généralités

Le phénomène de corrosion a pris de nos jours une importance considérable en raison de l'utilisation plus grande de métaux et alliages dans la vie moderne. Il constitue l'une des principales sources de défaillance des structures métalliques et des équipements industriels. La

corrosion peut occasionner des dommages dangereux et très coûteux sur de nombreuses structures métalliques, notamment celles des ponts, des bâtiments, des canalisations enterrées, des systèmes de traitement des eaux usées...etc. Sur le plan économique, les conséquences de la corrosion sont relativement lourdes et même désastreuses, parmi lesquelles on peut citer : arrêt des travaux et de production, cout de maintenance plus élevé, risque d'explosion, de blessure ou accident pour le personnel, contamination de l'environnement...etc. Ce phénomène engendre de sérieux problèmes non seulement d'ordre économique mais aussi environnemental.

Pour pallier au phénomène de corrosion et minimiser les dégâts, beaucoup d'efforts ont été déployés pour trouver des solutions efficaces et respectueuses de l'environnement. Au niveau industriel, la recherche et le développement semble être cruciale pour mettre au point des techniques de production très avancées afin de concevoir des équipements plus performants et d'améliorer la productivité. Par ailleurs, la protection efficace contre la corrosion permettra un renouvellement moins fréquent des matériaux générant ainsi une économie sensible. C'est pourquoi, les concepteurs ont mis à profit de nombreux moyens de protection anticorrosion incluant principalement l'application d'un revêtement, la protection cathodique, l'utilisation d'inhibiteur de corrosion...etc [12].

Dans le cadre de ce travail de master, nous allons nous focaliser sur la protection anticorrosion par inhibition. Donc, pour mieux appréhender ce mode de protection, il nous semble alors plausible de présenter quelques généralités sur les inhibiteurs de corrosion.

### **I.3.2 Protection par inhibiteurs de corrosion**

#### **I.3.2.1 Définition**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique, qui est ajoutée en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe la vitesse de corrosion d'un métal mis en contact de ce milieu. Etant donné que la corrosion est un processus électrochimique, donc la diminution de la vitesse de corrosion peut être mise en évidence soit en minimisant les réactions chimiques ou électrochimiques en agissant sur le processus anodique ou bien cathodique ou les deux simultanément, soit en diminuant l'agressivité du milieu, c'est-à-dire en modifiant l'interface métal/sol. Ce type de protection demeure une stratégie très sollicitée au niveau industriel. Elle permet en effet d'assurer une protection assez permanente ou temporaire (période de stockage) et cela dépendra des objectifs envisagés [13].

### I.3.2.2 Conditions d'utilisations et propriétés

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

- Soit comme protection permanente
- Soit comme protection temporaire.

Dans certains cas, un inhibiteur peut être aussi combiné avec un autre moyen de protection.

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales, notamment [14] :

- Être stable en présence des autres constituants du milieu
- Être efficace à faible teneur
- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal
- Être peu onéreux
- Être stable aux températures d'utilisation
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.

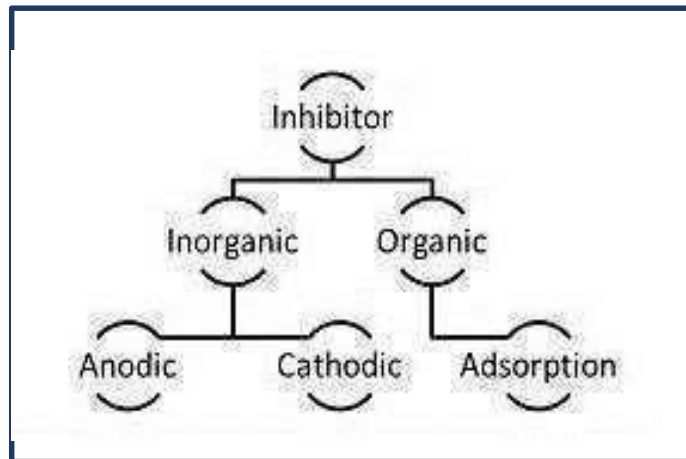
### I.3.2.3 Domaines d'applications

Sur le plan pratique, les inhibiteurs de corrosion sont considérablement impliqués dans plusieurs domaines d'application. En effet, ils trouvent une vaste utilisation dans l'industrie pétrolière (forage, extraction, raffinage et transport du pétrole). Dans ce cas, l'emploi des inhibiteurs se révèle d'une importance capitale et ce dans le but de sauvegarder et de maintenir la durabilité des différentes installations pétrolières et gazières. Ils sont également employés pour les traitements des eaux et la protection temporaire des métaux (stockage, décapage et nettoyage des installations). Ainsi, certains inhibiteurs sont utilisés au niveau de l'industrie des peintures destinées aux métaux où certains additifs organiques sont incorporés dans les peintures pour inhiber la corrosion des métaux.

Comme les normes de toxicité deviennent de plus en plus strictes, un inhibiteur doit également être en conformité avec celles-ci. En outre, du point de vue économique, son coût est un facteur crucial à considérer. Par ailleurs, le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques reste principalement fondé sur la compréhension approfondie de leur mode d'action [14].

### I.3.2.4 Classification des inhibiteurs

Les données bibliographiques liées au domaine de la protection par inhibition révèlent qu'une gamme fascinante de substances organiques présente une action inhibitrice. Ces substances peuvent être répertoriées et classées selon leur nature, leur composition et leur mode d'action. La **figure I.11** illustre une classification générale des inhibiteurs de corrosion.



**Figure I.11** Classification des inhibiteurs de corrosion

Dans les paragraphes suivants, on se propose de décrire chacune des classes d'inhibiteurs élucidées précédemment.

#### I.3.2.4.1 Classification selon leur composition chimique

##### ➤ Inhibiteurs Organiques

Actuellement, les inhibiteurs organiques sont privilégiés en raison de leur faible toxicité par rapport aux inhibiteurs minéraux. Ils sont généralement des sous-produits de l'industrie pétrolière et contiennent au moins un élément servant de centre actif pour se fixer sur le métal. Ces éléments incluent l'azote (comme les amines, les ammoniums quaternaires, les amides, les imidazolines), le soufre (sous forme de dérivés de la thio-urée, de mercaptans, de sulfoxydes, de thiazoles), l'oxygène (comme les alcools acétyléniques, les carboxylates) et le phosphore (comme les phosphonates). Cependant, leur utilisation reste limitée en raison de leur instabilité à des températures élevées. Dans ces conditions, les molécules organiques ont tendance à se dégrader. Le mode d'action d'un inhibiteur organique repose sur son adsorption à la surface du matériau, ce qui entraîne simultanément un ralentissement des processus anodiques et cathodiques [15].

### ➤ Inhibiteurs Inorganiques

Généralement, les inhibiteurs inorganiques (minéraux) sont utilisés dans des environnements neutres ou alcalins. Parmi les anions inhibiteurs, on les retrouve principalement sous la forme  $XO_4^{n-}$  (comme les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, etc.), ainsi que d'autres anions tels que les nitrates, les nitrites, les borates, et l'anion iodure. En ce qui concerne les cations inhibiteurs, on retrouve principalement ceux (comme  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) qui forment des sels insolubles avec certains anions, tels que l'anion hydroxyde ( $OH^-$ ). Les composés décrits précédemment sont classés en inhibiteurs passivant ou non passivant. En effet, les premiers agissent en formant une couche d'oxyde uniforme et isolante tandis que les seconds agissent en formant des composés insolubles (précipités) à la surface du métal, jouant ainsi le rôle d'une barrière protectrice. Actuellement, l'utilisation de ces produits est réglementée car ils créent d'énormes problèmes pour l'environnement [16].

#### I.3.2.4.2 Classification selon leur mode d'action

##### ➤ Inhibiteurs d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être mis en œuvre lorsque les molécules inhibitrices se fixent sur la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [17]. Pour cette catégorie d'inhibiteurs, on distingue deux principaux types de liaisons entre l'inhibiteur adsorbé et la surface métallique : la physisorption et la chimisorption.

##### a. La physisorption

La physisorption ou encore appelée adsorption physique conserve l'identité des molécules adsorbées. Dans ce cas, trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion de London (van der Waals), toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les forces hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

##### b. La chimisorption

La chimisorption résulte de l'interaction chimique qui se traduit par la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique mettant en jeu des liaisons chimiques bien plus stables (covalentes), vu qu'elles s'établissent avec des énergies plus importantes [18]. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P... etc). L'adsorption chimique s'accompagne d'une

profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Généralement, la chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

Les différentes caractéristiques des deux adsorptions (physique et chimique) sont comparées dans le **tableau I.2**

**Tableau I.2 Comparaison adsorption physique – adsorption chimique**

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaisons de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécules)
Il n'y a pas de contact direct inhibiteur – métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il ya contact direct inhibiteur –surface métallique
L'énergie d'activation de 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 de température.
L'adsorption ne dépend pas de métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature de métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie

#### ➤ Inhibiteurs passavants

Pour cette catégorie d'inhibiteurs, le mode d'action consiste à faire varier le potentiel de corrosion du matériau étudié jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur où un film passif peut se former entre la surface corrodée et les molécules inhibitrices. Pour que la passivation soit efficace, la concentration en inhibiteur doit être adéquate afin d'atteindre le niveau critique requis [19]. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  et les nitrites  $\text{NO}_2^-$ , ils augmentent la densité de courant partiels cathodique, de façon à permettre une passivation spontanée du métal. Dans ces conditions, le potentiel de corrosion se déplace alors du domaine actif au domaine passif.
- Les agents tampons qui maintiennent un pH élevé au voisinage de la surface du métal.
- Ils facilitent la passivation en abaissant la densité de courant et le potentiel de passivation [19].

### I.3.2.4.3 Classification selon la nature électrochimique du processus

Dans la classification liée au type du processus électrochimique, les inhibiteurs peuvent être classés selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles. A ce propos, trois sortes d'inhibiteurs sont à considérer.

#### - Inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs agissent en limitant l'activité du courant anodique partiel, ce qui déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives. Contrairement aux inhibiteurs cathodiques, ils n'altèrent pas visiblement l'aspect du métal, mais forment une fine couche protectrice à sa surface. Parmi eux se trouvent des agents oxydants comme les chromates et les nitrites, ainsi que divers sels tels que les hydroxydes, les silicates, les borates, les carbonates et les benzoates.

Certains de ces inhibiteurs nécessitent la présence d'oxygène. Cependant, il est intéressant de constater que l'emploi de ce genre d'inhibiteur est relativement délicat. En effet, lorsqu'il est mal utilisé ou introduit en quantités insuffisantes peut accélérer le processus de corrosion. C'est pourquoi les inhibiteurs anodiques sont souvent qualifiés de dangereux [20].

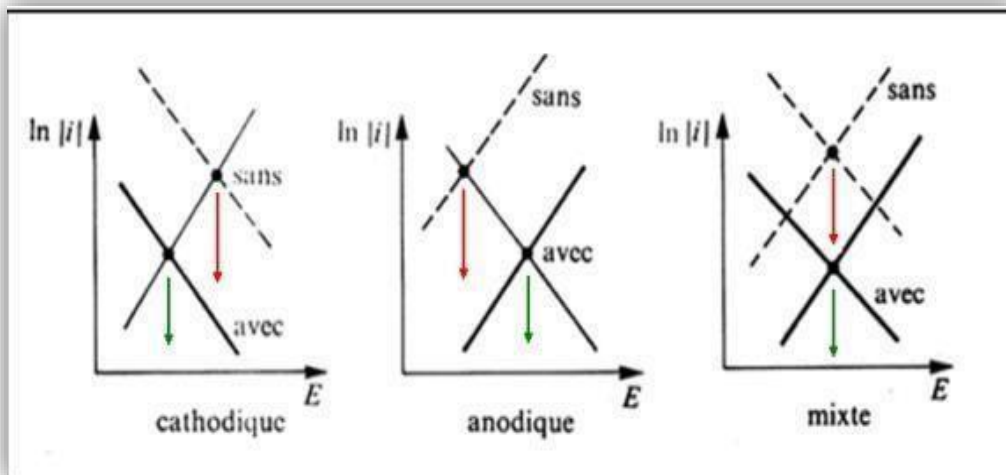
#### - Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs agissent généralement sur la réaction cathodique en ralentissent sa vitesse. Cela se traduit par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Il s'agit généralement de cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, qui se précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes formant ainsi un film protecteur adhérent en compact. Bien que ces inhibiteurs soient moins efficaces que les inhibiteurs anodiques, leur utilisation est plus pratique car en cas de sous-dosage, ils n'aggravent pas la corrosion [21].

#### - Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs agissent en diminuant les vitesses des deux processus électrochimiques (anodique et cathodique). Mais modifient peu le potentiel de corrosion [22].

La **figure I.12** regroupe les trois sortes d'inhibiteurs classés selon leur effet sur un processus électrochimique.



**Figure I.2** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion selon le type d'inhibiteur utilisé

#### I.4 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans des environnements acides, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé. Ainsi, qu'au cours du temps, des produits de corrosions peuvent s'accumuler à la surface du matériau en formant une couche plus au moins protectrice. Généralement, 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 [19].

#### I.5 Les isothermes d'adsorption

Il est généralement admis que l'inhibition de la corrosion est due à l'adsorption de la molécule de l'inhibiteur à l'interface métal/solution. Pour une température donnée, la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et son activité dans la phase liquide (solution) sont reliées par une relation appelée « Isotherme d'adsorption ». L'importance de ces isothermes d'adsorption est liée aux informations qu'elles fournissent sur les interactions entre les molécules et la surface métallique. La corrélation entre la couverture de surface,  $\theta$ , et la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, est souvent représentée par les isothermes classiques, à savoir : Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich... Le choix de l'isotherme d'adsorption dépend du taux de recouvrement,  $\theta$ , et du meilleur ajustement obtenu après calcul

du coefficient de corrélation  $R^2$  [23].

### 1) Isotherme 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 [24]. L'équation mathématique traduisant ce type d'isotherme s'exprime par la relation I.3

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (\text{Eq.I.3})$$

Avec :

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C : la concentration de l'inhibiteur.

$\theta$  : Le taux de recouvrement pour différentes concentrations est déterminé

### 2) Isotherme de Temkin

Dans ce modèle, Temkin stipule qu'il est possible d'avoir des interactions entre les espèces adsorbées à la surface du matériau. Il peut s'agir d'attraction ou de répulsion. L'énergie libre de l'élément adsorbé est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ . Dans ces conditions, les constantes de vitesse chimiques sont également fonction de  $\theta$ . L'équation relative à ce type d'adsorption s'exprime de la manière suivante :

$$KC_{inh} = \frac{(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{Eq.I.4})$$

Où :

a : constante d'interaction entre particules adsorbées,

K : coefficient d'adsorption

C<sub>inh</sub> : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### 3) Isotherme de Frumkin

Pour ce type d'isotherme, Frumkin considère que le processus d'adsorption dépend des paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives entre les espèces adsorbées. Dans ce cas, il a été indiqué que la constante de vitesse liée à l'étape d'adsorption est fonction du taux de recouvrement  $\theta$  et elle évolue en fonction du type d'interactions. En effet, elle diminue lorsqu'un bon recouvrement est obtenu pour des interactions répulsives et elle augmente dans les cas des interactions attractives [25]. L'isotherme de Frumkin est représentée par l'équation (éq.I.5) suivante

$$\ln \left( \frac{\theta}{c(\theta-1)} \right) = \ln K + 2a\theta \quad (\text{Eq.I.5})$$

## **I.6 Synergie**

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition de certains composés (molécules ou ions dans le milieu corrosif). Ce phénomène appelé effet de synergie.

### **I.6.1 Définition de synergie**

La synergie est une méthode efficace pour améliorer l'action inhibitrice d'un inhibiteur en présence d'une autre substance dans un milieu corrosif, ce qui permet de réduire la quantité nécessaire d'utilisation.

L'ajout de sels d'halogénure à une solution d'inhibiteur entraîne un effet de synergie, ce qui signifie que l'efficacité inhibitrice est meilleure lorsque les deux inhibiteurs sont présents ensemble plutôt que lorsqu'ils sont utilisés individuellement.

Ce groupe d'inhibiteurs est difficile à classer dans les catégories précédentes car il modifie à la fois les réactions anodique et cathodique, affectant ainsi l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal [26].

### **I.6.2 L'effet des certains composés molécules ions**

L'ajout d'ions halogénures à une solution corrosive est une méthode couramment utilisée pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique. Lorsque deux ou plusieurs molécules sont co-adsorbées, cela crée des effets synergiques sur les inhibiteurs, ce qui se traduit par une amélioration des performances d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance en petite quantité dans le milieu corrosif. Ce phénomène peut être considéré comme une méthode efficace pour obtenir de meilleures performances ou réduire la quantité d'inhibiteur nécessaire.

En général, en milieu acide, la présence d'ions halogénures à un effet synergique sur l'inhibition de certains composés organiques. Les études antérieures indiquent que l'effet inhibiteur des ions halogénures combinés avec des composés organiques en milieu acide augmente dans l'ordre suivant : I- > Br- > Cl-.

L'ion iodure a généralement la plus grande influence en raison de son grand rayon ionique, de son hydrophobicité élevée et de sa faible électronégativité par rapport aux autres halogénures.

Les effets synergiques décrivent l'augmentation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance dans des milieux corrosifs. L'efficacité élevée de l'iodure peut s'expliquer par sa taille ionique plus importante, une adsorption plus forte en raison de sa polarisabilité électronique élevée, et la possibilité de former une couche de surface sur le métal avec l'inhibiteur [27].

### I.6.3 Mécanismes d'adsorption de l'effet de synergie

Aramaki et al. Ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés [28].

- **Adsorption compétitive** : les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode.
- **Adsorption coopérative** : dans ce cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci.

Ce phénomène est caractérisé par un facteur de synergie que nous pouvons calculer à l'aide de l'équation suivante :

$$S = \frac{1-E_{1+2}}{1-E'_{1+2}} \quad (\text{Eq. I.6})$$

Avec :  $E'_{1+2} = E_1 + E_2 - E_1 E_2$  (Eq. I.7)

Où :

S : Synergie

E : Efficacité inhibitrice

Deux cas peuvent être considérés :

- $S < 1$   $\longrightarrow$  Adsorption compétitive
- $S > 1$   $\longrightarrow$  Adsorption coopérative

## I.7. Références bibliographiques

- [1] B. Tan, J. He, S. Zhang, C. Xu, S. Chen, H. Liu, W. Li, Insight into anti-corrosion nature of Betel leaves water extracts as the novel and eco-friendly inhibitors, *J. Colloid Interf. Sci.* 585.287–301, (2021).
- [2] Jr. Covino, Bernard S., Jr. Covino, Bernard S., Stephen D. Cramer - ASM Handbook Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection. Vol 13A-ASM International 18. (2003).
- [3] Volkan Cicek, Bayan Al-Numan - Corrosion Chemistry-Wiley-Scrivener (2011) 13-14.
- [4] M. Fontana, MC. Grawhill, Corrosion Engineering.International, Edition. (1987).
- [5] Birbilis N, Hinton B. Corrosion and corrosion protection of aluminium. *Fundamentals of aluminium metallurgy.*574-604. (2011).
- [6] Salazar-Jiménez, J. A. Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection. *Revista Tecnología en Marcha*, 28 (3) (2015).
- [7] Totten, G. E, MacKenzie, D. S. (Eds.). *Handbook of aluminum; physical metallurgy and processes* Vol. 1. CRC press. (2003).
- [8] Mariana Paz Martínez-Viademonte, Shoshan T. Abrahami, Theodor Hack, Malte Burchardt and Herman Terryn. A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. *Coatings*. 10, 1106 (2020).
- [9] Khanari, K., & Finšgar, M. Organic corrosion inhibitors for aluminium and its alloys in acid solutions: a review. *RSC advances*, 6(67), 62833-62857; (2016).
- [10] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Edition. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.
- [11] J., Wood Harris D.A., *Revue de l'Aluminium, les Alliages de Fonderie Inoxydables*. p. 882-893, 1968.
- [12] R., Develay, *Importance de l'Addition de Manganèse dans l'Aluminium et les Alliages de l'Aluminium*, *Revue de l'Aluminium*. p.345-368, 1978.
- [13] Uhlig, H., & Voeltzel, J. *Corrosion et protection* (No. BOOK). Paris : Dunod ; (1970).
- [14] CROLET, G. BÉRANGER. *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, *Techniques de l'Ingénieur M150*, 1998.
- [15] Béranger, G., & Mazille, H. *Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle*. Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 303. P.245 et p 252 ; (2002).
- [16] Constantin, F. *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon ; Universitatea din Pitești ; (2011).
- [17] O.M.Vololonirina, *Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé*, Thèse de doctorat, Toulouse, (2011).

- [18] . Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2005).
- [19] ALIOUALI, Azeddine. Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Thèse de doctorat. Université de Batna 2 ; (2017).
- [20] Vernack, E. Inhibition de la corrosion d'alliages d'aluminium par des molécules organiques : approches théorique et expérimentale (Doctoral dissertation, Paris Sciences et Lettres (ComUE)) ; (2019).
- [21] Landolt, D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux .PPUR presses polytechniques ; Vol. 12 ; (2003).
- [22] M. IFIRES ; Etude du comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans le milieu NaCl en présence d'inhibiteur de corrosion, mémoire de magistère, USDB (2012).
- [23] A. Kokalj, On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition. *Corrosion Science* 217 (2023): 111112.
- [24] Herald, E., Hidayat, Y., & Firdaus, M. The langmuir isotherm adsorption equation: the monolayer approach. In *IOP Conference Series: Materials science and engineering*; Vol.107, No. (1) P.012067. IOP Publishing (2016).
- [25] M.Sahin, S.Bilgic, H.Yılmaz, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums, *Applied Surface Science*195, (2002).
- [26] X. Li, S. Deng, G. Du, X. Xie, Synergistic inhibition effect of walnut green husk extract and sodium lignosulfonate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 114 (2020) 263–283, [https:// doi.org/10.1016/j.jtice.2020.09.010](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.09.010).
- [27] Pember, S. O., Villafranca, J. J., & Benkovic, S. J. Phenylalanine hydroxylase from *Chromobacterium violaceum* is a copper-containing monooxygenase. Kinetics of the reductive activation of the enzyme. *Biochemistry*, 25(21), 6611-6619, (1986).
- [28] K. Aramaki, N. Hagiwara, H. Nishihara, The synergistic effect of anions and the ammonium cation on the inhibition of iron corrosion in acid solution. *Corros. Sci.* 27, p.487-497, (1987).

# *Chapitre II*

*Dispositifs expérimentaux,  
milieux et méthodes d'études*

## II.1 Introduction

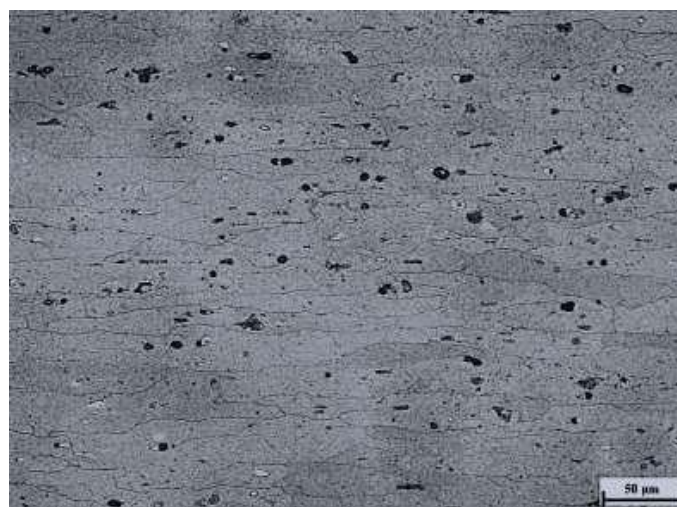
Ce deuxième chapitre se consacre à la description des matériaux, des électrolytes et des montages utilisés, afin d'établir une démarche expérimentale garantissant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques y sont présentées, mettant en évidence leur utilité dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Les méthodes d'analyse physico-chimique et de topographie de surface utilisées, qui apportent des informations complémentaires aux résultats des techniques électrochimiques, sont également décrites dans cette section. Enfin, une approche théorique de l'étude de la réactivité de la molécule inhibitrice est réalisée, dans le but de comprendre la relation entre la structure moléculaire et électronique de l'inhibiteur et son mode d'adsorption sur la surface métallique.

## II.2 Matériaux

Les essais de corrosion ont été effectués avec des échantillons de l'alliage d'aluminium AA2024, classé dans la série 2000 (ou 2xxx), fournie par (PIMA ALGERIE), et sa composition chimique, en % massique, est donnée dans le **tableau II.1**.

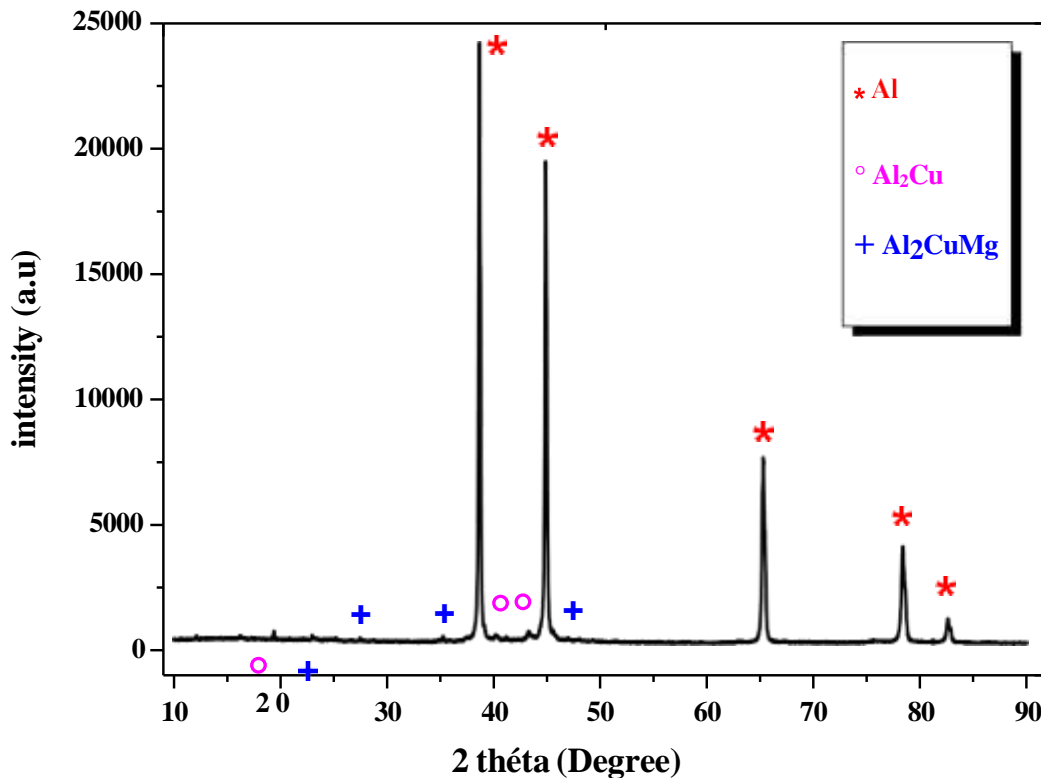
**Tableau II.1 Composition massique de l'alliage d'aluminium 2024**

Eléments	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Cr	Autres	Al
%massique	4.72	1.92	0.42	0.5	0.74	0.14	0.15	0.06	0.05- 0.15	Balance



**Figure II.1** Micrographie optique de Al2024 après attaque au réactif Keller

La micrographie optique de l'alliage d'aluminium attaqué au Keller (**figure II.1**) révèle la présence d'une microstructure multiphasée. La zone grise désigne la solution solide (phase  $\alpha$ ), alors que les précipités irréguliers en noir dénotent la présence de composés intermétalliques, répartis de manière aléatoire dans la Phase  $\alpha$  [1].



**Figure II.2** Spectre DRX de l'alliage d'aluminium 2024

La **figure II.2** montre le diagramme de diffraction des rayons X de l'alliage d'Aluminium 2024. Le diffractogramme révèle la phase  $Al_\alpha$  ainsi que des composés intermétalliques  $Al_2Cu$  et  $Al_2CuMg$ . Selon la littérature [2-3], ces phases ont un potentiel différent de celui de la phase  $Al-\alpha$ . En conséquence, dans un milieu corrosif, un couple galvanique se forme entre la matrice  $\alpha$ -Al et les phases intermétalliques, entraînant une dégradation rapide de l'alliage.

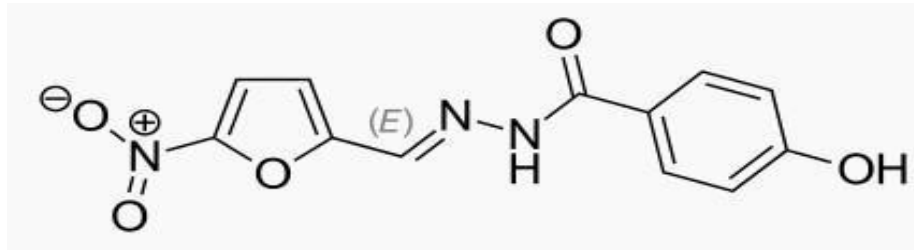
### II.3 Milieu d'étude

Pour examiner le comportement à la corrosion des alliages d'aluminium 2024 en absence et en présence de l'inhibiteur, nous avons utilisé une solution d'acide chlorhydrique 1 mol/L, qui est naturellement aérée, elle est agitée au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique, ce qui permet une homogénéité de la solution.

## II.4 L'inhibiteur utilisé

L'inhibiteur testé est un composé de la famille des nitrofuranes (**Fig.II.3**), vendue sous le nom de marque xéfuryl. Il est utilisé comme antiseptique intestinal : ses propriétés antibactériennes sont employées dans le traitement de la colite et de la diarrhée.

Dans le cadre de ce travail de master, nous nous sommes intéressés à tester l'activité inhibitrice de nifuroxazide vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans une solution de HCl à 1 mol/L.



**Figure II.3** Formule chimique développée de la molécule Xéfuryl (XFL).

### II.4.1 Propriétés physico-chimiques de XFL

Dans le **tableau II.2**, sont regroupées certaines propriétés physicochimiques de la molécule Xéfuryl (XFL).

**Tableau II.2** Propriétés physico-chimiques de XFL

Nom commercial	Xéfuryl
Nom selon IUPAC	4-hydroxy-N-[(5-nitrofurane-2-yl)méthylène]benzohydrazide
Formule chimique	$C_{12}H_9N_3O_5$
Masse molaire	275,217 g/mol
Point de fusion	198 à 200°C
Toxicité	la DL50 est de 1 g/kg, rat/orale (Modérément toxique)

## II.5 Montage et cellule électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée au Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI). Le dispositif utilisé comprend un potentiostat/galvanostat (Aultolab) et une cellule électrochimique classique. Ce dispositif est équipé d'un analyseur de fréquence intégré qui nous a permis de réaliser des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. En d'autres termes, cet équipement nous a permis d'analyser les propriétés électrochimiques d'un matériau en mesurant sa réponse à des signaux électriques à différentes fréquences (**Fig. II.4**).

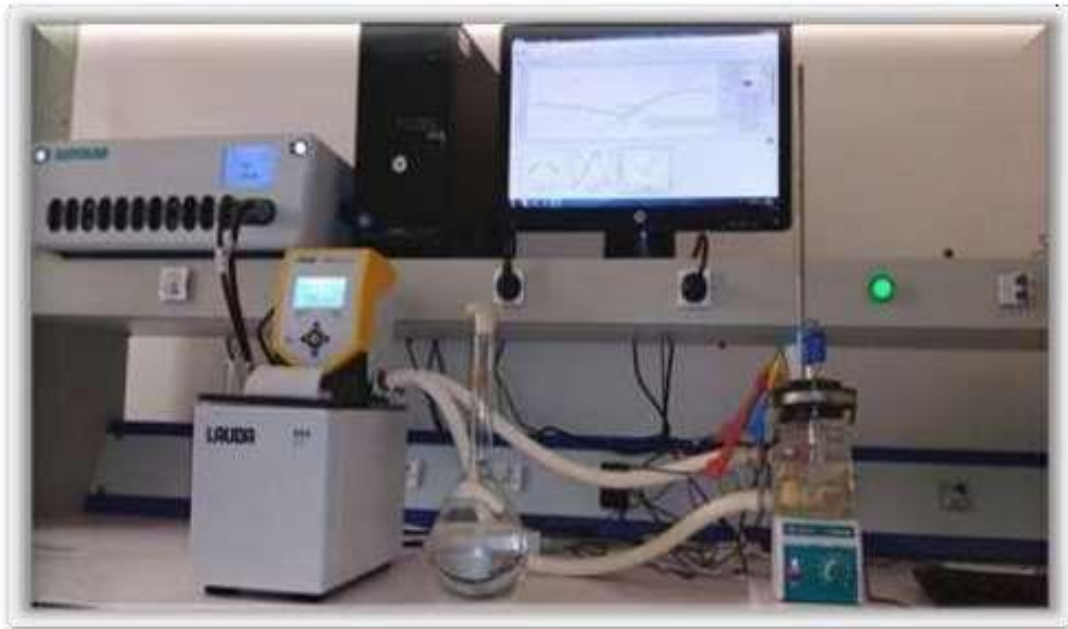
Ce dispositif expérimental est piloté par un ordinateur, équipé du logiciel NOVA2.0, conçu pour une acquisition précise des données. Les courbes de Tafel, qui fournissent des informations sur les réactions électrochimiques, ainsi que les données d'impédance, utilisées pour évaluer la résistance du système, sont toutes deux analysées à l'aide de ce logiciel. Pour garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats, chaque mesure a été réalisée plusieurs fois. Cette méthode permet de minimiser les erreurs expérimentales et d'obtenir des résultats cohérents et précis.



**Figure II.4** Potentiostat/Galvanostat avec analyseur de fréquences intégré

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre à double paroi d'une capacité de 150ml, ce qui permet de réguler la température de l'électrolyte grâce à un bain thermostat. Le couvercle de la cellule est muni de trois orifices permettant le passage des électrodes : une électrode de travail en aluminium, une contre-électrode en platine et une

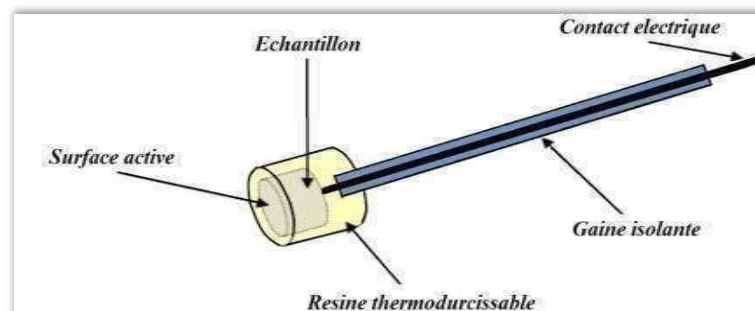
électrode de référence au calomel saturé (ECS). La **figure II.5** illustre le dispositif expérimental utilisé pour effectuer l'ensemble des mesures électrochimiques.



**Figure II.5** Image du montage utilisé pour les mesures électrochimiques

### II.5.1 Préparation de l'électrode de travail

Pour assurer le contact électrique entre la surface métallique et le potentiostat, un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, est soudé à l'étain sur la face arrière de l'échantillon. Ensuite, l'échantillon est enrobé dans une résine à froid, de façon à n'exposer qu'un centimètre carré (1 cm<sup>2</sup>) de la surface de l'aluminium au milieu corrosif. La configuration de notre électrode de travail est montrée sur la **figure II.6**.



**Figure II.6** Schéma illustrant la configuration de l'électrode de travail

## II.5.2 Traitement de surface de l'électrode de travail

Pour mettre au point des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail est soigneusement polie avant chaque essai électrochimique. Le polissage est effectué à l'aide d'une polisseuse en utilisant le papier abrasif de granulométrie décroissante 600, 800, 1200. Après le polissage, l'échantillon est rincé à l'eau distillée et immédiatement placé dans la cellule contenant la solution électrolytique.

## II.6 Protocole des mesures électrochimiques

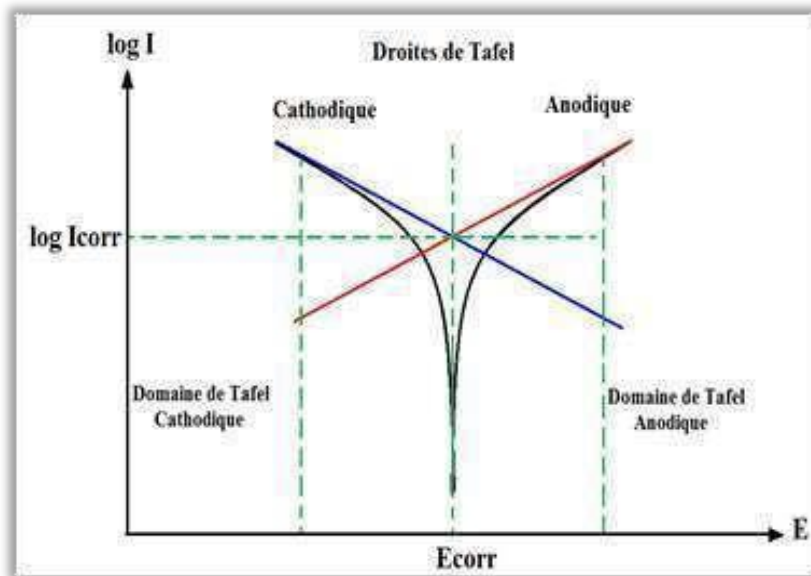
- **Le potentiel à circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential)**

Également appelé potentiel d'abandon, de repos ou libre, c'est la grandeur électrochimique la plus facile à mesurer expérimentalement. Cette technique consiste à suivre l'évolution du potentiel au cours du temps. Elle est non destructive, car elle ne perturbe pas l'état du système. Mesurée par rapport à un potentiel de référence, elle fournit des informations préliminaires sur les processus se produisant à l'interface métal/électrolyte, comme la corrosion ou la passivation. De plus, elle permet de déterminer la durée d'immersion nécessaire pour atteindre un état stationnaire, condition préalable à l'utilisation d'autres techniques électrochimiques comme la polarisation linéaire et l'impédance électrochimique. L'état stationnaire est atteint lorsque le potentiel reste constant au cours du temps.

- **Méthode de Tafel**

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer une rampe de potentiel à une interface métal/solution en état stationnaire et à enregistrer la courbe  $\log i = f(E)$ . Cette courbe fournit des informations sur le comportement électrochimique du matériau en contact avec le milieu corrosif. La réaction électrochimique à l'interface métal/solution est influencée par la polarisation  $\eta$  appliquée. La densité de courant faradique générée à l'interface électrode/électrolyte est représentée par une courbe  $i = f(\eta)$  ou  $\log i = f(\eta)$ .

Nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 1 mV/s après un temps d'immersion de 30 minutes. Le tracé en coordonnées semi-logarithmiques révèle, loin de l'état d'équilibre, deux branches linéaires appelées droites de Tafel (**Figure II.7**). Les pentes de ces droites, ou coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_c$ , ainsi que la densité de courant de corrosion, sont représentatifs du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [4].



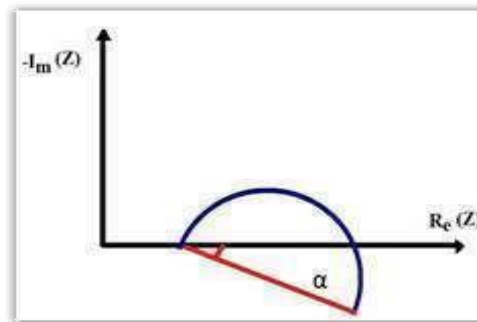
**Figure II.7** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

#### • La spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à appliquer une faible perturbation électrique sinusoïdale à un système électrochimique à l'état stable et à observer sa réponse pour atteindre un nouvel état stable. Cette méthode permet de séparer différents processus comme le transfert de charges, le transport de matière, l'adsorption, et les réactions chimiques en fonction de leurs constantes de temps.

Pour tracer un diagramme d'impédance, il faut ensuite l'analyser en déduisant le schéma du circuit électrique équivalent qui décrit le mieux l'interface métal/solution. Cette tâche est complexe, surtout lorsque le diagramme d'impédance présente plusieurs constantes de temps.

Pour obtenir un ajustement optimal entre les diagrammes expérimentaux et théoriques, diverses méthodes ont été développées [2].



**Figure II.8** Diagramme d'impédance décentré sous l'axe des réels

Les diagrammes d'impédance expérimentaux montrent un aplatissement, avec le centre du demi-cercle qui se déplace en dessous de l'axe des réels, formant une rotation d'un angle  $\alpha$  autour de cet axe (**voir Figure II.8**). Ce phénomène est probablement causé par la rugosité de la surface, l'hétérogénéité des électrodes solides, ainsi que leur porosité.

## II.7 Techniques de caractérisation et d'analyse de surface

### II.7.1 Microscopie optique

Le microscope optique est un appareil permettant d'examiner les états de surface des échantillons ayant subi des essais d'immersion dans différents milieux, avec ou sans inhibiteur. Équipé d'un objectif et d'un oculaire, il agrandit l'image d'un petit échantillon et en sépare les détails. Cette technique est précieuse pour révéler et analyser les hétérogénéités de surface. Le microscope optique utilisé est un NIKON ECLIPSE LV100ND (**figure II.9**).



Figure II.9 Microscope optique utilisé.

## II.7.2 Spectroscopie infrarouge

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire, laquelle entraîne une modification du moment dipolaire. Les radiations infrarouges appartiennent à la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'onde sont supérieures à celles du visible mais inférieures à celles des ondes radio ultracourtes. Le domaine d'intérêt principal pour les chimistes se situe entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres infrarouges, en mode transmittance, de XFL et de la couche adsorbée sur la surface de l'aluminium après l'immersion dans la solution inhibitrice ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR AGILENT 630, dans une plage de nombre d'onde allant de  $600$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.10** Spectromètre FTIR-ATR de marque Agilent 630, utilisé dans cette étude.

### II.7.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisé qui balaie la surface de l'échantillon point par point. Lorsque les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, plusieurs types de signaux sont émis, dont des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X caractéristiques. Ces signaux sont détectés pour former des images à haute résolution de la surface de l'échantillon.



**Figure II.11** Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé.

## II.8 Étude théorique

Dans ce travail, l'approche théorique a pour but d'étudier la réactivité de la molécule XFL, testée comme inhibiteur de corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, mis en contact d'une

solution agressive HCl 1 mol/L.

### II.8.1 Paramètres théoriques

Tous les calculs de chimie quantique ainsi que les différentes représentations schématiques ont été réalisés, en utilisant le programme SPARTAN 10. La structure géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale, caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B<sub>3</sub>LYP (Becke-3-parameters-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d, p) en phase aqueuse. Les paramètres de chimie quantique à savoir : le gap énergétique ( $\Delta E$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ), la dureté absolue ( $\eta$ ), l'indice d'électrophilie global ( $\omega$ ), la nucléophilicité ( $\epsilon$ ) et la fraction d'électrons transférée ( $\Delta N$ ) ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (EHOMO) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (ELUMO) en utilisant les équations suivantes [6] :

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Eq. II.1})$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (\text{Eq. II.2})$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où : le potentiel d'ionisation ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ ) et l'affinité électronique ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ ).

L'indice d'électrophilie global ( $\omega$ ) est déterminé comme suit :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{Eq. II.4})$$

La nucléophilicité ( $\epsilon$ ) peut être définie comme l'inverse de l'indice d'électrophilie global :

$$C = \frac{1}{\omega} \quad (\text{Eq. II.5})$$

Afin de prédire l'aptitude des molécules organiques à interagir avec les atomes d'aluminium et déterminer l'inhibiteur le plus favorable pour l'adsorption, la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) entre les molécules d'inhibiteur et les atomes d'aluminium peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{Y_{Al} - Y_{inh}}{Z(n_{Al} - n_{inh})} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Où :

$Y_{Al}$  et  $Y_{inh}$ : sont les électronégativités absolues de l'aluminium et de la molécule d'inhibiteur respectivement, et  $\eta_{Al}$  et  $\eta_{inh}$  : sont les duretés globales de l'aluminium et de la molécule d'inhibiteur respectivement [6].

## II.8.2 Propriété de réactivité locale

### • Le potentiel électrostatique moléculaire

La méthode du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) permet de visualiser la répartition de la densité électronique dans les molécules. Elle aide aussi à voir leur taille et leur forme. En utilisant cette méthode, on attribue différentes couleurs aux surfaces des molécules : le rouge montre les zones à potentiel électrostatique négatif, qui sont des sites réactifs électrophiles, tandis que le bleu indique les centres avec un potentiel positif, favorables aux attaques nucléophiles. Cette représentation offre donc un moyen intuitif de comprendre les caractéristiques électroniques et la réactivité des molécules.

## Références bibliographiques

- [1] B.G. Prakashaiah, D. Vinaya Kumara, A. Anup Pandith, A. Nityananda Shetty, B. E. Amitha Rani, Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl bythiosemicarbazone derivatives, *Corros. Sci.* 136 (2018) 326–338, <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2018.03.021>.
- [2] S.M. Fayed, D. Chen, S. Li, Y. Zhou, H. Wang, M.M. Sadawy, Corrosion behavior and passive stability of multilayer DLC-Si coatings, *Surf. Coat. Technol.* 431 (2022), 128001, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128001>.
- [3] F. Rouessac, A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices Résolus » 4ème Ed.; Dunod, Paris, (1998).
- [4] L. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, J. Taiwan. *Inst. Chem E.* 68 (2016) 461–480.
- [5] Meriem.Djouama, « Etude des diagrammes de diffraction des rayons X des composés ioniques de type NaCl », Université Med Khider- Biskra, (2013-2014).
- [6] A. Midoune, A. Messaoudi, « Etude computationnelle DFT/TD-DFT de la molécule tétrathiafulvalène-1, 3-benzothiazole pour mettre en évidence ses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et optiques non linéaires ». *Comptes Rendus. Chimie*, 23(2) (2020).

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussion*

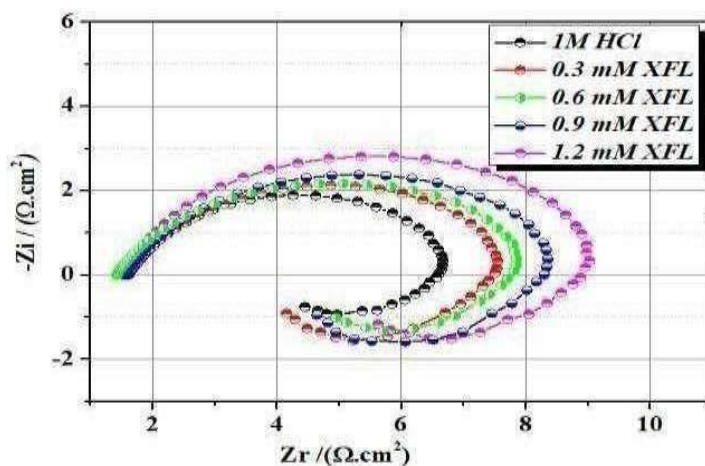
Au cours de ce dernier chapitre, il sera question de présenter les différents résultats obtenus et leurs interprétations. Dans un premier temps, on s'intéressera à l'étude de l'activité de la molécule pharmaceutique Xéfuryl (XFL) vis-à-vis de la corrosion de l'alliage AA2024 dans une solution de HCl 1M en utilisant deux principales méthodes (la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique). L'effet synergique de KI sur le comportement inhibiteur de la molécule XFL a été également examiné. Dans un second temps, nous présenterons les résultats relatifs aux différentes analyses de surface effectuées sur certains échantillons en AA2024. Enfin, une étude théorique, par la méthode DFT, mettant en évidence le comportement inhibiteur de la molécule Xéfuryl face à la corrosion de l'alliage AA2024 dans HCl 1M sera décrite.

### III. Étude de l'effet inhibiteur de Xéfuryl (XFL) vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 en milieu HCl 1 mol/L

#### III.1 Caractérisation électrochimique

##### III.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le comportement de l'aluminium face à la corrosion dans une solution acide de HCl 1 mol/L a été minutieusement étudié en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), sans et avec différentes concentrations de XFL. L'objectif était de mieux comprendre les processus intervenant à l'interface entre l'aluminium et la solution acide. Les diagrammes de Nyquist ainsi enregistrés sont présentés dans la **figure III.1**.



**Figure III.1** Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution HCl 1M à 298 K, sans et avec différentes concentrations de XFL

Les résultats illustrés sur la figure III.1 révèlent que les diagrammes de Nyquist enregistrés ont pratiquement la même allure, indiquant que l'ajout de l'inhibiteur dans le milieu corrosif n'entraîne pas de changement dans le mécanisme de corrosion. Ces spectres d'impédance se caractérisent par une large boucle capacitive aplatie à hautes fréquences, suivie d'une boucle inductive à basses fréquences [1].

La boucle capacitive est associée au transfert de charge pendant le processus de corrosion et au comportement de la double couche. On note que son diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans la solution d'acide chlorhydrique. Un tel comportement est attribué à l'adsorption de la substance ajoutée, qui bloque les sites actifs de l'aluminium. La boucle inductive est liée au processus de relaxation des produits de corrosion sur la surface de l'électrode [1-2].

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour la corrosion de l'AA2024 dans une solution de HCl 1 mol/L, sans et avec différentes concentrations de XFL, sont présentés dans le Tableau III.1. Notons que tous les ajustements ont été réalisés avec un coefficient  $\chi^2$  de l'ordre de  $10^{-5}$ , validant ainsi ce modèle. L'efficacité inhibitrice (EI%) est calculée à partir des valeurs de la  $R_{tc}$ , selon la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{R_{tc-(inh)}}{R_{tc}} \times 100 \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où,  $R_{tc(inh)}$  et  $R_{tc}$  et représente la résistance de transfert de charges dans la solution inhibée et non inhibée, respectivement.

L'analyse des résultats montre que l'ajout de l'inhibiteur augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), indiquant la formation d'un film protecteur qui limite la corrosion de l'aluminium [3].

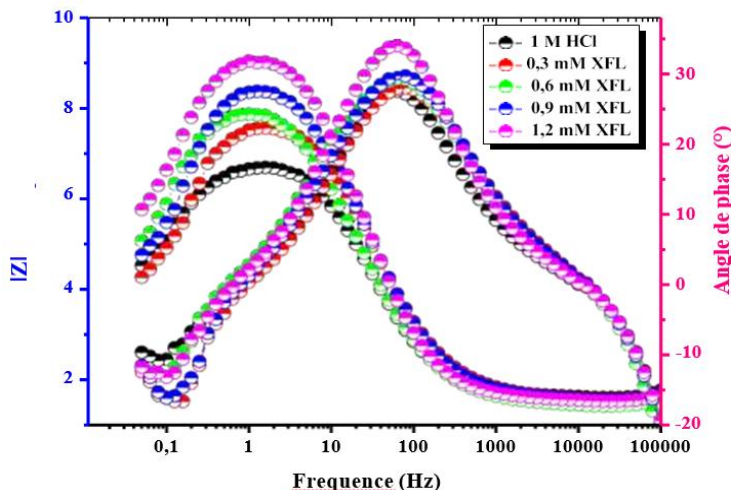
Ainsi, l'efficacité inhibitrice révèle les mêmes tendances. En effet, l'efficacité augmente au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît pour atteindre une valeur maximale (32,04 %) à une concentration de 1,2 mmol/L en XFL. Ce phénomène est attribué à la présence d'une couche protectrice recouvrant la surface de l'aluminium.

Bien que le Xefuryl s'adsorbe sur la surface de l'aluminium, comme le montrent les diagrammes de Nyquist, son efficacité pour inhiber la corrosion est considérée faible n'atteignant pas un taux d'inhibition de 50%. Cela suggère que l'interaction de Xefuryl n'est pas suffisante pour fournir une protection significative contre la corrosion [4].

**Tableau III.1 Paramètres d'impédance de l'AA2024 dans HCl 1mo/L, en absence et en présence de XFL à différentes concentrations, T = 298 K**

[XFL](mM)	Rs ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rtc ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$\Theta$	EI (%)
0	1.59	5.11	/	/
0.3	1.60	6.02	0.151	15.11
0.6	1.58	6.49	0.213	21.26
0.9	1.59	6.82	0.251	25.07
1.2	1.59	7.52	0.320	32.04

Le module d'impédance,  $|Z|$ , représenté sur le diagramme de Bode (figure III .2), montre une augmentation aux basses fréquences lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Cela indique une meilleure résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium dans une solution de HCl, grâce à l'adsorption des molécules inhibitrices qui bloquent les sites actifs. De plus, on observe un décalage de l'angle de phase vers des valeurs plus élevées (de 15 ° à 25 °) aux fréquences moyennes, en fonction de l'ajout de l'inhibiteur. Ce phénomène témoigne du renforcement de l'adsorption de XFL sur la surface métallique.



**Figure III.2** Evolution de l'amplitude et l'angle de phase du diagramme de Bode de l'AA2024 dans une solution HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations de XFL à 298 K.

### III.1.2 Courbes de polarisation potentiodynamiques

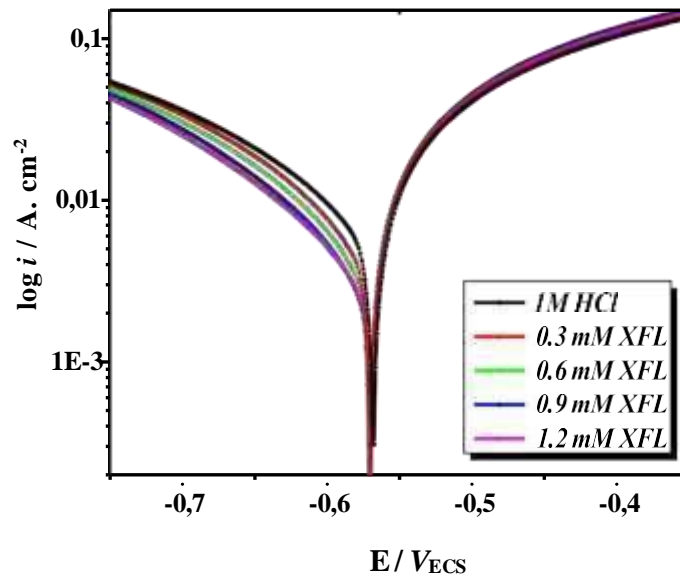
L'effet inhibiteur de xéfuryl sur le comportement à la corrosion de l'alliage AA2024 dans une solution de HCl à 1 mol/l est également examiné en utilisant la technique de polarisation potentiodynamique. La **figure III.3** représente les courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium enregistrées à différentes concentrations de XFL à 298K. Le **Tableau III.2** répertorie les paramètres électrochimiques.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI%), sont calculées en tenant compte des valeurs des densités de courant de corrosion selon l'équation

**III.2** ci-dessous :

$$EI(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inb)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{Eq. III. 2})$$

Où,  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr(inb)}}$  sont les valeurs de densités de courant de corrosion dans la solution sans et avec inhibiteur, respectivement.



**Figure III.3** Effet de la concentration de XFL sur les courbes de polarisation potentiodynamique de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L à 298 K

La **figure III.3** montre que la présence de XFL n'a pas modifié l'aspect global des courbes de Tafel, indiquant que le mécanisme de corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 reste inchangé. Il est important de noter qu'au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente, les droites de Tafel cathodiques se déplacent vers des densités de courant plus faibles. En revanche, l'influence de Xéfuryl sur les droites de Tafel anodiques est négligeable. Ainsi, on peut conclure que l'inhibiteur étudié agit principalement comme un inhibiteur de corrosion de type cathodique [5-6].

L'analyse des données présentées dans le **tableau III.2** indique que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) subit un léger déplacement négatif avec l'ajout de l'inhibiteur dans le milieu corrosif. De plus, les pentes de Tafel cathodiques ( $bc$ ) diminuent avec l'augmentation de la concentration en substance inhibitrice, ce qui suggère que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur les sites actifs cathodiques de la surface métallique [7], perturbant ainsi le processus d'évolution de l'hydrogène. En outre, au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente, la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue jusqu'à atteindre sa valeur la plus basse à la concentration optimale de 1,2 mM, correspondant à une efficacité inhibitrice (EI%) de 28,65%.

**Tableau III.2 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'AA2024 dans HCl 1 mol /L sans et avec différentes concentrations de XFL à 298 K**

[XFL] (mM)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (V/dec) <sup>-1</sup>	$-\beta_c$ (V/dec) <sup>-1</sup>	IE (%)	$\theta$
0	-568	23,86	0,121	0,217	/	/
0,3	-569	20,37	0,113	0,218	14.61	0,146
0,6	-570	19,19	0,103	0,167	19.56	0,196
0,9	-570	18,14	0,103	0,156	23.96	0,239
1,2	-571	17,02	0,101	0,129	28.65	0,286

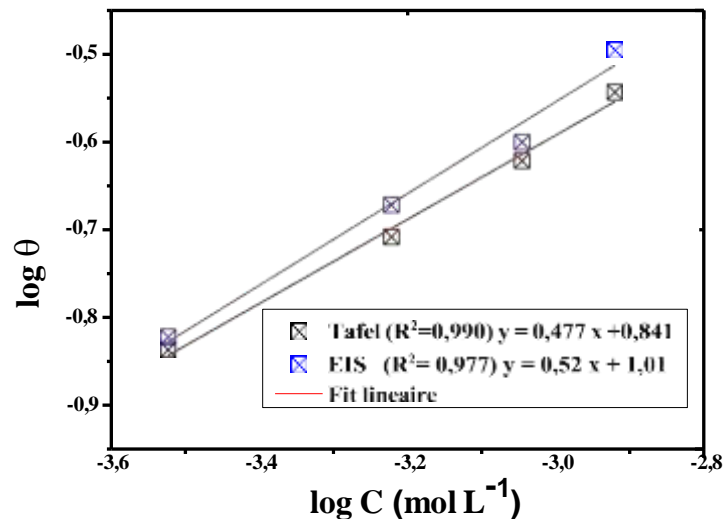
### III.2 Isotherme d'adsorption

Pour analyser et comprendre le comportement d'adsorption des molécules inhibitrices sur une surface métallique, plusieurs modèles d'isothermes peuvent être utilisés [8]. Parmi eux, l'isotherme de Freundlich semble convenir particulièrement bien aux données expérimentales obtenues par les méthodes de Tafel et d'impédances. L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui peut être utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. L'équation de l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation (Eq.III.3) suivante :

$$\log \theta = \log K + \frac{1}{n} \log C_{\text{inh}} \quad \text{Eq.III.3}$$

- $\theta$  est le taux de recouvrement de la surface,
- $C_{\text{inh}}$  est la concentration de l'inhibiteur,
- $K$  est la constante d'équilibre de Freundlich indicative de l'adsorption,
- $n$  est un indicateur de l'intensité de l'adsorption (qui reflète l'hétérogénéité de la surface).

En ce qui concerne notre travail, nous avons opté pour ce type d'isotherme pour décrire le mécanisme d'adsorption de la molécule Xéfuryl sur la surface de l'alliage AA2024. Pour ce faire, nous avons pris en considération les résultats issus des mesures d'impédance électrochimique et de la polarisation potentiodynamique. Les différents tracés ainsi obtenus sont illustrés sur la **figure III.4**.



**Figure III.4** Isotherme d'adsorption de Freundlich de XFL sur l'aluminium dans HCl 1 mol/L, T = 298 K.

Comme nous pouvons le constater sur la figure III.4, les tracés **Log θ** en fonction de **log C<sub>inh</sub>** sont linéaires avec des coefficients de corrélation  $R^2$  proches de 1. Cela indique que l'isotherme choisie semble convenable pour décrire le processus d'adsorption de XFL sur la surface de l'alliage d'aluminium AA2024. La constante d'adsorption  $K_{ads}$  correspondante peut être déduite des tracés précédents (ordonnée à l'origine). En utilisant les valeurs de  $K_{ads}$ , on peut déterminer celles de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  de Gibbs, qui est calculée à l'aide de la relation (Eq.III.4) suivante :

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln (55.5 \times K_{ads}) \quad (\text{Eq.III.4})$$

Où:

- R est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
- T est la température en Kelvin,
- $K_{ads}$  est la constante d'équilibre de l'adsorption,

Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques calculés à partir des isothermes de Freundlich (**Fig. III.4**) sont regroupées dans le **tableau III.3**.

**Tableau III.3 Valeurs des données thermodynamiques déduites des isothermes de Freundlich**

Paramètre	Tafel	EIS
R <sub>2</sub>	0,990	0.977
Pente	0,477	0.52
Intersection	0.841	1.01
K <sub>ads</sub> (L/mol)	6.93	10.23
ΔG <sub>ads</sub> (kJ/mol)	-14,76	-15.72

Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption. Si cette valeur est comprise entre -20 et -40 kJ/mol, l'adsorption observée est dite mixte. Pour des valeurs plus négatives que -40 kJ/mol, le type d'adsorption serait la chimisorption, tandis que pour des valeurs de  $\Delta G$  voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, la réaction entre l'inhibiteur et le métal se manifeste par des interactions de type électrostatiques (liaison val der Waals, hydrogène) caractérisant ainsi une physisorption [19, 20].

Concernant nos résultats, la valeur  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  obtenue est négative et inférieure en valeur absolue à -20 kJ/mol, ce qui indique que les molécules inhibitrices de Xéfuryl s'adsorbent spontanément à la surface de l'alliage d'aluminium par des interactions physiques (physisorption) [9-10].

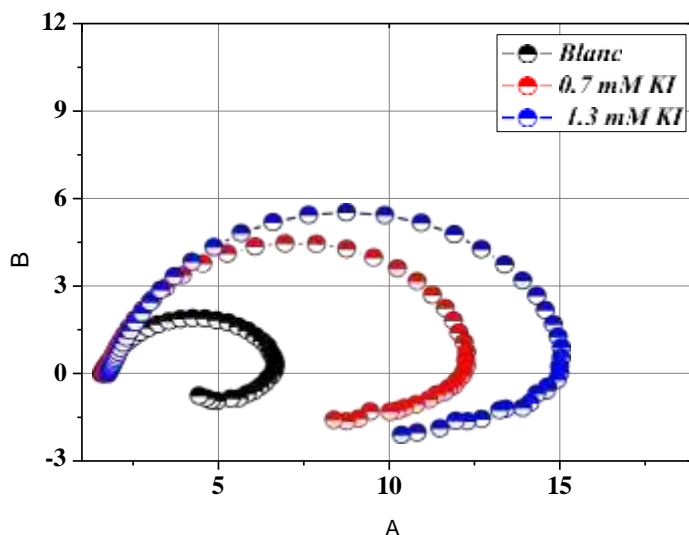
### III.3 Étude de l'effet synergique de XFL et KI vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1 mol/L

#### III.3.1 Effet de KI

##### III.3.1.1 Caractérisation électrochimique

###### III.3.1.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le comportement à la corrosion de l'aluminium dans une solution acide HCl 1 mol/L sans et avec différentes concentrations de KI, a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).



**Figure III.5** Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution de HCl 1 mol/L à 298 K, sans et avec KI à différentes concentrations

D'après les résultats présentés sur la **figure III.5**, il est clair que la présence de KI dans le milieu corrosif influe considérablement le comportement à la corrosion des alliages AA2024. On note, en effet, que l'augmentation de la concentration de KI entraîne une sensible élévation du diamètre des demi-cercles, ce qui est attribuée à l'adsorption de KI à la surface de l'aluminium, induisant l'augmentation de l'efficacité d'inhibitrice de l'AA2024.

Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le **tableau III .4**.

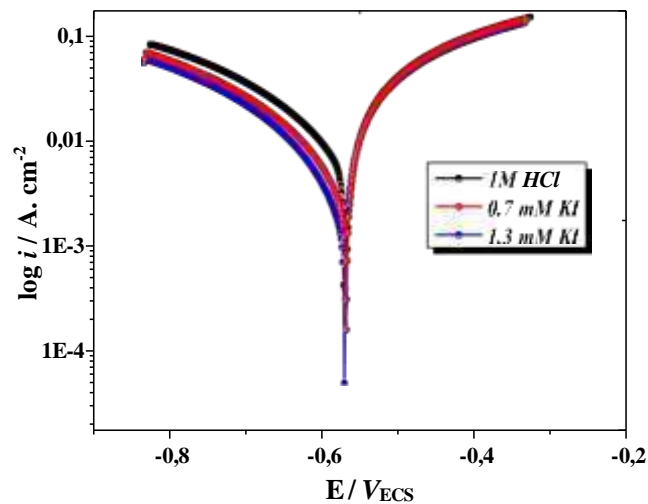
**Tableau III.4** Paramètres d'impédance de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L, sans et avec différentes concentrations de KI à 298 K.

[KI] (mM)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	$\Theta$	EI (%)
0	1.59	5.11	/	/
0.7	1.55	10.21	0.499	49.95
1,3	1.58	12.82	0.601	60.14

Comme nous pouvons le constater sur le **tableau III.4**, la résistance de transfert de charges  $R_{tc}$  a augmenté de  $5.11 \Omega.cm^2$  à  $12.82 \Omega.cm^2$  avec l'augmentation de la concentration de KI, offrant ainsi une efficacité d'inhibition de 60.14%.

### III.3.1.1.2 Courbes de polarisation potentiodynamiques

La **figure III.6** illustre les courbes de polarisation potentiodynamique enregistrées sur une électrode en alliage d'aluminium AA2024 immergée dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de KI à différentes concentrations.



**Figure III.6** Effet de la concentration de KI sur les courbes de polarisation potentiodynamique de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L à 298 K.

L'addition de KI dans le milieu a entraîné une diminution des courants partiels cathodiques. Ce déplacement des branches cathodiques vers des valeurs plus basses est la conséquence de l'inhibition de la réaction partielle cathodique.

**Tableau III.5** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'AA2024 dans HCl 1mol/L sans et avec différentes concentrations du KI à 298 K.

[KI] (mM)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (V/dec <sup>-1</sup> )	$-\beta_c$ (V/dec <sup>-1</sup> )	IE (%)	$\Theta$
0	-568	23,86	0,121	0,217	/	/
0,7	-569	12,36	0,119	0,211	48.2	0,482
1,3	-570	9,04	0,118	0,206	62.1	0,621

L'analyse des données consignées dans le tableau **III.5** révèle que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) enregistre un faible décalage négatif, en présence de différentes concentrations de KI dans le milieu corrosif. On remarque aussi les pentes de Tafel cathodique ( $b_c$ ), qui diminuent avec l'augmentation de la concentration de KI, un tel comportement résulte probablement de l'adsorption de  $I^-$  sur les sites actifs cathodiques de la surface métallique.

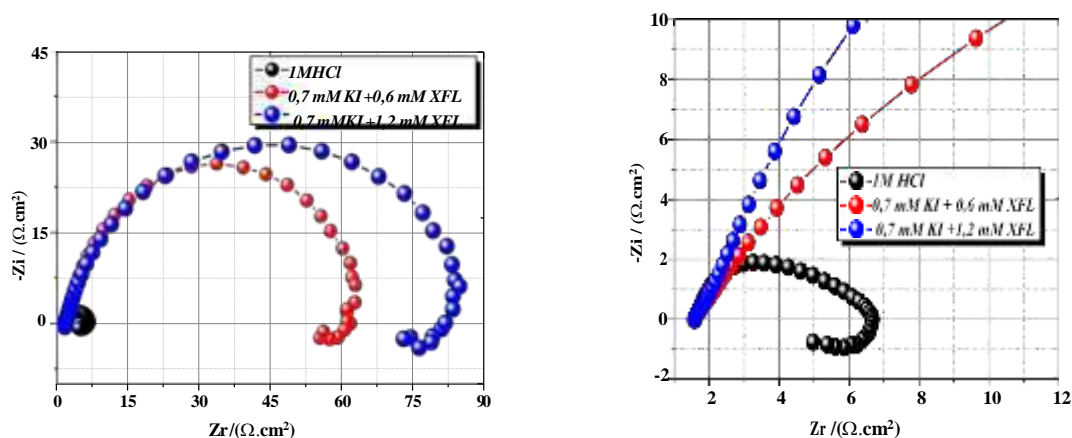
Par ailleurs, au fur et à mesure que la concentration de KI augmente, la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) diminue jusqu'à atteindre sa plus faible valeur à la concentration optimale de 1,3 mM, correspondant à la valeur de 62.1% d'efficacité inhibitrice (EI%).

### III.3.2 Effet synergique de KI + XFL

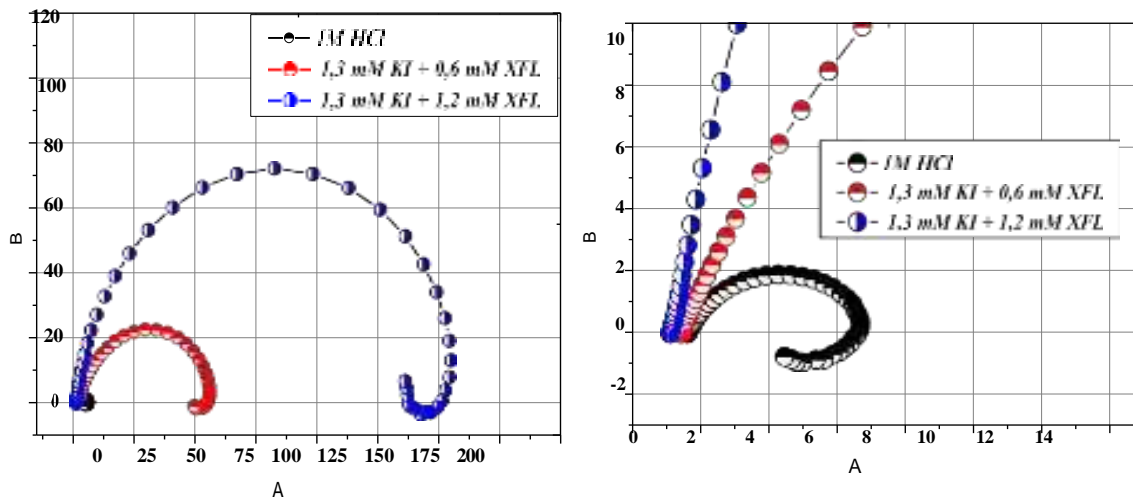
#### III.3.2.1 Caractérisation électrochimique

##### III.3.2.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

En vue de mettre en évidence l'effet synergique de KI sur le comportement inhibiteur de XFL vis à vis de la corrosion de l'alliage AA2024 dans une solution de HCl 1M, nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique en présence de KI et à différentes concentrations en XFL. Notons que cette série de mesure a été effectuée pour deux concentrations en KI (0,7 et 1,3 mM). Les spectres d'impédance, dans le plan de Nyquist, enregistrés pour chacune des deux concentrations en KI et à différentes concentrations en XFL sont illustrés sur les **figures III.7 et III.8**.



**Figure III.7** Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution HCl 1 mol/L + 0.7 mM de KI à 298 K, sans et avec différentes concentrations de XFL



**Figure III.8** Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'AA2024 dans une solution HCl 1 mol/L + 1.3 mM de KI à 298 K, sans et avec XFL à différentes concentrations .

De façon générale, les diagrammes présentés sur les figures III.7 et III.8 ont la même allure et ce quel que soit la concentration de XFL ou de l'ion iodure utilisée. Une telle évolution signifie que le mécanisme de corrosion de l'alliage AA 2024 n'est pas affecté par la variation de la concentration en inhibiteur et de celle en ions iodures. Ils sont caractérisés par la présence simultanée d'une boucle capacitive à haute fréquence (HF) et une boucle inductive à basse fréquence (BF).

On note en revanche que le diamètre des demi-cercles augmente avec l'augmentation de la concentration de XFL entraînant une élévation considérable de l'efficacité inhibitrice pour atteindre une valeur de 93.95 % à 1.2 mM de XFL et 0.7 mM KI et une valeur de 96.67 % avec 1.2 mM de XFL et 1.3 en KI. Un tel résultat indique que l'adsorption de la molécule inhibitrice XFL est très améliorée en présence de KI en raison de l'effet synergique des ions iodures.

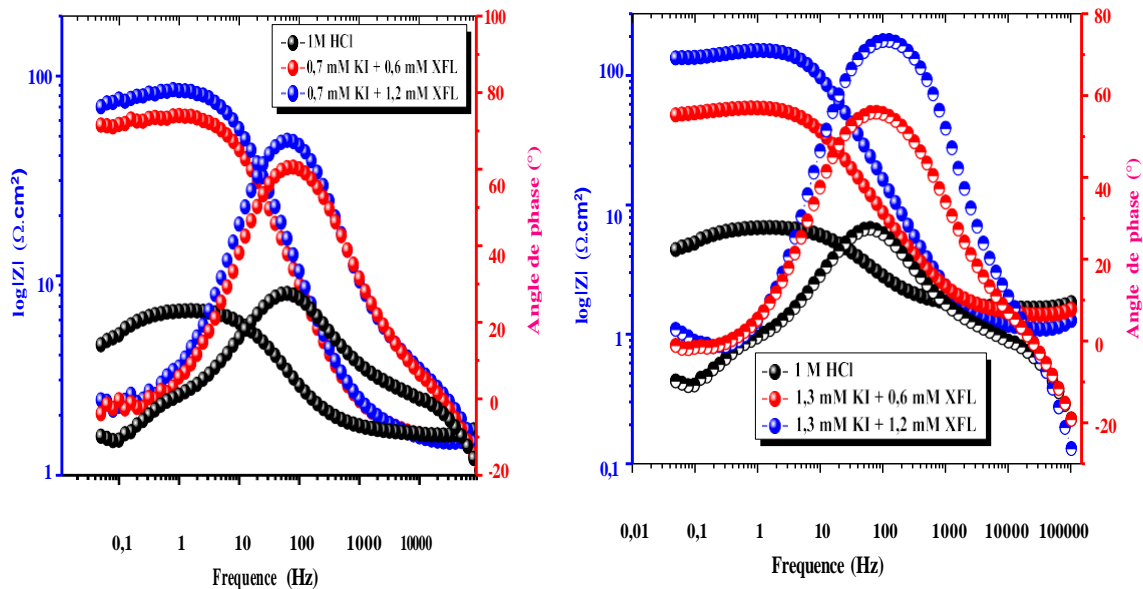
Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déduits des diagrammes de Nyquist décrits précédemment sont regroupés dans le **tableau III.6**.

**Tableau III.6 Paramètres d'impédance de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L + KI (0.7mM et 1.3 mM) sans et avec différentes concentrations de XFL à 298 K.**

[KI] (mM)	[XFL] (mM)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\Theta$	EI (%)
0	0	1.59	5.11	/	/
0.7	0	1.55	10.21	0.499	49.95
1.3	0	1.58	12.82	0.601	60.14
0.7	0.6	1.53	62.75	0.908	91.85
0.7	1.2	1.53	84.6	0.967	93.95
1.3	0.6	1.51	55.62	0.908	90.81
1.3	1.2	1.49	153.6	0.967	96.67

L'augmentation de  $R_{tc}$  de 5.11 à 84.6  $\Omega \text{ cm}^2$  avec la concentration 0.7 mM de KI et à 153.6  $\Omega \text{ cm}^2$  avec la concentration 1.3 mM de KI avec les différentes concentrations de XFL est signe de l'augmentation de l'adsorption de XFL en présence des ions iodures [10-11].

Par ailleurs, le module d'impédance  $|Z|$  et l'angle de phase (**figure III.8**) augmentent en présence de la concentration optimale de XFL (1,2 mM), où la résistance de transfert de charge augmente, avec un taux d'inhibition égale à 96.67 %, après l'addition de 0.7 et 1.3 mM KI avec différente concentration de XFL dans HCl 1 mol/L. Ces résultats indiquent que l'adsorption de la molécule XFL sur la surface de l'aluminium est fortement favorisée en présence de KI [12].

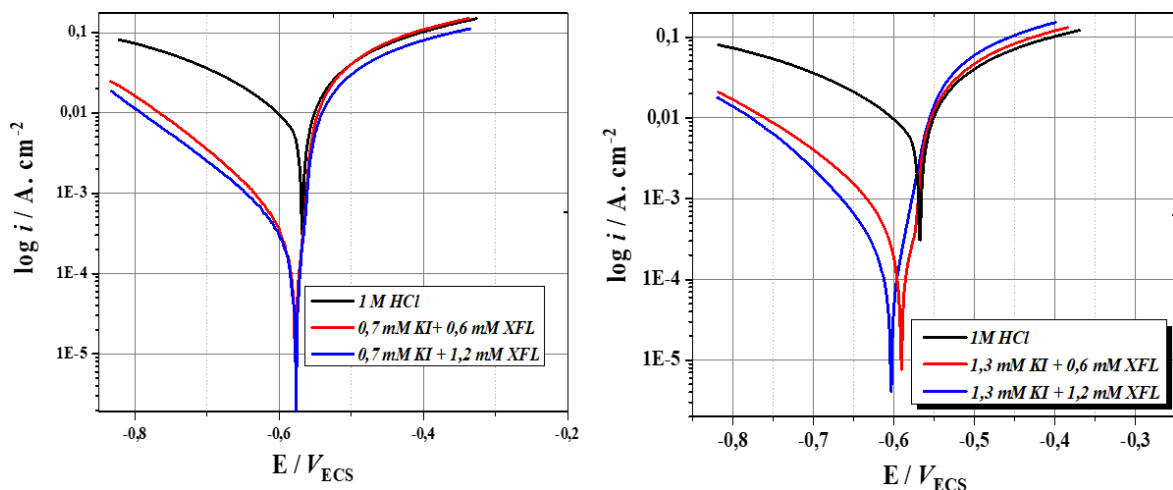


**Figure III.9** Evolution de l'amplitude et l'angle de phase du diagramme de Bode de l'aluminium 2024 dans une solution HCl 1 mol/L + KI (0.7 mM et 1.3 mM) sans et avec différentes concentrations de XFL

Le module d'impédance  $|Z|$  et l'angle de phase (**figure III.8**) augmentent en présence de différentes quantités de KI avec la concentration optimale de XFL (1,2 mM). Ces résultats indiquent qu'une quantité significative de XFL a été adsorbée à la surface de l'aluminium en présence de KI [12].

### III.3.2.1.2 Courbes de polarisation potentiodynamique

La **figure III.9** présente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'AA2024 en milieu HCl 1 mol/L à 298 K pour le système KI/XFL. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le **tableau III.7**.



**Figure III.10** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium 2024 dans HCl 1 mol/L + KI (0.7 mM et 1.3 mM) sans et avec XFL à différentes concentrations

L'addition de différentes concentrations de XFL dans le milieu contenant les ions iodures a entraîné un déplacement à la fois des branches anodiques et cathodiques vers des valeurs plus basses. Une telle évolution est la conséquence de l'inhibition à la fois des réactions de dissolution de l'alliage d'aluminium (réaction anodique) et de dégagement de l'hydrogène (réaction cathodique). Ceci est dû à l'effet de la synergie entre les ions iodures et la molécule XFL.

Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L + KI (0.7 mM et 1.2 mM) sans et avec différentes concentrations de XFL, déduits des courbes de polarisation (**Fig.III.9**) sont regroupés dans le **tableau III.7**.

**Tableau III.7 Paramètres électrochimiques de la corrosion de AA2024 dans HCl 1 mol/L + KI (0.7 mM et 1.2mM) sans et avec différentes concentrations de XFL à 298 K.**

[KI](mM)	[XFL](mM)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA /cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (V/dec) <sup>1</sup>	$-\beta_c$ (V/dec) <sup>1</sup>	IE (%)	$\theta$
0	0	-568	23.86	0.121	0.217	/	/
0.7	0	-569	12.36	0.119	0.211	48.2	0.482
1.3	0	-570	9.04	0.118	0.206	62.1	0.621
0.7	0.6	-569	1.72	0.105	0.175	92.77	0.928
0.7	1.2	-570	1.09	0.103	0.165	95.43	0.954
1.3	0.6	-569	1.94	0.101	0.161	91.84	0.918
1.3	1.2	-570	0.52	0.102	0.135	97.82	0.978

Les paramètres listés dans le **tableau III.7** montrent clairement l'action combinée de l'addition de différentes concentrations en KI à la solution de HCl 1 M contenant différentes concentrations de XFL. En effet, on observe une nette diminution de la densité de courant de corrosion de l'alliage AA2024 lorsque la concentration en inhibiteur augmente jusqu'à atteindre sa plus faible valeur à la concentration optimale de 1.3 mM KI et 1.2 mM XFL, induisant une valeur d'efficacité inhibitrice avoisinant 97.82 %.

Ainsi, on note que le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers le coté cathodique en présence des deux substances KI et la molécule inhibitrice XFL.

On remarque également une diminution des pentes de Tafel cathodiques (bc) avec l'augmentation à la fois de la concentration en KI et celle de la molécule inhibitrice. De telles évolutions sont signe de l'adsorption des molécules inhibitrices sur les sites actifs cathodique de la surface métalliques. Aussi, il est important de noter que la présence de KI dans le milieu corrosif favorise davantage l'adsorption de la molécule XFL sur la surface du métal. Cela suggère que plus la concentration en KI est élevée, plus I<sup>-</sup> chargé négativement s'adsorbe sur la surface de l'alliage AA2024, ce qui facilite par conséquent l'adsorption de la molécule inhibitrice XFL sur la surface métallique entraînant ainsi une amélioration considérable de l'efficacité inhibitrice [13].

Pour évaluer la synergie entre XFL et KI, on a calculé le paramètre de synergie  $S_\theta$  en utilisant les résultats de la méthode de Tafel et EIS. Les valeurs obtenues sont représentés dans le **tableau III.8**.

Tableau III.8 Paramètre de synergie

[KI]	[XFL]	$S_0$ (Tafel)	$S_0$ (EIS)
0.7	0.6	5.784	4.837
0.7	1.2	7.705	5.631
1.3	0.6	3.716	3.829
1.3	1.2	12.300	12.333

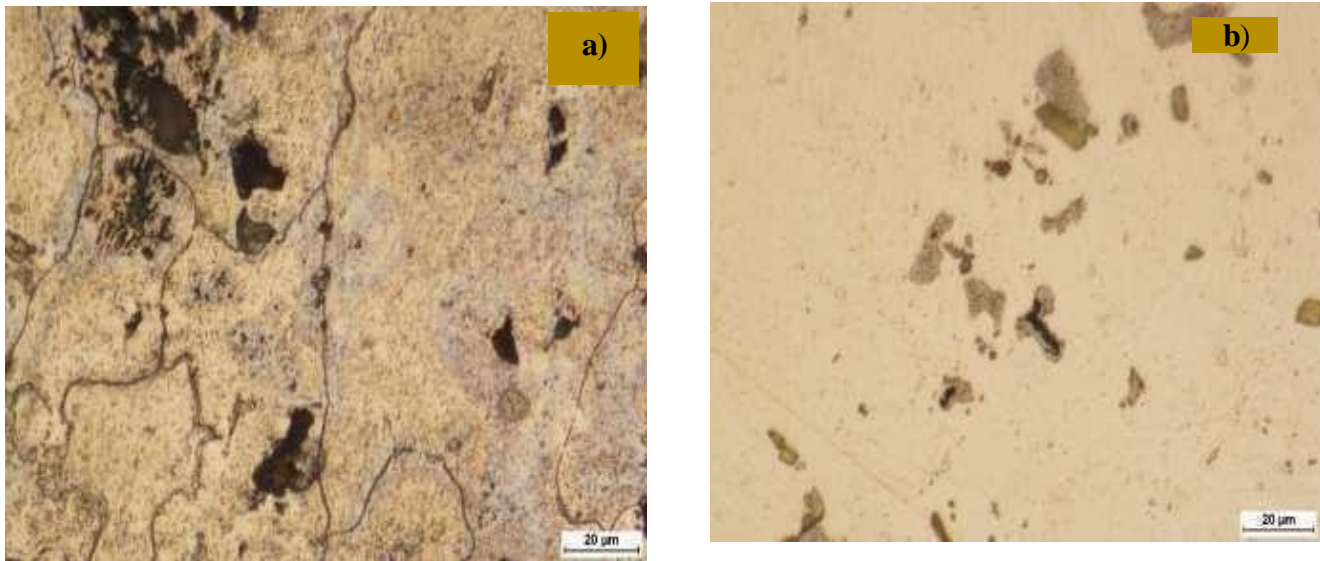
Les valeurs du paramètre de synergie  $S_0$  calculées sont toutes supérieures à 1, ce qui montre que l'inhibition de la corrosion est exercée par un effet synergétique. Cette synergie est de nature coopérative, signifiant que l'interaction entre les ions iodure et XFL renforce l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Cette coopération est particulièrement prononcée avec les concentrations optimales de XFL et KI, ce qui indique que ces conditions maximisent l'effet protecteur contre la corrosion de l'aluminium [14].

### III.4 Caractérisation de l'état de surface

#### III.4.1 Microscopie optique

Nous avons fait appel à la microscopie optique (MO), dans le but d'évaluer la morphologie de l'état de surface de l'aluminium et afin de démontrer que l'inhibition de la corrosion est due principalement à la formation d'une couche protectrice adsorbées à sa surface.

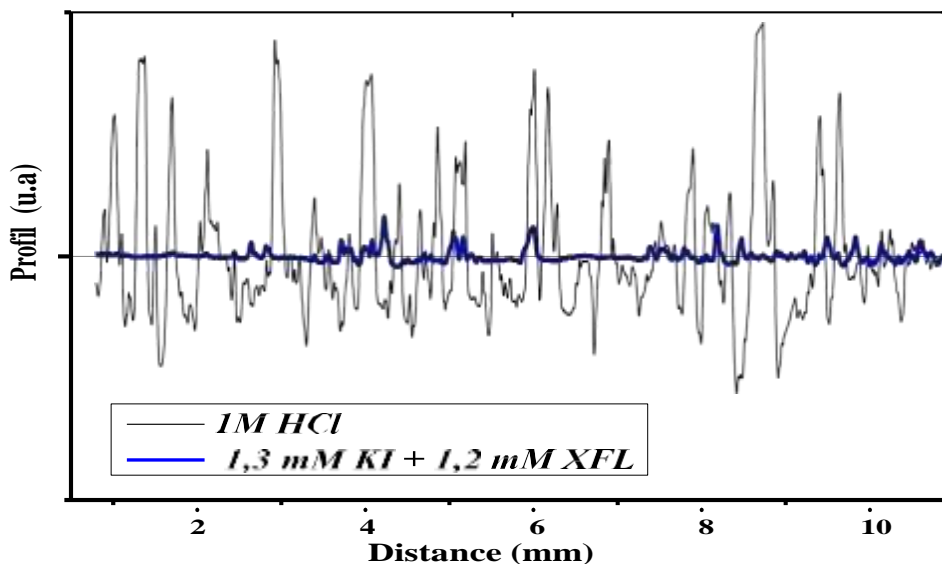
La **figure III.10** révèle que l'état de surface de l'aluminium immergé dans la solution acide sans inhibiteur est fortement corrodé, la couleur foncée est répandue sur la quasi-totalité de la surface. En revanche, on constate une nette amélioration de l'état de surface de l'aluminium immergé dans la solution inhibée [15-16].



**Figure III.11** Micrographies optiques de la surface de l'aluminium après 3h d'immersion dans a) HCl 1 mol/L, b) HCl 1 mol/L + 1.3 mM KI + 1,2 mM XFL.

#### III.4.2 Profilogramme de la surface

Le profilogramme relatif à l'échantillon corrodé présente des pics d'une hauteur remarquable, dus à la rugosité de la surface résultant du dépôt des produits de corrosion.

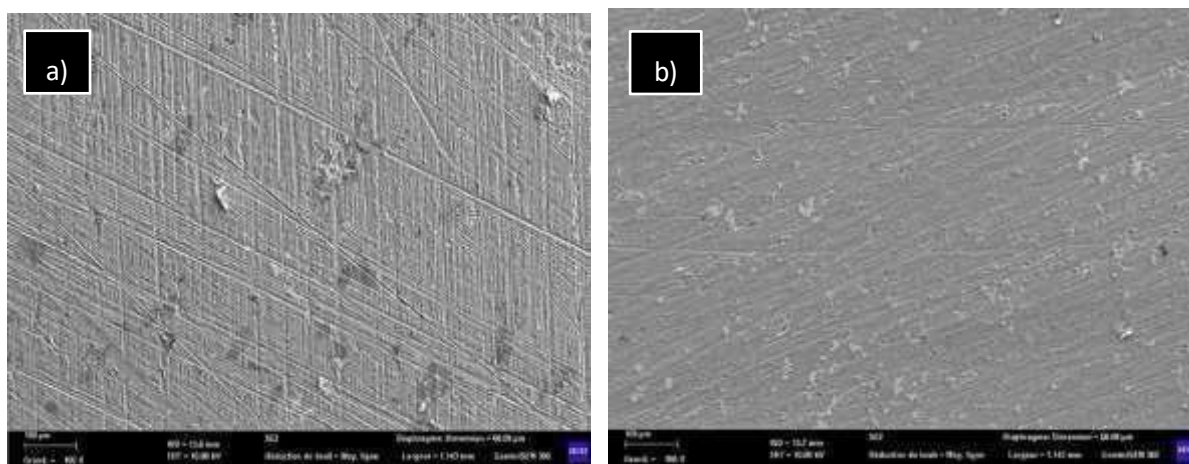


**Figure III.12** Profilogramme de AA2024 dans : HCl 1 mol/L en absence et en présence du mélange (XFL+ KI)

En revanche, la hauteur des pics du profilogramme, de la surface de l'échantillon protégée s'est réduite, confirmant la diminution de la rugosité de la surface, assurée par le film protecteur formé par le mélange (XFL + KI.)

### III.4.3 Microscopie électronique à balayage

Dans le but de compléter les résultats de l'analyse électrochimique et de confirmer le pouvoir inhibiteur de la molécule pharmaceutique Xéfuryl vis à vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans HCl 1M, nous avons caractérisé, à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), l'état de surface de l'alliage AA2024 immergé dans HCL 1M en absence et en présence simultanée de XFL et KI aux concentrations 1.2 mM et 1.3 mM respectivement. Les images MEB ainsi obtenues sont présentées sur la **figure III.13**.



**Figure III.13** Images MEB de l'alliage AA2024 immergé dans une solution de HCl 1M en absence et présence de XFL et KI (a) HCl 1 mol/L, (b) HCl 1 mol/L + 1.3 mM KI + 1,2 mM XFL, durée d'immersion = 3h

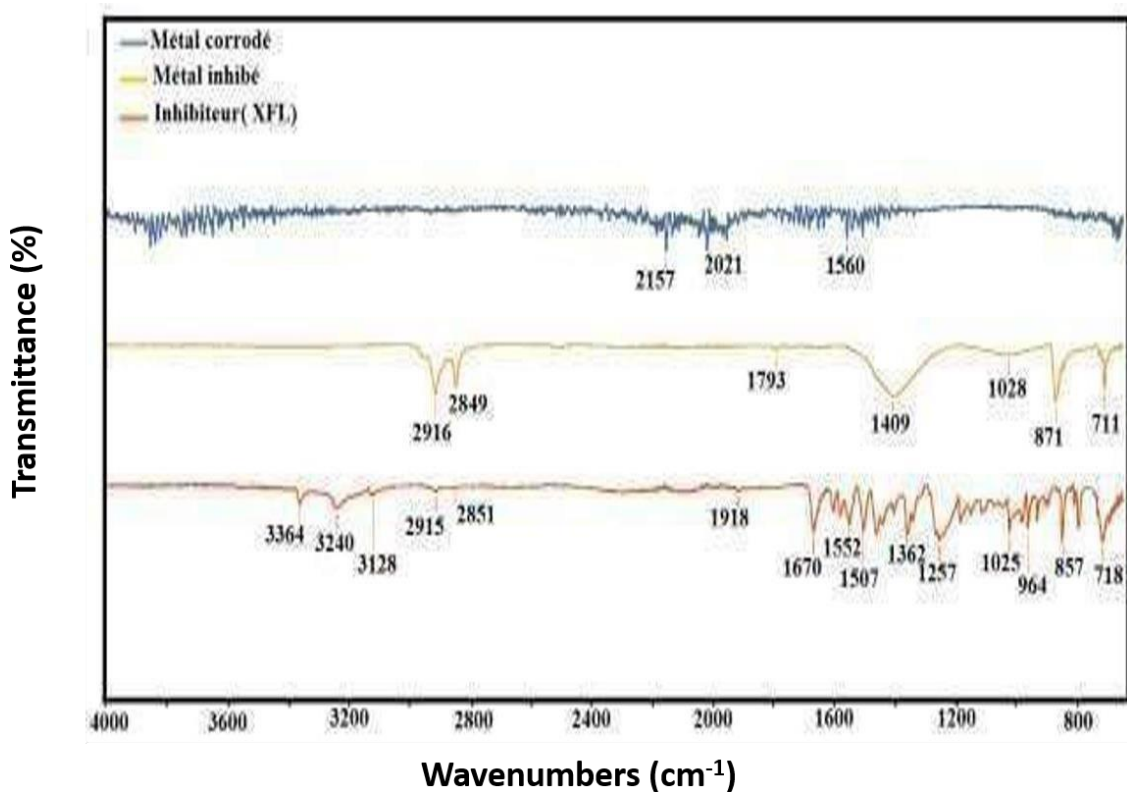
A travers les microstructures illustrées sur la **figure III.13**, il est clairement visible que l'aspect morphologique de l'alliage AA2024 change considérablement après ajout de XFL et KI dans le milieu corrosif. En effet, dans le cas de la solution corrosive exempte de l'inhibiteur, la surface de l'alliage AA2024 se caractérise par la présence d'irrégularités reflétant ainsi un aspect morphologique assez rugueux. De telles observations sont à l'origine de la dissolution de l'alliage engendrée par l'agressivité du milieu acide. Cela indique que l'alliage est fortement attaqué dans ces conditions.

Par contre dans la solution contenant le mélange (molécule inhibitrice et KI), il est bon de noter que la surface de l'alliage AA2024 semble moins endommagée. Dans ce cas, on fait apparaître un aspect morphologique assez homogène et relativement lisse incluant très peu de zones affectées, qui sont apparues sous formes de petites cavités. Dans de telles conditions, on peut dire que l'alliage AA2024 est protégé contre la corrosion suite à l'adsorption de XFL à sa

surface en formant un film protecteur. Ainsi, la dissolution de l'alliage AA2024 est fortement réduite en présence du mélange (XFL et KI).

#### III.4.4 Spectroscopie infrarouge

En vue de confirmer l'adsorption effective de XFL sur la surface du métal, nous avons analysé, par la spectroscopie infrarouge, l'inhibiteur seul ainsi que l'échantillon AA2024 après 3 heures d'immersion dans HCL 1M contenant 1.2 mM XFL et 1.3 mM KI. Les spectres FTIR (Fourrier Transformer Infrared Red) ainsi enregistrés sont illustrés sur la **figure III.14** :



**Figure III.14** Spectres FTIR du XFL et du film formé sur la surface l'AA2024 après 3 heures d'immersion dans HCl 1 mol/L contenant 1.2 mM XFL et 1.3 mM KI

Le spectre IR du Xefuryl révèle les pics suivants, correspondants aux groupes fonctionnels présents dans la molécule.

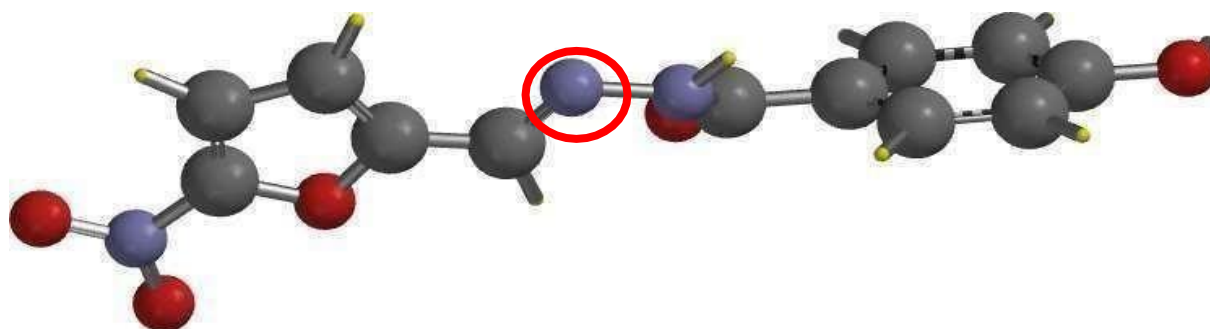
- **3364 cm<sup>-1</sup>** : Large pic correspondant à l'étirement N-H de l'amide.
- **3128 cm<sup>-1</sup>** : Pic correspondant à l'étirement C-H aromatique
- **2915 cm<sup>-1</sup>** : Pic correspondant à l'étirement C-H aliphatique
- **1670 cm<sup>-1</sup>** : Pic intense correspondant à l'étirement C=O de l'amide.
- **1552 cm<sup>-1</sup>** : Pic correspondant à l'étirement asymétrique NO<sub>2</sub> et à la bande Amide II.
- **1362 cm<sup>-1</sup>** : Pic correspondant à l'étirement symétrique NO<sub>2</sub>.
- **1257 cm<sup>-1</sup>** : Pic correspondant à l'étirement C-O du cycle furanique

La présence des pics caractéristiques du Xéfuryl dans le spectre infrarouge de la couche adsorbée sur l'aluminium, ainsi que leur absence dans le spectre des produits de corrosion de l'aluminium dans HCl seul, confirme l'adsorption effective du Xéfuryl sur la surface de l'aluminium. Les légers déplacements des pics dans le spectre relatif à la couche adsorbée est liée aux interactions spécifiques entre les groupes fonctionnels du Xéfuryl et la surface de l'aluminium, renforçant ainsi la conclusion que le Xéfuryl s'est effectivement adsorbé sur la surface métallique [17-19].

### III.5 Etude théorique de (Xéfuryl) XFL par la méthode DFT

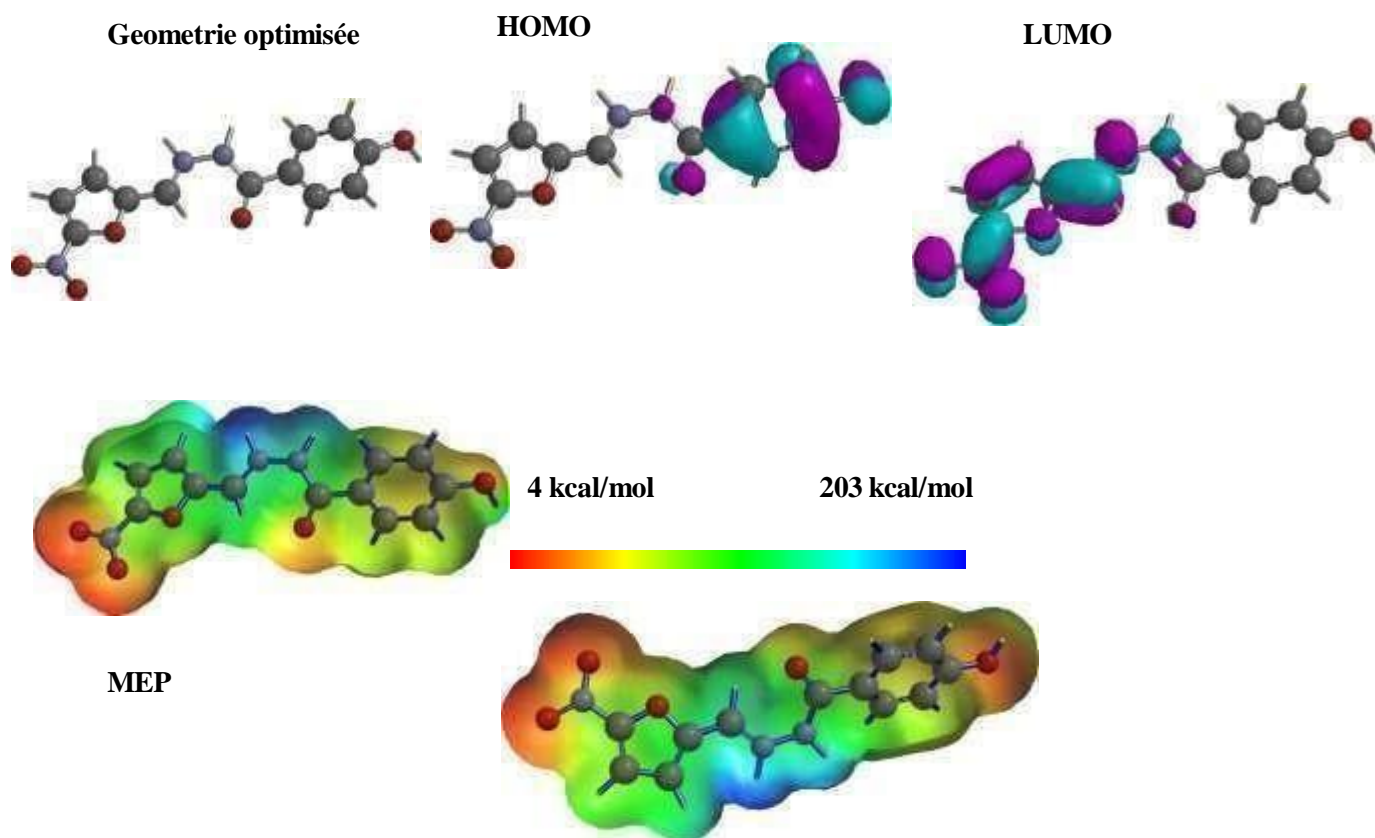
Les calculs de la chimie quantique sont utilisés pour comprendre la réactivité des molécules inhibitrices de corrosion des matériaux métalliques [20-26].

Le présent travail a pour objectif d'étudier la structure moléculaire et électronique de XFL afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ce composé et son efficacité inhibitrice (EI (%)).



**Figure III.15** Structure chimique optimisée de la molécule XFL sous sa forme neutre, soulignant le lieu de protonation

Le xéfuryl est un médicament antibactérien appartenant à la classe des nitrofuranes. Lorsqu'il est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1M, le xéfuryl peut se protoner [26]. La protonation se produira préférentiellement sur le site le plus basique de la molécule. Pour les molécules comportant des groupes amides ou hydrazides, ces groupes sont généralement les plus susceptibles à se protoner. Donc, la forme majoritaire du xéfurylium dans HCl 1M serait la forme protonée au niveau du groupe hydrazide [27-30]:



**Figure III.16** Structure chimique optimisée, HOMO, LUMO et MEP de la molécule XFL protonée

L'analyse des orbitales moléculaires du cation xéfuryl montre que la LUMO (orbital moléculaire vacant de plus basse énergie) est plus étendue que la HOMO (orbital moléculaire occupé de plus haute énergie). La LUMO englobe le groupement nitro furane ainsi que l'hydrazide, tandis que la HOMO est principalement localisé autour du groupement hydroxy phényl. Cette distribution indique que le xéfuryl<sup>+</sup> agit comme un bon accepteur d'électrons [30].

En raison de cette propriété d'accepteur d'électrons, le xéfuryl peut interagir favorablement avec des donneurs d'électrons, comme les ions iodure. Cette interaction synergétique entre le xéfuryl et les ions iodure peut renforcer l'adsorption du xéfuryl à la surface de l'aluminium, augmentant ainsi son efficacité inhibitrice contre la corrosion.

Les paramètres quantiques de la molécule de xéfurylium cation (XFL) sont consignés dans le tableau suivant. Ces paramètres soulignent la réactivité de la molécule, notamment par la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ), qui est négative, ce qui soutient davantage son caractère d'accepteur d'électrons [31-32].

**Tableau III.9 Paramètres quantique du cation Xefuryl**

Molécule	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ eV	$\Delta E$	Dipôle	$\chi$	$\eta$	$\omega$	$\varepsilon$	$\Delta N$
Xfl+	-6.36	-3.60	2.76	12.19	4.98	1.38	8.985	0.111	-0.63

Les paramètres quantiques indiquent clairement que le xéfuryl cation (XFL) est un excellent accepteur d'électrons. Cette propriété explique l'effet synergétique observé avec les ions iodure, qui, en tant que donneurs d'électrons, interagissent favorablement avec le xéfurylium. Cette interaction renforce l'adsorption de XFL sur les surfaces, augmentant ainsi son efficacité comme inhibiteur de corrosion.

## Références bibliographiques

- [1] Singh AK, Quraishi MA (2010) *Corros Sci* 52:1373-1385.
- [2] Oguzie EE, Li Y, Wang FH (2007) *J Colloid Interf Sci* 310: 90-98.
- [3] Bommersbach P, Dumont CA, Millet JP, Normand B (2006) *Electrochim Acta* 51:4011-4018.
- [4] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Sidahmed IM, El-Zayady AM, Saadawy M (2006) *Corros Sci* 48:2765-2779 .
- [4] Li X, Deng S, Fu H (2012) *Corros Sci* 62:163-175.
- [5] Singh A, Ansari KR, Haque J, Dohare P, Lgaz H, Salghi R, Quraishi M, *J Taiwan InstChem.E* 82:233-251.
- [6] Khan G, Basirun WJ, Kazi SN, Ahmed P, Magaji L, Ahmed SM, Khan GM, RehmanMA (2017) *J Colloid Interf Sci* 502:134-145.
- [7] Khaled KF (2008) *Electrochim Acta* 53: 3484-3492.
- [8] Abd- El Rehim SS, Ibrahim MAM, Khalid KF (2001) *Mater Chem Phys* 70: 268-273.
- [9] Solomon MM, Umoren SA (2015) *J Environ Chem Eng* 3: 1812-1826.
- [10] Yadav M, Kumar S, Gope L(2014) *J Adhes Sci Technol* 28: 1072-1089.
- [11] Badiea AM, Mohana KN (2009) *Corros Sci* 51: 2231-2241.
- [12] Solomon MM, Umoren SA, Udosoro II, Udoh AP (2010) *Corros Sci* 52:1317-1325.
- [13] El-Awady AA, Abd-El-Nabey BA, Aziz SG (1992) *J Electrochem Soc* 139: 2149-2154.
- [14] Obot IB, Ebenso EE, Obi-Egbedi NO, Afolabi AS, Gasem ZM (2012) *Res Chem Intermed*38:1761-1779.
- [15] Abdeli M, Ahmadi NP, Khosroshahi RA (2011) *J Solid State Electrochem* 15:1867-1873.
- [16] Nesic S (2007) *Corros Sci* 49: 4308-4338.
- [17] Goulart CM, Esteves-Souza A, Martinez-Huitle CA, Ferreira CJ, Medeiros MA, Echevarria A (2013) *Corros Sci* 67:281-291.
- [18] Lebrini M, Lagrenée M, Vezin H, Traisnel M, Bentiss F (2007) *Corros Sci* 49: 2254-2269.
- [19] Behpour M, Ghoreishi SM, Soltani N, Salavati-Niasari M, Hamadani M, Gandomi A(2008) *Corros Sci* 50: 2172-2181.

[20] Li X, Deng S, Fu H (2012) Corros Sci 55:280-288

[21] Szauer T, Brand A (1981) Electrochim Acta 26:1253-1256.

[22] Hamani H, Douadi T, Daoud D, Al-Noaimi M, Rikkouh R, Chafaa S (2017) Jelectroanal Chem 801:425-438.

# *Conclusion générale*

L'objectif principal assigné à ce travail était d'évaluer l'activité inhibitrice du composé pharmaceutique Xéfuryl et son effet synergétique avec les ions iodures vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 dans une solution de HCl 1M. Pour atteindre un tel objectif, un travail expérimental assez conséquent a été effectué, celui-ci est basé essentiellement sur l'utilisation des méthodes électrochimiques et diverses techniques de caractérisation de surface. De plus, une approche théorique mettant en évidence le mécanisme d'action de l'inhibiteur a été effectuée par la méthode DFT. Les résultats issus des deux approches ont reflété une parfaite corrélation confirmant ainsi un pouvoir inhibiteur assez appréciable du composé testé. A la lumière des résultats obtenus, plusieurs points essentiels peuvent être tirés :

- Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) montrent que le système composé de xéfuryl (XFL) et d'iodure de potassium (KI) atteint une efficacité maximale d'inhibition de 98%.
- Les courbes de Tafel indiquent que KI et XFL, pris séparément, ainsi que leurs systèmes mixtes, présentent un comportement inhibiteur principalement cathodique.
- L'étude du comportement d'adsorption de l'inhibiteur XFL montre qu'il suit le modèle d'isotherme de Freundlich, ce qui suggère une adsorption monomoléculaire sur la surface de l'alliage.
- Les valeurs du paramètre de synergie calculées sont supérieures à l'unité, ce qui signifie que l'efficacité d'inhibition améliorée par l'ajout d'iodure aux molécules de xéfuryl (XFL) est due à un effet de synergie coopérative.
- Les micrographies optiques et les profilogrammes ont montré clairement que les dommages causés par la solution acide à la surface de l'alliage d'aluminium sont considérablement réduits en présence du mélange inhibiteur (XFL + KI).
- Les analyses FTIR-ATR montrent que le xéfuryl est effectivement adsorbé sur la surface de l'alliage d'aluminium 2024, contribuant à la formation d'une couche protectrice organique. Cette couche réduit les dommages de corrosion causés par l'acide chlorhydrique.
- L'approche théorique utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP confirme les résultats des études expérimentales.

- le mécanisme d'adsorption synergique commence par l'adsorption des ions iodure sur la surface métallique, suivie de l'adsorption des molécules de XFL protonées par interactions coulombiennes. Cette séquence aboutit à la formation d'une couche protectrice qui limite significativement la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu acide.

En somme, on peut dire que ces résultats démontrent l'efficacité de la combinaison des inhibiteurs étudiés sur la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 en milieu acide HCl

## **Résumé**

Cette étude examine l'effet synergique des ions iodure et du médicament expiré Xefuryl (XFL) sur la prévention de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans un milieu corrosif HCl 1 M. L'analyse a fait appel à diverses méthodes : techniques électrochimiques, analyse de surface et étude théorique.

Les études électrochimiques ont démontré que l'ajout d'ions iodure améliore considérablement l'efficacité d'inhibition du XFL. L'efficacité d'inhibition la plus élevée est de 98 % pour la concentration optimale du mélange XFL et KI. Les données suggèrent que le médicament tout seul ou mélangé avec des ions iodure protège principalement les sites cathodiques sur la surface de l'aluminium.

L'adsorption du XFL sur la surface de l'aluminium suit le modèle isotherme d'adsorption de Freundlich. Les études thermodynamiques indiquent que le mécanisme d'adsorption de xéfuryl est une adsorption physique. L'analyse de surface, y compris la microscopie optique et la profilométrie en profondeur, corrobore en outre l'effet protecteur, montrant des dommages minimes par corrosion lorsque les inhibiteurs sont présents. FT-IR (ATR) a identifié les interactions chimiques entre les inhibiteurs et la surface de l'aluminium.

L'approche théorique appuie les résultats expérimentaux de l'adsorption physique. Et élucide la synergie coopérative entre le XFL et les ions iodure, renforçant la haute efficacité d'inhibition observée expérimentalement.

**Mots clés :** Corrosion, alliage d'aluminium AA2024, inhibiteurs de corrosion, Xéfuryl, SIE, PPD, MEB, TFD

## **Abstract**

This study investigates the synergistic effect of iodide ions and the expired drug Xefuryl (XFL) on preventing the corrosion of aluminum alloy 2024 in a 1 M HCl corrosive medium. The analysis involved various methods: electrochemical techniques, surface analysis, and theoretical studies.

Electrochemical Studies demonstrated that the addition of iodide ions significantly enhances the inhibition efficiency of XFL. The highest inhibition efficiency achieved was 98% for the optimal concentration of the XFL and KI mixture. The data suggest that both the drug inhibitor and the mixed solution with iodide ions predominantly protect the cathodic sites on the aluminum surface.

The adsorption of XFL on the aluminum surface follows the Freundlich adsorption isothermal model. Thermodynamic studies indicate that the adsorption mechanism of the drug inhibitor is physical adsorption. Surface analysis including optical microscopy and depth profilometry further corroborates the protective effect, showing minimal corrosion damage when the inhibitors are present. FT-IR (ATR) identified the chemical interactions between the inhibitors and the aluminum surface.

Theoretical Approaches Supported the experimental findings of physical adsorption and elucidated the cooperative synergy between XFL and iodide ions, reinforcing the high inhibition efficiency observed experimentally.

**Keywords :** Corrosion, AA2024 aluminium alloy, corrosion inhibitors, Xéfuryl, EIS, PDP, SEM, DFT