



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

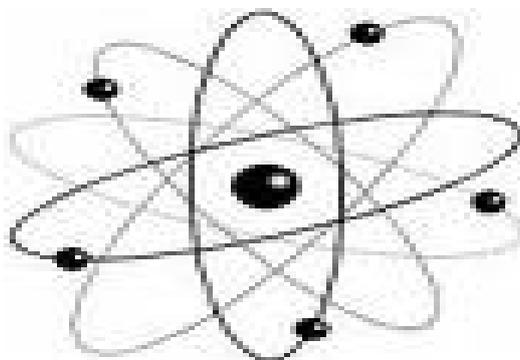


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Photovoltaïque



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Effet d'un inhibiteur organique (extraits de Juniperus phoenicea) sur la corrosion de l'acier dans un milieu acide chlorhydrique (0,5M HCl)

Présenté par:

LEMMOUCHI Nouredine

Devant le Jury Composé par :

Chahinez SIAD

Saida MARMI

Samira Zerman

MCA

M.CB

M.AA

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté. Ainsi que la conscience d'avoir pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère et mon père qui me sont très chers,

Mes frères : Samir, Khyreddine, Abd-Elrezzaq , et mes sœur : Soumia, Hadjer.

Mon encadreur : S. Marmi.

Toute la famille lemmouchi et tous mes collègues et mes amis : Fouzi Khedhri, Hassan Dadi , Khalef Derbali, Med saleh baghezza

Tous mes enseignants, tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette recherche scientifique,

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

*En second lieu, Je présente mes sincères remerciements avec mes profonds respects à mon encadreur le Dr. **MARMI Saida**, pour l'aide et d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigués durant toute la période de préparation de ce travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury composé de :

***Dr. SIAD CHAHINEZ**, pour avoir accepté de présider notre jury.
Madame.Zerman Samira d'avoir accepté d'évaluer notre travail.*

Sans oublier de présenter mes remerciements à : ma famille, mes enseignants et toutes mes amies.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I: Notions fondamentales et Moyens de protection

Tableau I.1. morphologie de la corrosion.....	05
Tableau I.2. Quelques facteurs influençant la corrosion.....	10
Tableau I.3. Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux.....	11

Chapitre II: Matériaux et Procédures expérimentales

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier C45 étudié.....	26
--	----

Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur.....	40
Tableau III .2. Variation de la vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion.....	42
Tableau III.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5M sans et avec addition des inhibiteur.....	44
Tableau III.4. Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu HCl 0,5 M en absence et en présence l'inhibiteur.....	48
Tableau III.5. Variation de θ en fonction de la concentration en extrait de <i>Juniperus phoenicea</i>	50
Tableau III.6. Energies standards d'adsorption.....	54
Tableau. III.7. Constantes d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption à différentes températures.....	56
Tableau III.8. Paramètres thermodynamiques de <i>Juniperus phoenicea</i> en HCl 0,5M pour différentes températures	57
Tableau III.9. Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C45 dans 0,5 M HCl en absence et en présence de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> à différentes concentrations...	59
Tableau III.10. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> à la température ambiante.....	62

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Notions fondamentales et Moyens de protection

Fig.I.1. Corrosion uniforme d'une chicane En acier dans un échangeur.....	05
Fig .I.2. Corrosion par piqûres.....	06
Fig.I.3. Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux.....	06
Fig.I.4. Corrosion inter granulaire.....	07
Fig.I.5. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....	08
Fig.I.6. Corrosion Caverneuse.....	08
Fig.I.7. Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.....	08
Fig.I.8. Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.....	09
Fig .I.9. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	13
Fig.I.10. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	14
Fig I.11. passivation d'un métal par un inhibiteur oxydant.....	16
Fig.I.12. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	18

Chapitre II: Matériaux et Procédures expérimentales

Fig. II.1. Une polisseuse mécanique.....	27
Fig. II.2. Les étapes de préparation d'extrait de Juniperus phoenicea.....	28
Fig. II. 3. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue (marmi hayat)	30
Fig. II.4. La cellule électrolytique.....	31
Fig.II.5. Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique.....	32
Fig. II.6. Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.....	33
Fig.II.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3...	34
Fig.II.8. Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage	35
Fig.II.9. Diffractomètre des rayons X.....	37

Chapitre III: Résultats et Discussions

Fig.III.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	40
Fig.III.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	41
Fig. III.3 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 0.5M en fonction du temps d'immersion à T=16°C en absence et en présence de l'inhibiteur.....	42
Fig. III.4. Variation du pouvoir inhibiteurs de l'extrait de l'extrait <i>Juniperus phoenicea</i> en fonction du temps d'immersion dans le HCl 0,5 M.....	43
Fig. III.5. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température.....	45
Fig.III.6. la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.....	45
Fig.III.7. Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 0,5M HCl sans et avec inhibiteur (extrait de <i>Juniperus phoenicea</i>) $\log V_{\text{corr}} = f(1/T)$	47
Fig. III.8. Courbes d'Arrhenius de l'acier dans 0,5 M HCl de $\log (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$	48
Fig.III.9. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle de Langmuir.....	51
Fig. III. 10. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle de Temkin.....	51
Fig. III.11. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle de Frumkin.....	52
Fig.III.12. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle de Freundlich.....	52
Fig.III.13. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle d'El-Alwado.....	53
Fig. III.14. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle de Flory Huggins.....	53
Fig. III.15. L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.....	55
Fig. III.16. L'évolution de K en fonction de la température ($\ln K$)= $f(1/T)$	56
Fig.III.17 Courbes de polarisation de l'acier obtenues après 30min d'immersion dans unesolution HCl 0,5M sans et avec addition inhibiteur à différentes concentrations.....	58
Fig.III.18. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	61
Fig. III.19. Isothermes d'adsorption de l'extrait de <i>Juniperus phoenicea</i> selon le modèle de Freundlich.....	62

Fig .III.20. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Juniperus phoenicea* en fonction de sa concentration dans HCl 0.5M obtenu par les deux méthodes d'études..... 63

Fig.III. 21. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 2h d'immersion dans HCl 0,5M: (a) blank (b) en absence d'inhibiteur, (c) en présence d'inhibiteur..... 64

Fig.III.22. DRX de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur..... 66

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

Chapitre I : Notions fondamentales et Moyens de protection

I.1. GENERALITES SUR LA CORROSION.....	04
I.1.1. Introduction.....	04
I.1.2. Définition	04
I.1.3. Types de corrosion électrochimique.....	05
I.1.3.1. Corrosion uniforme ou généralisé.....	05
I.1.3.2. Corrosion localisés.....	06
I.1.3.2.1. Corrosion par piqûre	06
I.1.3.2.2. Corrosion sous contrainte.....	06
I.1.3.2.3. Corrosion inter granulaire.....	07
I.1.3.2.4. Corrosion par crevasses	07
I.1.3.2.5. Corrosion sélective.....	08
I.1.3.2.6. Corrosion Galvanique.....	08
I.1.4. Facteurs de la corrosion.....	09
I.2. Moyens de protection contre la corrosion	10
I.2.1. Les inhibiteurs de la corrosion.....	12
I.2.1.1. Définition.....	12
I.2.1.2. Propriétés.....	12
I.2.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion.....	12
I.2.3. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	13
I.2.3.1. Nature de l'inhibiteur.....	13
I.2.3.1.1. Les inhibiteurs organiques	13
I.2.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	14
I.2.3.2. Classification par réaction partielle.....	15
I.2.3.2.1. Inhibiteurs anodiques.....	15
I.2.3.2.2. Inhibiteurs cathodiques.....	15

I.2.3.2.3. Inhibiteurs mixtes.....	15
I.2.3.3. Classification par mécanisme réactionnel.....	15
I.2.3.3.1. Inhibition par passivation.....	15
I.2.3.3.2. Inhibition par précipitation	16
I.2.3.3.3. Inhibition par adsorption.....	17
I.2.3.4. Classification par domaine d'application.....	17
I.2.3.4.1. Inhibition en milieu acide.....	17
I.2.3.4.2. Inhibition en milieu neutre.....	18
I.2.3.4.3. Inhibition en phase gazeuse.....	18
I.2.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	18
I.2.4.1. Isotherme de Langmuir	18
I.2.4.2. Isotherme de Temkin.....	19
I.2.4.3. Isotherme de Frumkin.....	19
I.2.4.4. Isotherme de type Freundlich.....	20
I.2.5. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion.....	20
I.2.5.1. Energie libre d'adsorption.....	22
I.2.5.2 L'enthalpie ΔH et l'entropie (ΔS).....	22
Références bibliographiques.....	24

Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales

II.1. Introduction.....	26
II.2. Matériau et Matériels nécessaire.....	26
II.2.1. Matériau utilisé	26
II.2.2. Matériels utilisés.....	26
II.3. Mode opératoire.....	27
II.3.1. Préparation des échantillons.....	27
II.3.1.1. Découper les échantillons.....	27
II.3.1.2. Polissage	27
II.3.2. Préparation des solutions.....	27
II.3.2.1. Solutions électrolytiques.....	27
II.3.2.2. Solutions inhibitrice.....	27
II.4. Techniques d'essais	29

II.4.1. Techniques de la masse perdue	29
II.4.1.1 Théorie et principe de la technique de masse perdue.....	29
II.4.1.2 Manipulation de la technique de masse perdue.....	29
II.4.2. Les courbes de polarisation.....	30
II.4.2.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage.....	30
II.4.2.2. Manipulation de la technique potentiodynamiques	31
II.5. Méthodes d'analyses.....	34
II.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
II.5.2. Diffraction des rayons X.....	36
Références bibliographiques.....	38

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	39
III.2. Etude gravimétrique.....	39
III.2.1. Effet de la concentration.....	39
III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice.....	41
III.2.3. Effet de la température.....	44
III.2.3.1. Détermination des énergies d'activation.....	46
III.2.3.2. Isotherme d'adsorption.....	49
III.3. Etude électrochimique.....	57
III.3.1. Les courbes de polarisation.....	58
III.4. Etude structurale.....	63
III.4.1. La morphologie.....	63
III.4.2. Diffraction des rayons X.....	65
Références bibliographiques.....	68
Conclusion générale.....	70

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie [1], génie civil [2], transport, machines, matériaux médicaux [3], composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés les couts de corrosion représentent trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [4].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [5].

Les inhibiteurs les plus habituellement usée sont des molécules organiques. Ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. Lors de l'incorporation de l'inhibiteurs dans la double couche électrique trouvée a la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur modifie la distribution de charge, et par conséquence le potentiel [6-8].

La majorité des inhibiteurs capable d'agir en milieu acide sont des composés organiques. Mais des composés inorganiques peuvent également être efficaces. Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action. Le premier mécanisme est par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche protectrice, généralement une couche d oxyde. Le deuxième mécanisme est par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate l'endroit vulnérable de la couche superficielle préexistante [9].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les composés organiques azotés et ont démontré que ces inhibiteurs ont une bonne efficacité inhibitrice sur les différents matériaux et dans différents milieux corrosifs [10]. Cependant, ces composés présentent des effets toxiques sur l'organisme et empoisonnent l'environnement [11]. Par conséquent, en raison des

préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs verts de corrosion [12-15]. Ils sont utilisés pour la protection des métaux dans l'environnement, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [16].

Pour ces raisons, nous avons proposé cette recherche fondamentale qui représente l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier dans une solution HCl 0,5M, en utilisant les extraits de *Juniperus phoenicea* comme inhibiteur.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de l'acier en milieu HCl 0,5M et à déterminer l'efficacité inhibitrice de composé en l'occurrence le extraits de *Juniperus phoenicea* qui présentent l'avantage de ne pas être toxiques. Des mesures gravimétriques et électrochimiques ont été réalisées pour mener cette étude.

Ce qui nous permettra de comprendre le comportement électrochimique de chaque inhibiteur de corrosion dans les différentes phases et à l'interface métal / solution.

Ce travail est divisé en trois parties essentielles comportant ainsi:

Une étude théorique qui consiste à des généralités sur la corrosion des métaux et les notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

Dans la deuxième partie, on a présenté les matériaux utilisés et les procédures expérimentales.

La dernière partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et les analyses qui en sont dégagés.

Une conclusion générale résume les principaux résultats entrepris.

- [1] Mocachi K., Hamel A., Zazoua A. et Kherrat R. *Revue des Energies Renouvelables*. 2008, 11(3), 357-362.
- [2] AFGC. Cefracor, 2003, *Réhabilitation du biton armé dégradé par la corrosion*, Centre Français Anti-Corrosion.
- [3] Grosogeat B., Colon P. 2010, *La corrosion*, Université Médicale Virtuelle Francophone.
- [4] Landolt D. 1993, *Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, Vol12, Presse Polytechniques et Universitaire Ramandes.
- [5] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975)
- [6] A.A. Aksüt et A.N. önal, *Corrosion Science*, Vol. 39, 1997.
- [7] T. Yingchu, Z. Quanzhong, G. Zhimang, J. Wenli and C. Sinong, *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, Vol. 1,N°2, 1996
- [8] E. Stupnisek-Lisac and Z. Ademovic, *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Forrara, Italy, N.S. Sez suppl 5, 1995.
- [9] E. Luminita-Dinstirbu, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France, 2005.
- [10]. Tourabi M., Nohair K., Nyassi A., Hammouti B., Chetouani A., Bentiss F., *Mor. J. Chem.* 1 (2013)
- [11]. Eddy N.O., Ebenso E.E., *Pure Appl. Chem.* 2 (2008)
- [12]. Gualdrón A.F., Becerra E.N., Peña D.Y., Gutiérrez J.C., Becerra H.Q., *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013)
- [13]. Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R., Hammouti B., Chahboun N., Ben Hmamou D. , Hmamouchi R., Lakhlifi T., Rochdi A., El Assyry A., *Mor. J. Chem.* 2 (2014)
- [14]. El bribri A., El attari H., SINIT M., Tabyaoui M., *Mor. J. Chem.* 3 (2015).
- [15]. Lotfi N., Lgaz H., Belkhaouda M., Larouj M., Salghi R., Jodeh S., Oudda H., Hammouti B., *Arab. J. Chem. Envir. Rese.*1 (2014)
- [16]Chaieb E., Bouyanzer A., Hammouti B., Benkaddour M., *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005)

Chapitre I

Notions Fondamentales et Moyens de Protection

I.1. GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1.1. Introduction

En service, les matériaux métalliques se trouvent souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La tendance générale des systèmes physiques à acquérir un état thermodynamiquement plus stable se manifeste alors par le phénomène de corrosion. Cette dernière cause de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des structures métalliques [1].

L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

I.1.2. Définition

La corrosion est le phénomène d'interaction entre un métal ou alliage métallique et son environnement et qui entraîne une détérioration des propriétés utiles du métal permettant ainsi un retour à la situation stable de sulfure, d'oxyde [2] qui était la sienne avant les opérations d'élaboration et d'extraction. Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition, les plastiques peuvent gonfler ou craquer, le bois peut se fendre ou s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux [3].

D'une façon générale, la corrosion peut être de deux types: corrosion sèche et corrosion électrochimique.

- La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des température élevées.

La réaction qui se produit est de la forme :



La corrosion électrochimique est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus. Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions ; les courants ioniques mis en jeu donnent au phénomène de la corrosion un aspect particulier. C'est ce qu'on appelle corrosion électrochimique. Elle diffère de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal. Les principaux oxydants sont :

- Les protons solvatés
- L'oxygène dissous

- On trouve aussi les cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+}), les anions (NO_2 , NO_3^- , CrO_4^- , MnO_4^-) et les gaz dissous (O_3 , Cl_2 , SO_3) [1].

I.1.3. Types de corrosion électrochimique

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion : uniforme ou généralisée, localisée

Tableau I.1. morphologie de la corrosion[4,5].

Corrosion uniforme ou généralisée	Corrosion localisée
La corrosion peut-être soit généralisée sur toutes les surfaces des matériaux qui jouent le rôle à la fois d'anode à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau.	C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Galvanique; Inter-granulaire; sélective Par crevasses; Par piqûres; Sous contrainte;

I.1.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée

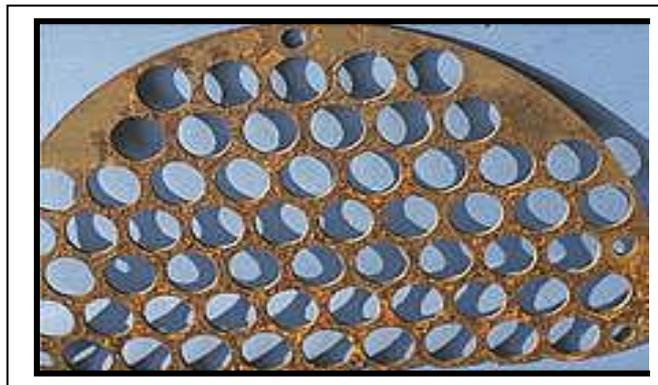


Fig.I.1. Corrosion uniforme d'une chicane En acier dans un échangeur

C'est la plus banale et la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique.

Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps [6].

I.1.3.2. Corrosion localisés

I.1.3.2.1. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre ou piqûration est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives. L'attaque se limite à des trous localisés qui pourront progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface demeure intact. L'installation peut être perforée en quelques jours sans perte de masse appréciable [7].

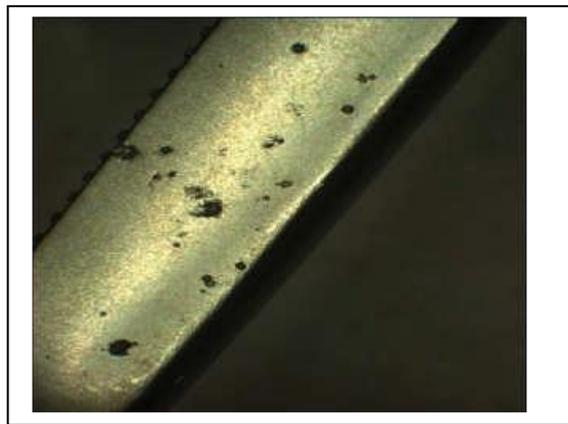


Fig .I.2. Corrosion par piqûres

I.1.3.2.2. Corrosion sous contrainte

Beaucoup d'alliages, soumis à des contraintes externes ou internes présentent des fissures intergranulaires ou transgranulaires. Lorsqu'ils sont dans un environnement corrosif, il y a une action conjointe de l'environnement et des contraintes mécaniques. La fissuration par corrosion sous contrainte est essentiellement étudiée sur des alliages; il faut toutefois noter qu'elle a été observée sur des métaux purs (Fe et Cr) ou elle semble être associée à des impuretés aux joints de grains [8].

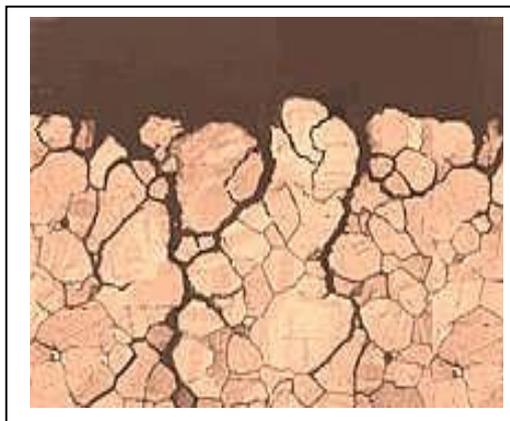


Fig.I.3. Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux

I.1.3.2.3. Corrosion inter granulaire

La corrosion inter granulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains. Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au coeur du grain [9].



Fig.I.4. Corrosion inter granulaire

I.1.3.2.4. Corrosion par crevasses

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres, à l'intérieur des crevasses et fissures fermées par :

- la géométrie des structures (rivetage, filetage etc.....)
- le contact du métal avec des parties non métalliques.
- le dépôt de particules en suspension dans la solution.

Bien que la corrosion cavernueuse puisse se produire dans la majorité des solutions corrosives, ce type de corrosion se rencontre surtout dans les solutions neutres.

Par ailleurs dans les alliages de cuivre (bronze en particulier), la corrosion cavernueuse paraît principalement liée aux différences de concentration d'ions cuivriques. Elle se produit alors dans la région, où la concentration d'ion cuivre est plus faible : la partie extérieure de l'interstice se corrode. Comme ce type de corrosion est très général, la meilleure méthode pour l'éviter consiste généralement à intervenir au niveau de la conception des structures. Il s'agit d'éviter les conditions géométriques susceptibles de favoriser cette corrosion [10].



Fig.I.5. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

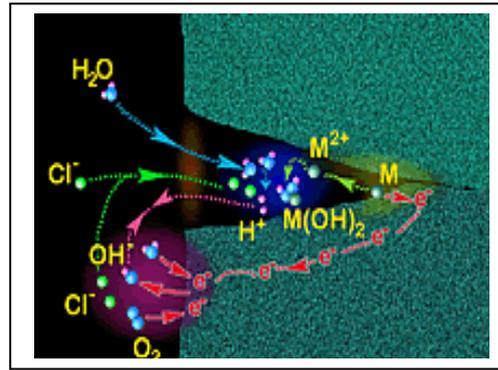


Fig.I.6. Corrosion Caverneuse

I.1.3.2.5. Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion apparaît pour certaines nuances d'alliages dont les éléments de base sont caractérisés par des potentiels électrochimiques différents. Les exemples les plus spectaculaires de corrosion élective se manifestent dans les laitons (Zn-Cu). Le métal le moins noble (Zn) s'oxyde préférentiellement au cuivre, on assiste alors à une désinsification du laiton. Dans ce cas le laiton se colore en rouge ; il devient poreux et très fragile, sans que les dimensions de la pièce soient modifiées [11].



Fig.I.7. Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

I.1.3.2.6. Corrosion Galvanique

Contrairement aux corrosions par piqures, sous contrainte, intercrystalline et transgranulaire la corrosion galvanique et les autres formes de corrosion (aération différentielle, corrosion érosion...) sont très largement indépendantes aux données métallurgiques de l'alliage (composition, traitement thermique...). Ces formes sont beaucoup plus liées aux conditions

d'emploi. Quand un assemblage de deux métaux différents mouillé par un électrolyte (humidité atmosphérique, eau de mer, solution diverses) l'expérience montre que dans certains cas il peut se produire une corrosion sur l'un des deux métaux. Cette attaque est plus forte dans la zone des contacts et toujours plus importante que si les deux métaux avaient été placés séparément dans l'électrolyte. Cette corrosion galvanique résulte du fonctionnement de la pile constituée par l'assemblage de deux métaux ou alliages dont les potentiels de dissolution dans le milieu considéré sont différents.

Pour qu'il y ait corrosion galvanique, il faut un électrolyte de la continuité électrique entre les deux métaux. Cette continuité peut être assurée non seulement par le contact direct, mais aussi par les pièces métalliques intermédiaires telles que des vis.

Le potentiel de dissolution de l'aluminium et de ces alliages dans les milieux aqueux habituels (eau, eau de mer...) plus électro-négatif que celui de la plus part des métaux usuels (acier, acier inoxydable, alliage cuivreux, plomb) [12].



Fig.I.8. Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube

I.1.4. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant

Tableau I.2. Quelques facteurs influençant la corrosion [13].

Facteurs définissant Le mode d'attaque	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène -pH du milieu -addition d'inhibiteurs -température -pression	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitements thermiques -traitements mécaniques -addition protectrice.	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitements thermiques -traitements mécaniques -addition protectrice.	-vieillesissement -tension mécanique -température -modification des revêtements protecteurs

I.2.Moyens de protection contre la corrosion

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion permettent d'isoler le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Le tableau I.3 résume ces moyens de protection.

Tableau I.3. Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux [14,15].

	Techniques	Principe	Méthodes employées	Exemples/Applications
Protection électrochimique	Protection anodique Protection cathodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation Abaissement du potentiel du métal dans son domaine d'immunité		Appl. : tous les métaux capables de se Passiver dans l'environnement considéré Appl. : plates-formes de forage pétrolières ,bateaux, conduites enterrées, installations chimiques
Revêtements métalliques	Protection cathodique par revêtement sacrificiel Protection anodique Étamage . Protection cathodique le plus généralement	Recouvrement du métal par un métal plus réducteur qui se corrode préférentiellement (Zn, Al, Mg) Recouvrement du métal à protéger par un métal plus noble Dépôt d'une couche d'étain à la surface du métal	Immersion dans un bain de métal fondu, méthodes électrolytiques, depot physique(PVD)/ chimique (CVD) en phase vapeur, métallisation au pistolet (depot plasma), placage, soudage Électrolyse, dépôt chimique, immersion dans un bain d'étain fondu, surfusion...	Ex: électrozingage, galvanisation Ex: revêtement par nickel (nickelage), chrome (chromage), cuivre Appl.: domaines électriques et électroniques ,conservation (conserves, canettes, aérosols)
Revêtements organiques	Mise en peinture, vernis, matières plastiques	Revêtement en polymères organiques imperméable, isolante	Couche d'accroche + couche de peinture primaire (électrophorèse) + couche polymérique +1/2 couches de finition (pistolet)+recuit au four	Appl: La plupart des objets en acier (carrosseries de voiture)
Revêtement inorganique	Émaillage	Application d'un revêtement d'émail vitrifié sur la surface		Appl: Protection des structures marines en acier
Couche de conversion	Oxydation anodique Agents de conversion	Réaction de la surface métallique avec le milieu traitant	Électrolyse en bain acide Immersion en bains	Appl.: métaux passivables (Al,Ti.) Ex. :chromatation, phosphatation,...
Inhibiteurs de corrosion	Inhibiteurs de corrosion	Inhibition de la corrosion en milieu neutre Inhibition de la corrosion en milieu acide Transport en phase vapeur	Ajout de l'I.C.au fluide de refroidissement Ajout de l'I.C .au bain de décapage	Ex: nitrites, benzotriazole Ex: thiourée et ses dérivés, hexaméthylènetétramine, quinoléine Appl.: dans les fluides de forage, industrie pétrolière Ex: nitrite de dicyclohexylamine

I.2.1. Les inhibiteurs de la corrosion

I.2.1.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [16].

I.2.1.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

I.2.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

— le **taux d'inhibition**, le plus souvent utilisé :

$$\tau\% = ((u_0 - u) / u_0) \times 100 \dots \dots \dots (I.2)$$

Ou u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et u la mesure en présence d'inhibiteur ;

— le **coefficient d'inhibition**;

$$\gamma = u_0 / u \dots \dots \dots (I.3)$$

Qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé ;

— la concentration minimale efficace qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini. [17]

I.2.3. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons (fig.I.9)

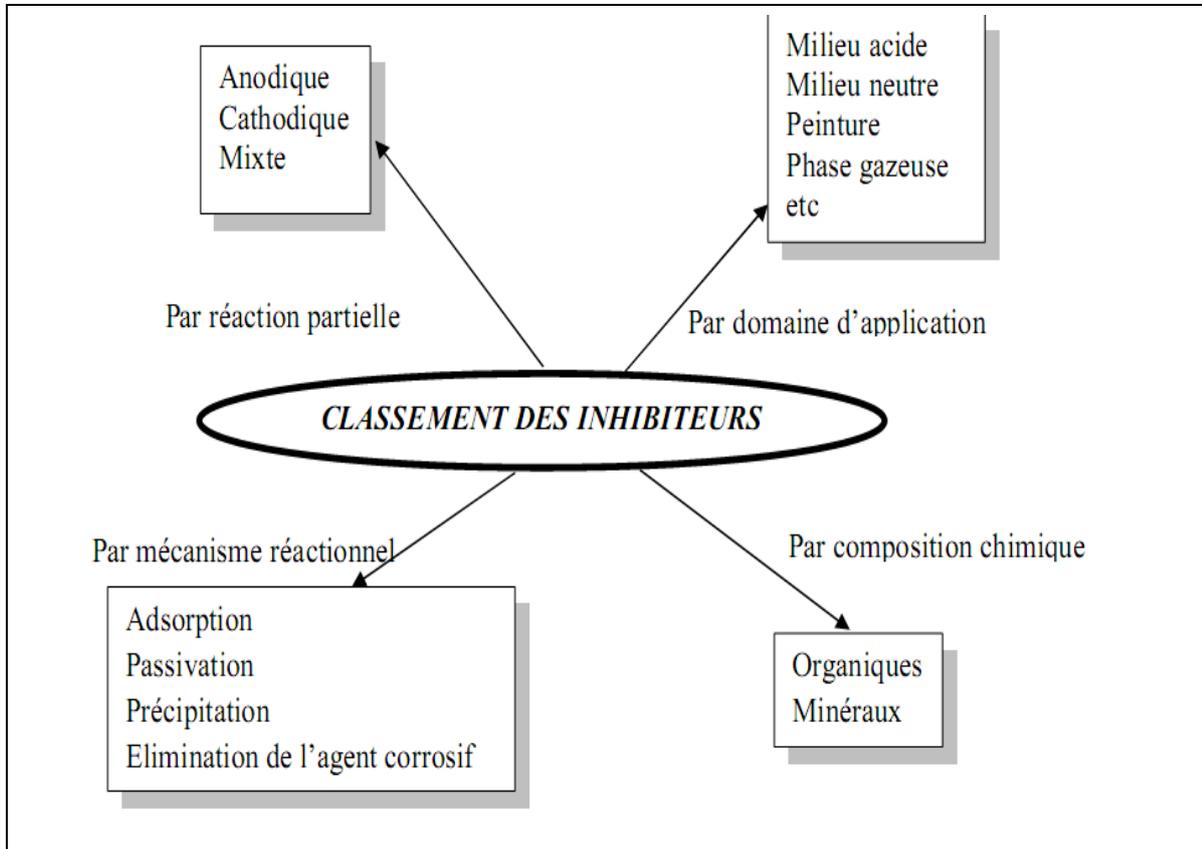


Fig .I.9. Classement des inhibiteurs de corrosion[18]

I.2.3.1. Nature de l'inhibiteur

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent :

I.2.3.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides,

imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (fig. (I.10)). Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [19].

-L'influence exercée par le poids moléculaire [20].

-L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [21].

-L'influence de la nature de substituant [22].

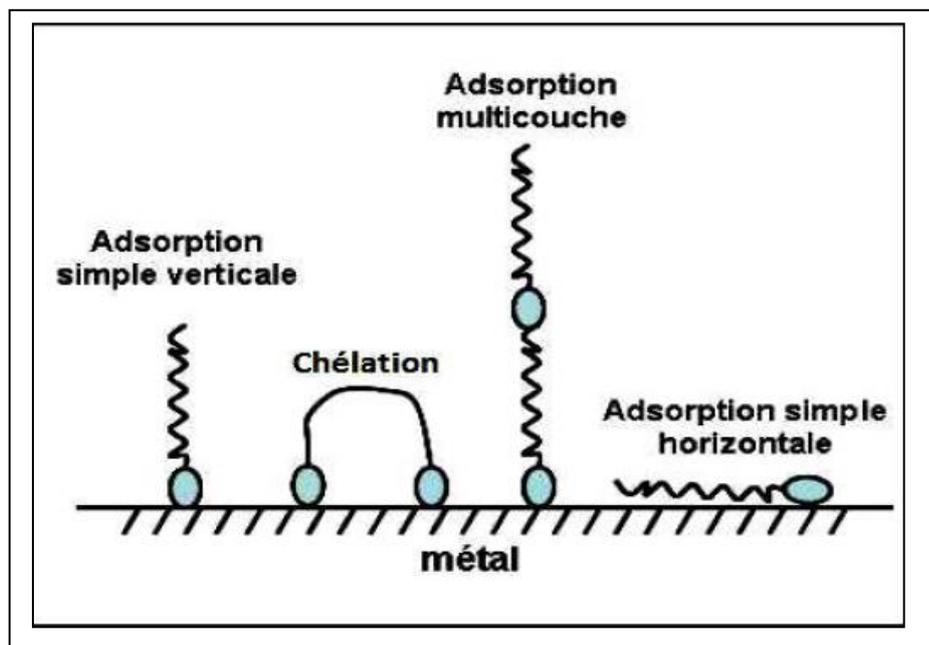


Fig.I.10. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.2.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux.

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide.

Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [23-25].

I.2.3.2. Classification par réaction partielle

I.2.3.2.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [24].

I.2.3.2.2. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [24].

I.2.3.2.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [24].

I.2.3.3. Classification par mécanisme réactionnel

I.2.3.3.1. Inhibition par passivation

Les inhibiteurs oxydants augmentent la densité de courant partiel cathodique, de façon à permettre une passivation spontanée du métal. Le potentiel de corrosion se déplace alors du domaine actif au domaine passif (figure I.11)

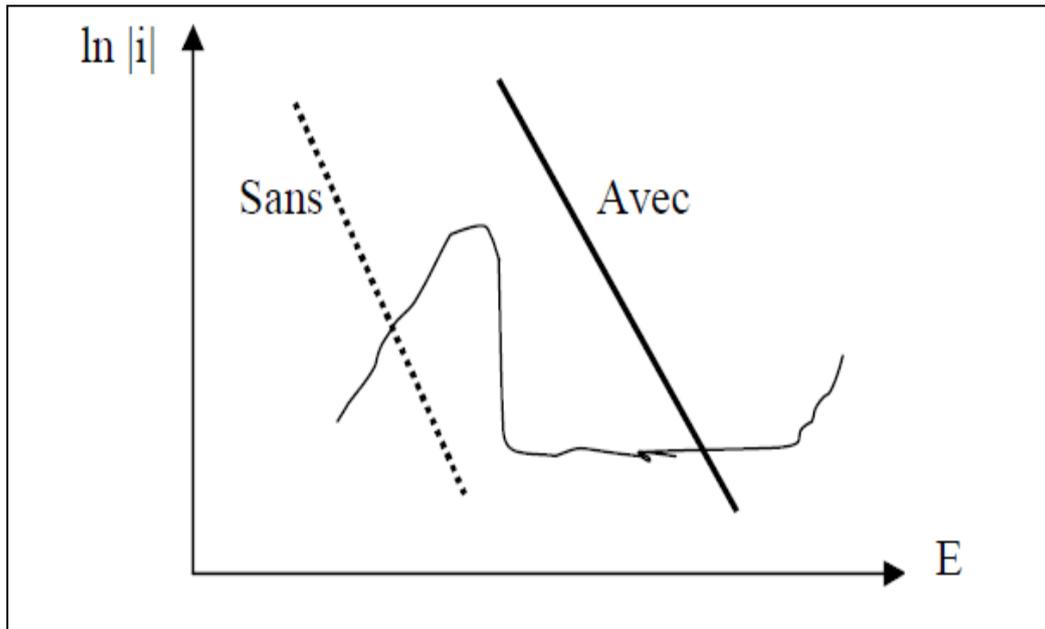


Fig I.11. passivation d'un métal par un inhibiteur oxydant

Une passivation spontanée n'est possible que si au potentiel de passivation du métal, la densité de courant partielle cathodique dépasse, en valeur absolue, la densité de courant de passivation. Cette condition est valable pour toute la surface, y compris les recoins. Dans le cas contraire, des piles de corrosion peuvent s'établir entre les endroits actifs et passifs et une corrosion rapide du métal dans les recoins s'ensuit. Une protection efficace avec des inhibiteurs oxydants n'est donc possible que si l'inhibiteur accède en quantité suffisante à toutes les parties de la surface exposée. Il faut donc maintenir une concentration suffisante d'inhibiteur et maîtriser les conditions hydrodynamiques.

En raison de leur toxicité, les inhibiteurs oxydants les plus puissants (chromates et nitrites) sont de moins en moins utilisés. Leur emploi se limite à certains systèmes à circuit fermé. On les remplace fréquemment par des molybdates ou des silicates [18].

I.2.3.3.2. Inhibition par précipitation

De nombreux inhibiteurs utilisés forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_n$ et les organo-phosphates font partie de cette catégorie d'inhibiteurs. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [18].

I.2.3.3.3. Inhibition par adsorption

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres[26]).

Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface.

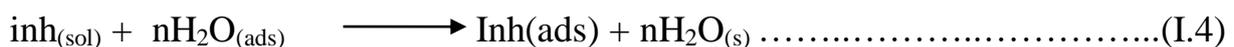
I.2.3.4. Classification par domaine d'application

I.2.3.4.1. Inhibition en milieu acide

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

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

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.12). D'après Bockris [27] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

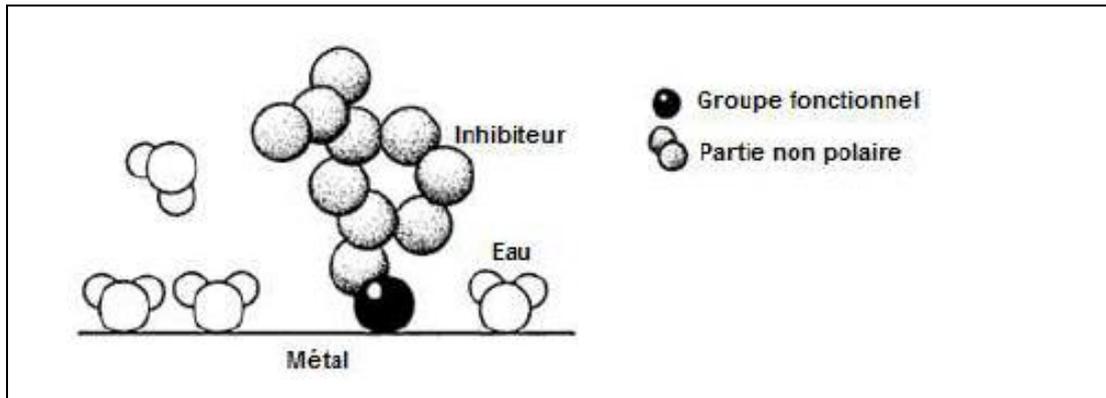


Fig.I.12. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

I.2.3.4.2. Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, tels les benzoates, tartrates ou salicylates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent des sites de réaction [28].

I.2.3.4.3. Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [24].

I.2.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

I.2.4.1. 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 [29]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = k_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \dots \dots \dots (I.5)$$

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

$$V_{des} = K_{des}\theta \dots\dots\dots (I.6)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1-\theta)C_{inh} = K_{des}\theta \dots\dots\dots (I.7)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\theta/1-\theta = K_{inh} \times k_{ads} / k_{des} = bC_{inh} \dots\dots\dots (I.8)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = bC_{inh} / 1 + bC_{inh} \dots\dots\dots (I.9)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

I.2.4.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes chimiques de vitesse sont fonction de θ . Il y'a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface, l'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \dots\dots\dots (I.10)$$

Où θ a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [30].

I.2.4.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante [31] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = kC_{inh} \dots\dots\dots (I.11)$$

Où :

K : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur;

Le paramètre " a " possède les dimensions suivantes : J/mol, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si " a " est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [32].

I.2.4.4. Isotherme de type Freundlich

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur le métal étudié. Elle d'une forme exponentielle entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\theta = KC_{inh}^n \dots\dots\dots (I.12)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C_{inh} \dots\dots\dots (I.13)$$

où K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$).

Cependant l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interactions aux interfaces liquides-solides faisant intervenir aussi les interactions latérales.

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de El-Alwado ou de permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [33-34]:

$$\log \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} \right) = \log K + \log C_{inh} \dots\dots\dots (I.14)$$

$$\log \left(\frac{\theta}{C_{inh}} \right) = \log xK + x \log (1-\theta) \dots\dots\dots (I.15)$$

I.2.5. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles, lors des décapages et détartrages à haute température et pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques. Les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières des attaques acides.

Gomma [35-36], a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier, soit pour la protection du cuivre par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle 30-65°C .

Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et coll. [37] ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine [38] sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80°C.

Dans ces études, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation :

$$V_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(I.16)$$

Avec:

E_a : est l'énergie d'activation.

A une constant.

R est la constante des gaz Parfait.

T la température absolue .

V_{corr} la vitesse de corrosion.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_{ai}) ou non (E_a) [39]. Il distingue:

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles) .Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ce comportement est considéré révélateur d'une adsorption physique des molécules inhibitrices [40].

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption) [41] .Gomma [36] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. putilova et al [42]. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Popova et al [43], ont montré, que la diminution du pouvoir protecteur avec la température était liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption.

Néanmoins malgré cette évolution, ils ajoutent qu'un pouvoir protecteur satisfaisant pouvait être atteint à température élevée (60°C) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

I.2.5.1. Energie libre d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut être estimée, en connaissant la valeur de

La constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (I.17)

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(K) \dots \dots \dots (I.17)$$

Les paramètres thermodynamiques ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [44]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots \dots \dots (I.18)$$

Avec ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

I.2.5.2 L'enthalpie ΔH et l'entropie (ΔS)

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [45]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (I.19)$$

Après la transformation de l'équation précédente on obtient :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}_a}{2.303RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{2.303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right) \dots \dots \dots (I.19)$$

Où R est la constante du gaz (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) ;

T : La température absolue en kelvin ;

V_{corr} : Vitesse de corrosion.

ΔS : L'entropie ;

h : Contant de Planck et N : nombre D'Avogadro ;

La variation de $\log(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite , avec une pente de $(-\Delta H/2.303R)$ et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées qui présente

$\log(V_{\text{corr}}/T)$ nous donne la valeur de la partie $\frac{\Delta S^0_a}{2.303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right)$, de ce dernier on peut

conclure la valeur de ΔS .

Si les valeurs de ΔH sont positives, la nature de la réaction chimique est dite «endothermique», est (absorption de chaleur).

Si les valeurs sont négatives, la nature de la réaction chimique est dite «exothermique» (perte de chaleur durant la réaction)

$\Delta S > 0$ une réaction où le désordre augmente ceci explique que l'adsorption des molécules inhibitrices sur le métal associe avec une désorption des molécules d'eau sur l'électrode [46].

$\Delta S < 0$ cela indique une diminution de désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactive en complexe active inhibiteur et métal. [47-48].

- [1] Info DLC, *Etat de la recherche sur la corrosion de aciers d'armatures* ; Bulletin d'informations techniques, vol3, N°. 11 ,1998.
- [2] D.Brasher et al, *British corrosion journal*, 3, N°.5, 1968.
- [3] H. H.uhlig R.winston Revie, *Corrosion and corrosion control*; third edition, 1984.
- [4] H. EL BAKOURI, Mémoire présenté pour l'obtention du Diplôme d'Etudes Supérieures Approfondies Université Mohammed Premier Faculté des sciences – Oujda, 2000.
- [5] S. BEN SAADA ; Corrosion ; Cours.
- [6]H. UHLIG, *Corrosion & Corrosion control*; Joan Wiley and Sons, INC, NewYork. (1963).
- [7] L.J. SHREIR, *Corrosion newness*. Butter & Othsed. Voll. London. (1977).
- [8] J. SCULLEY, *The fundamentals of corrosion*. Pergamon press. Oxford. (1975).
- [9]R. MEHIBEL, thèse de Magister , Univ-skikda (2008)
- [10]] C. Duret-Thual, *Matériaux & Techniques* 99.1, (2011)
- [11] M.Said BOUKERCHE, thèse de magister , univ-Annaba ,2012
- [12]P.OLAV GARTLAND, *Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston (1998)*.
- [13] J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [14]A. AIT AGHZZAF, Thèse Doctora de l'université de Lorraine, Nancy ;2014.
- [15]S. Audisio, H. Mazzile. *Les revêtements métalliques et couches de conversion in << corrosion et protection des métaux>>*, Paris, CNRS, (1981).
- [16] E. HAMNER NORMAN. *Scope and importance of inhibitor technology*. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National. Association of Corrosion Engineers (1973)
- [17] C. FIAUD , *Techniques de l'Ingénieur*, M160 (1989)
- [18] L. DIETER, *corrosion et chimie de surface des métaux*, presses polytechnique et universitaires romandes (1993).
- [19] B. Levich, L. Landau. *Acta Physicochimica*. URSS, 17(1942).
- [20] B. Levich. *Acta Physicochimica* .URSS, 19 (1944).
- [21] G. Kear, B. Barker, K. Stokes, F. Walsh, *Electrochim. Acta*. 52 (2007).
- [22] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2004.
- [23] NACE, *glossary of corrosion terms, materials protection*, 4 (1965).
- [24] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12, Lausanne, 1997.

Références bibliographique du chapitre I

- [25] G. TrabANELLI, V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1970.
- [26] KHALED, K. AL-QAHTANI M.M., *Materials Chemistry and Physics*, 113, 1(2009).
- [27] N. Ochoa, F. Moran, N. Pebere, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004).
- [28] G.Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, p., (1987).
- [29] R.G. Pearson, *Proc. Nat. acad. Sci. USA* 83 (1986).
- [30] M. Lebrini, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [31] M.Sahin, S.Bilgic, H.Yılmaz, *Applied Surface Science* 195, (2002).
- [32] A. Ettaqi, A. Irhzo, R. Daoudi, M. Zertoubi, *Afrique. Sci.* 1 (2005).
- [33] N. Sheejav et Subhashini S, *Chemical Science Transactions*, 3(1)(2014)
- [34] M. El-Kashlan; *American Journal of Applied Sciences*, 5(4) (2008)
- [35] G.K.Gomma, *Materials Chemistry and Physics*, V.52 (1998)
- [36] G.K.Gomma, *Materials Chemistry and Physics* V.55 (1998).
- [37] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appi. Surf. Sci.*, 249 (2005).
- [38] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45 (2002).
- [39] O. Radovico, *Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990).
- [40] K, M. Zohdy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10(2015).
- [41] E. Azooz Rehab, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 6(3) (2016).
- [42] P .Bommersbach, thèse de doctorat, école doctorale de l'INSA de Lyon (2005).
- [43] A.Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M.Christov, *Corrosion Science* 45, (2003).
- [44] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. *Circuits eau de mer : traitement et matériaux*, éditions Technip Paris, (1993)
- [45] I.Ahamad, R.Prasad, M.A. Quraishi, *Corrosion Science* 52, (2010)
- [46] H. Hamani, These de doctorat, Université Ferhat Abbas – Setif (2015).
- [47] B. Ateya, B. El-Anadauli, F. El Nizamy, *Corros. Sci.* 24 (1984).
- [48] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007).

Chapitre II

Matériaux et Procédures expérimentales

II.1. Introduction

dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

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

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

II.2. Matériau et Matériels nécessaires

II.2.1. Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est acier non allié fin de type C45, la composition de l'acier utilisé est représentée dans le tableau (II. 1).

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier C45 étudié

Composition chimique (analyse de coulée suivant la norme en 10277-2)								
Elément	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	MO%
Wt %	0.50	0.40	0.80	0.045	0.045	0.40	0.40	0.10

II.2.2. Matériels utilisés

- Une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs.
- Balance électronique de précision de sensibilité (0,0001g).....FA2004B
- Agitateur mécanique avec barreau aimanté.....IKA-COMBIMAG.RCT
- Gamry *Reference 3000TM* Potentiostat / Galvanostat / ZRA associé au logiciel «Gamry Framework»
- Cellule à trois électrodes : l'électrode de référence, l'électrode d'auxiliaire et l'électrode de travail (ET).
- Microscope électronique à balayage (MEB).
- Diffractomètre des rayons X

II.3.Mode opératoire

II.3.1.Préparation des échantillons

Pour réaliser les différentes mesures expérimentales prévues dans ce travail, nous avons procédé de la manière suivante :

II.3.1.1. Découper les échantillons

Nous avons découpé plusieurs cubes, de taille variable (défaut de précision), à l'aide d'une tronçonneuse électrique.

II. 3.1.2. Polissage

Les éprouvettes sont polies à l'aide de papier abrasif de différentes granulométries 80, 240, 600, 800, 1000 et en fin 1200 (Figure (II.1)), suivi d'un rincés avec l'eau distillée, et l'acétone puis séchés.



Fig. II.1. Une polisseuse mécanique

II. 3.2. Préparation des solutions

II. 3.2.1. Solutions électrolytiques

Acide chlorhydrique. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 37% avec de l'eau distillée.

II. 3.2.2. Solutions inhibitrice

La solution de l'inhibiteur vert (*Juniperus phoenicea*) est préparée comme suite :

- 1- laisse ensuite sécher pendant une semaine.
 - 2- Poids après broyage (environ 25 grammes) de *Juniperus phoenicea*, puis dissous dans une quantité appropriée d'eau désionisée, et chauffer jusqu'à ébullition pendant environ 3 h. Le mélange a ensuite été refroidi pendant 24 heures puis filtré.
- Effectuer une filtration simple sur papier du mélange pour récupérer ce que l'on a extrait (fig. II.2)
 3. La filtration est répétée plusieurs fois pour extraire la même sortie, puis mettre sur l'appareil de chauffage pour concentrer l'extrait.
 - 4- L'extrait a été recueilli après l'avoir concentré et placé dans un flacon standard de 500 ml de capacité et complet à la marque avec de l'eau déminéralisée, et c'est donc la solution mère pour l'étude.
- Puis, on a préparé les concentrations de l'inhibiteur (0 ; 0,25; 0,75 ; 1,25 ; 1,75g/l).

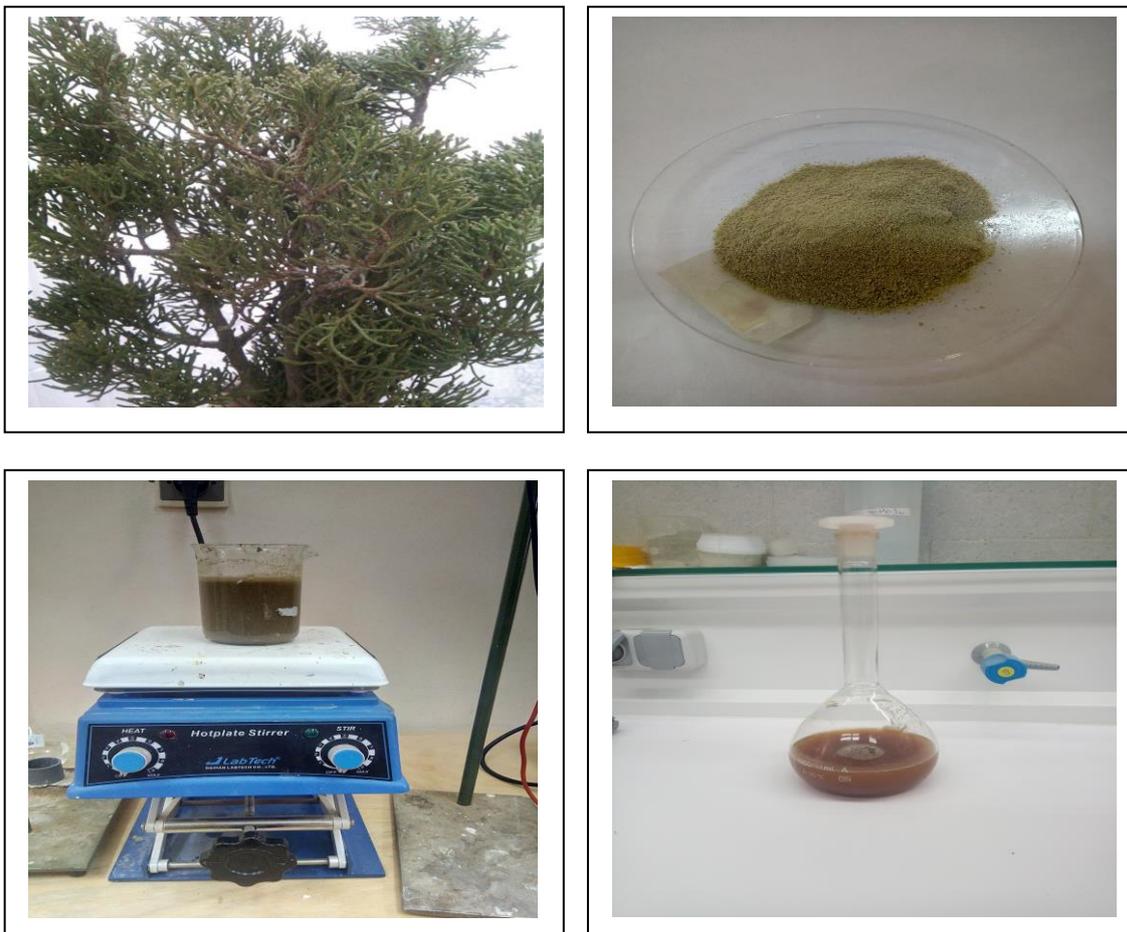


Fig. II.2. Les étapes de préparation d'extrait de *Juniperus phoenicea*

II.4. Techniques d'essais

II. 4.1. Techniques de la masse perdue

II.4.1.1 Théorie et principe de la technique de masse perdue

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant un temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / st \dots \dots \dots (II.1)$$

Où V_{corr} : Vitesse de corrosion en (g / cm².h)

S : Surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (h).

Δm : différence de masse en (g).

$$\Delta m = m_i - m_f \dots \dots \dots (II.2)$$

Où

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

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

L'efficacité inhibitrice (E %) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur.

Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$E \% = (V_o - V_{\text{inh}}) / V_o \times 100 \dots \dots \dots (II.3)$$

Où V_o et V_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.4.1.2 Manipulation de la technique de masse perdue

Cette méthode dont le dispositif est représenté par la fig.(II.3) nécessite le matériel de laboratoire suivant:

- Echantillons en aciers
- Bêchers de 100 ml
- Balance de précision de sensibilité de 0.0001g

- Brosse en nylon
- Eau distillée
- Acétone

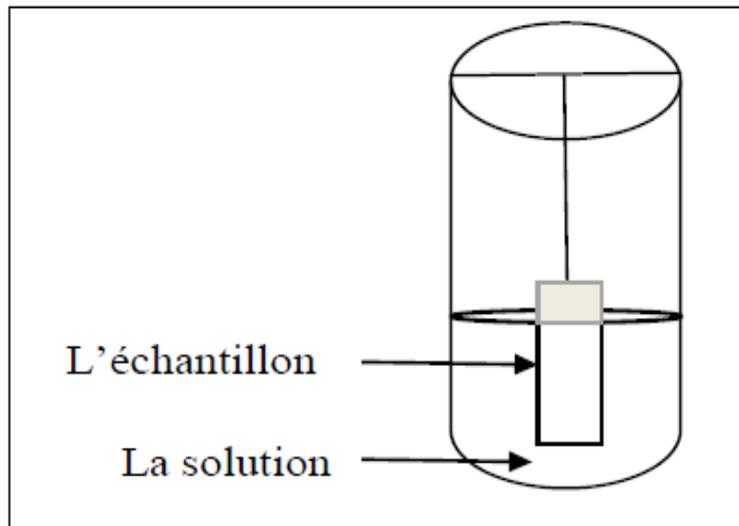


Fig. II. 3. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue .

Manipulation

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les propriétés de la solution (T, concentration, etc.) et la durée du test ont été mentionnées.

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 100 ml de solution. Les concentrations des inhibiteurs utilisés, varient de 0g/l à 1,75 g/l. La durée de l'immersion a été fixée à 2h pour tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux.

Les valeurs des T 7; 16 ; 28, 38 et 58°C ont été choisies dans nos tests.

Les valeurs des t 2; 24 ; 48 et 72 ont été choisies dans nos tests.

II. 4.2. Les courbes de polarisation

II. 4.2.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

Le protocole est nécessite le matériels suivants :

- potentiostat (Gamry *Reference 3000TM*), micro ordinateur qui existe un logiciel «Gamry Framework».
- cellule électrolytique.

- Echantillon (l'acier) qui est l'électrode de travail.
- électrode de référence.
- électrode auxiliaire (Graphite)

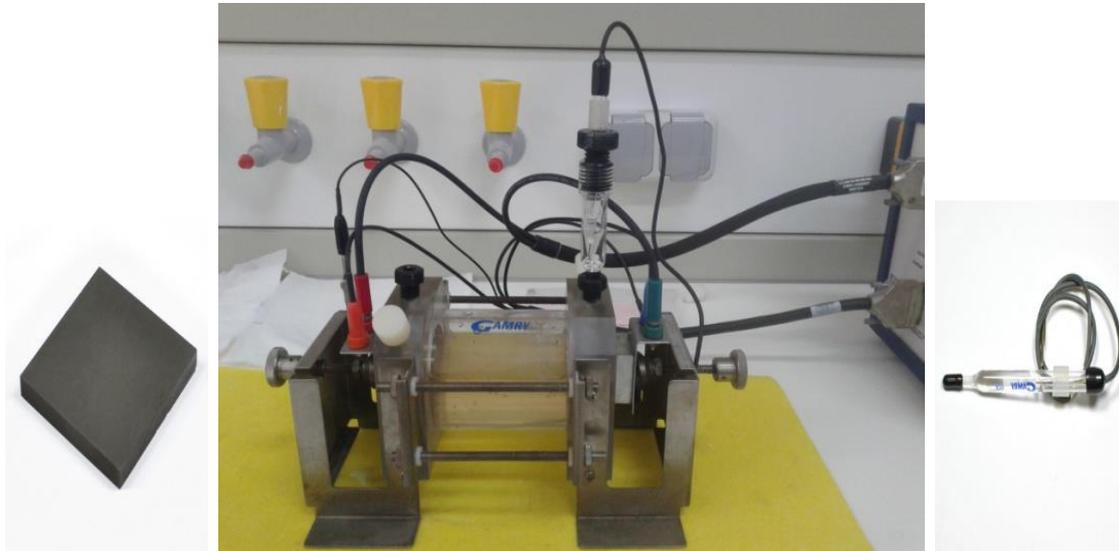


Fig. II.4. La cellule électrolytique

II. 4.2.2. Manipulation de la technique potentiodynamiques

Les électrodes électrochimiques (une électrode de travail, une électrode de référence et l'électrode en Graphite) ont été immergées dans 300ml d'une solution (0.5 M HCl en présence et en absence d'inhibiteur) elles ont été connectées a un potentiostat utilisé, de type Gamry *Reference 3000TM*, est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Gamry Framework) qui sert à tracer et traiter les courbes $E = f(i)$ ainsi que l'obtention de la vitesse de corrosion en ($\mu\text{m}/\text{an}$) et résistance de polarisation ($\Omega.\text{Cm}^2$) tous ça pour les différentes concentrations d'inhibiteur (0.25g/l, 0,75g/l, 1,25g/l, 1,75g/l).Le dispositif expérimental de cette technique est représenté par la figure (II.5) :

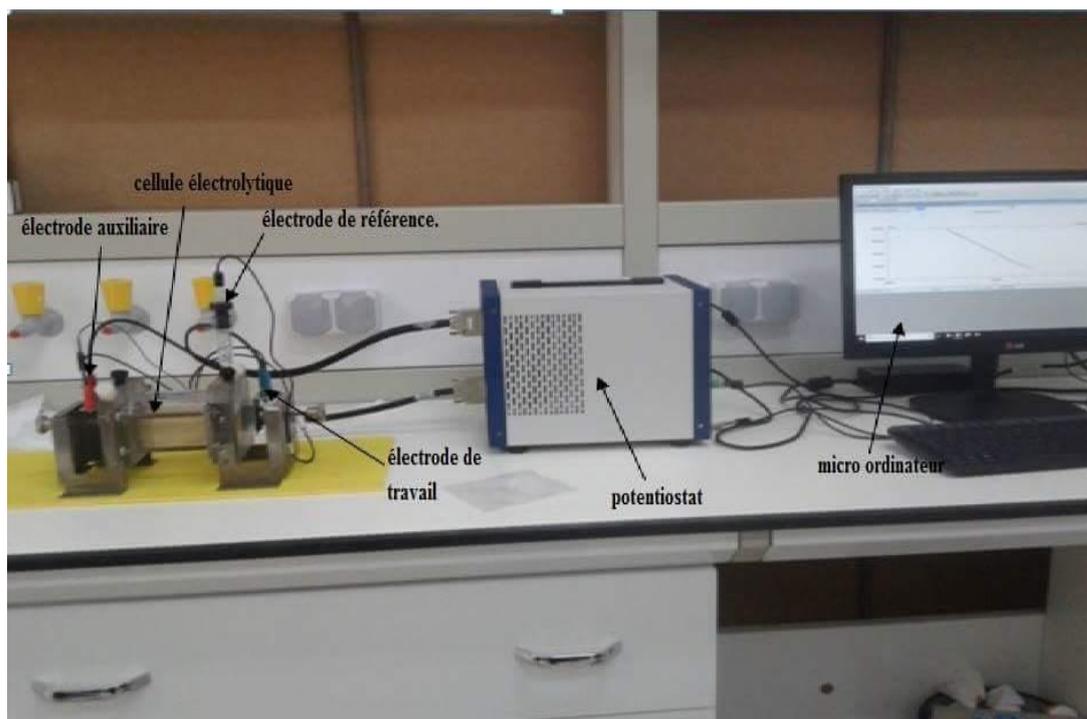


Fig.II.5. Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique

Le logiciel Gamry Framework permet notamment de calculer l’important paramètre appelé taux de corrosion (V_{Corr}) selon la formule qui suit [1].

$$V_{\text{corr}} = 0.00327 \frac{i_{\text{corr}} M}{n \rho} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

et résistance de polarisation (R_p) selon la formule Stren–Geary [2]:

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \times i_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Avec i_{corr} la densité de courant de corrosion, M le poids équivalent du matériau qui se corrode et ρ sa masse volumique

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l’électrode de travail et l’électrode de référence en appliquant un courant variable entre l’électrode de travail et l’électrode auxiliaire. [3]

On obtient ceci en comparant la différence de potentiel mesuré et la valeur choisie. La différence enregistrée rectifie la valeur du courant appliqué à l’électrode de travail résultant d’un changement de potentiel de cette électrode dans le sens correspondant.

L'électrode de référence est conçue à partir de matériau spécial qui en combinaison avec l'électrolyte maintient un potentiel stable utilisé comme point de référence pour les mesures de potentiel. On utilise généralement des électrodes au calomel (KCl) dans une solution de KCl saturé.

Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphit ou le platine [4].

Dans les testes potentiodynamiques les paramètres collectés sont le potentiel et la vitesse de corrosion.

La polarisation anodique par la méthode potentiodynamiques est utilisée pour augmenter la vitesse de corrosion de certains matériaux. Elle est considérée comme étant un test de corrosion accéléré.

Cette méthode est assez précise, et présente l'avantage de tracer les droites de Tafel et de déterminer leurs pentes (fig.II.6)

On polarise généralement anodiquement ou cathodiquement à un potentiel minimal, différent de 5 à 10 mv du potentiel de corrosion libre. Le courant appliqué est contrôlé de manière à obtenir un état stabilisé de corrosion.

Les courbes obtenues donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode de platine, en fonction du potentiel imposé de l'électrode à étudier, repère par rapport à l'électrode de référence.

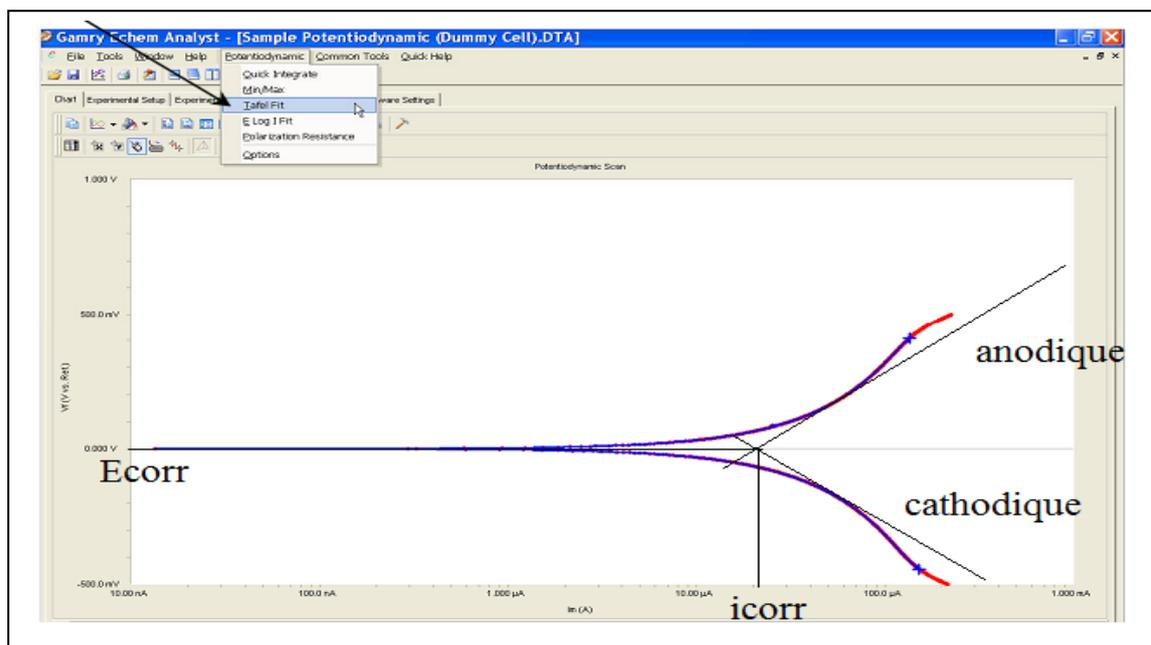


Fig. II.6. Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

Le potentiel imposé fourni au métal par le potentiostat varie linéairement en fonction du temps. Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. Par convention ; on admet que l'intensité du courant est négative quand le métal se comporte comme une cathode positive lorsqu'il est anode.

Les courbes potentiel-intensité sont tracées de la manière suivante :

On fait varier le potentiel appliqué au métal à l'aide du potentiostat et pour chaque valeur du potentiel, on enregistre l'intensité de courant qui circule entre le métal et la contre-électrode en Graphite [5].

II. 5. Méthodes d'analyses

II. 5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'examen de la micrographie de la surface de l'acier doux après 2 heures d'immersion au milieu 0,5M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur, a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3 à Laboratoire de physique des couches minces et applications à l'Université de Biskra.



Fig.II.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau. Une observation plus fine à la microscopie électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [6].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

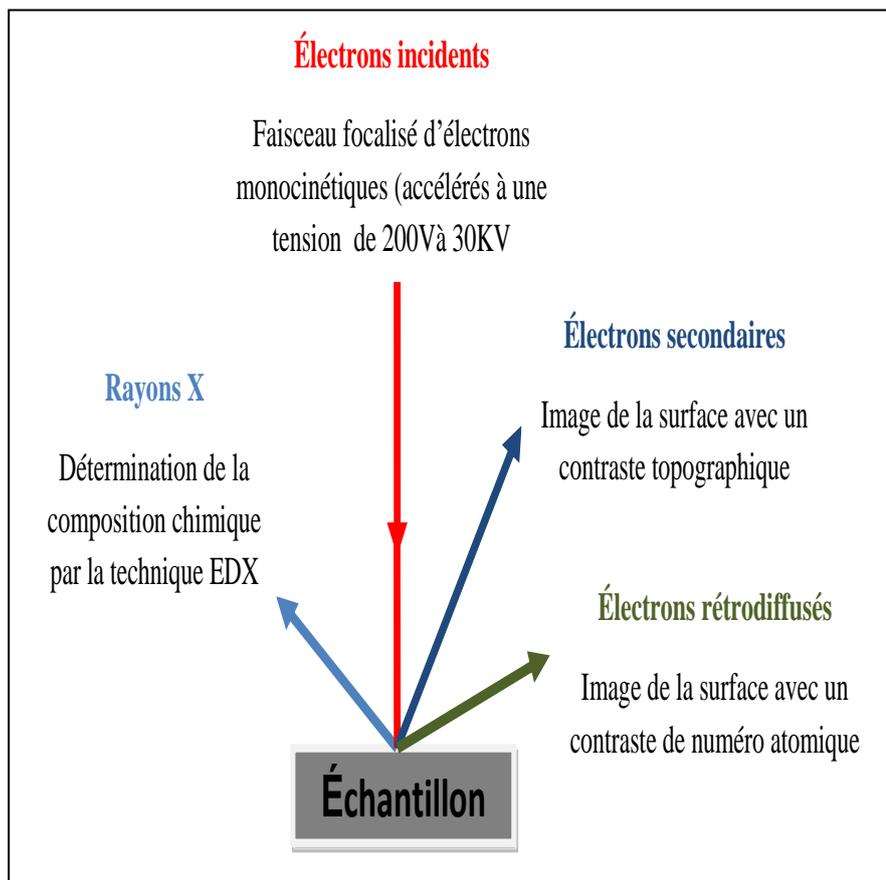


Fig.II.8.Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage

II.5.2. Diffraction des rayons X

L'étude de la caractérisation structurale des couches protectrices exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X (l'onde électromagnétique) tombe sur un matériau. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique.

La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta_n \dots\dots\dots(II.6)$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

n : l'ordre de diffraction.

Les dimensions du réseau cristallin sont les paramètres déterminant les directions des faisceaux diffractés [7]. A titre d'exemple dans le cas d'un système cubique la distance interréticulaire s'écrit selon l'équation suivante [8] :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots\dots\dots(II.7)$$

A partir de laquelle nous pouvons déterminer le paramètre de maille dans un système cubique :

$$a = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots(II.8)$$

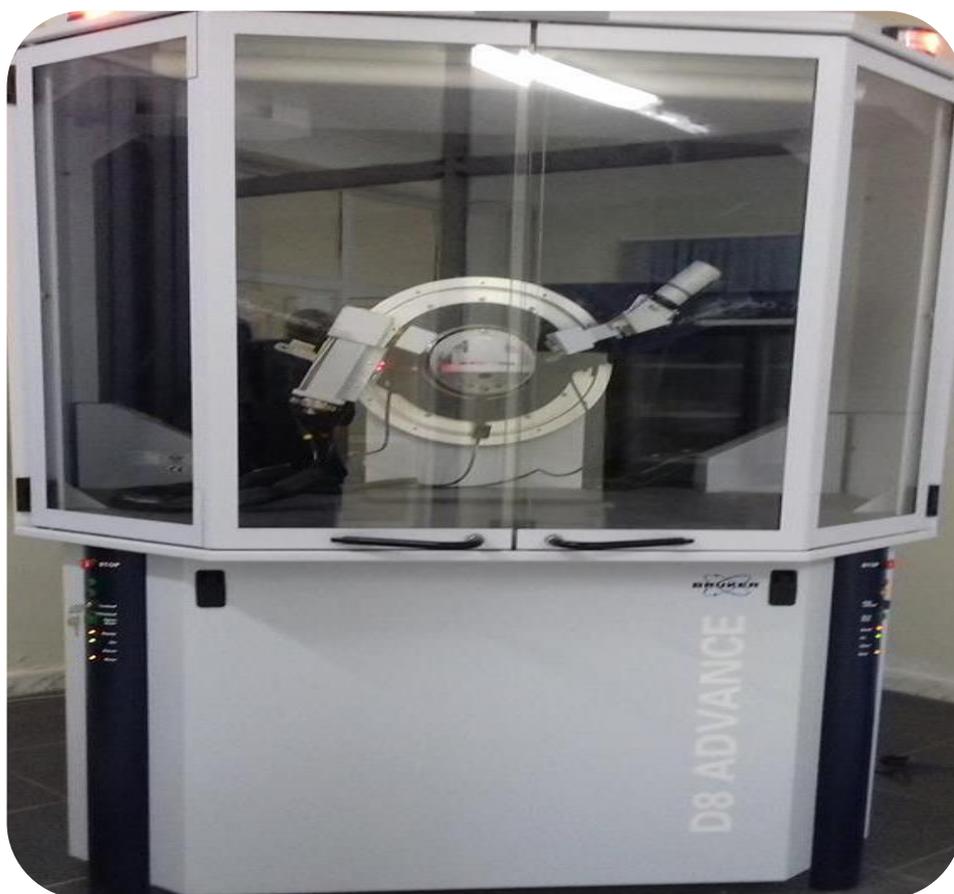


Fig.II.9.Diffractomètre des rayons X

Références bibliographique du chapitre II

- [1] Z. Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Elsevier, London, 2006.
- [2] A. Ciubotariu, L. Benea, M. Varsanyi, V. Dragan, J. Electrochim. Acta 53 (2008) 4557.
- [3] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).
- [4] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys. 104 (2007).
- [5] S. MARMI, mémoire de magister, Université de Biskra (2003)
- [6] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrielle , Technique de l'ingénieur 4-(1989).
- [7] J.P. Morniroli, Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle: LACBED, Société Française des Microscopies, 1998
- [8] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire (2012).

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Introduction

Cette partie est consacrée à l'évaluation de variables opérationnelles qui ont une influence assez marquée sur la cinétique du processus de corrosion de l'acier en milieu HCl. Parmi celles-ci, l'effet du temps d'immersion, la température, et la concentration de l'électrolyte ont été étudiés. Pour cela, une série d'essais gravimétrique, polarisation et d'analyses de surface ont été réalisées. A partir des essais gravimétriques la vitesse de corrosion pour les différentes conditions expérimentales a été déterminée afin de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres sur le phénomène

III.2.Etude gravimétrique

III.2.1. L'effet de la concentration

La vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs est évaluée à partir de la détermination de perte de masse par cm^2 et par heure selon la formule suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots \dots \dots (III. 1)$$

Avec

Δm : différence de masse en (mg).

V_{corr} : Vitesse de corrosion en (mg / cm^2 .j)

S : surface soumise au test en (cm^2).

t : temps de l'expérience en (j).

L'efficacité inhibitrice (E (%)) de composé synthétisé est calculée en utilisant l'expression (III.2):

$$EI \% = \frac{V_o - V_{inh}}{V_o} \times 100 \dots \dots \dots (III. 2)$$

Dans laquelle V_o et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur

Les résultats de l'étude sont résumés dans le tableau III.1

Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur.

C (g/l)	S (cm ²)	Δm(g)	V _{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
0	6,266	0,0014	0,00011171	/
0,25	5,707	0,0011	9,6373E-05	13,7325089
0,75	6,04475	0,0008	6,6173E-05	40,7655994
1,25	6,29105	0,0004	3,1791E-05	71,5423385
1,75	6,5247	0,0005	3,8316E-05	65,7017619

D'après les résultats présentés dans le tableau III.1, on peut conclure qu'il y a une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de *Juniperus phoenicea* et par conséquent, une diminution de la vitesse de corrosion (Fig. III. 1). A partir de ces résultats, on résulte que la concentration critique de cet extrait est de l'ordre de 1,25 g /l, cette concentration nous donne une efficacité maximale de l'ordre de 71,5423%.

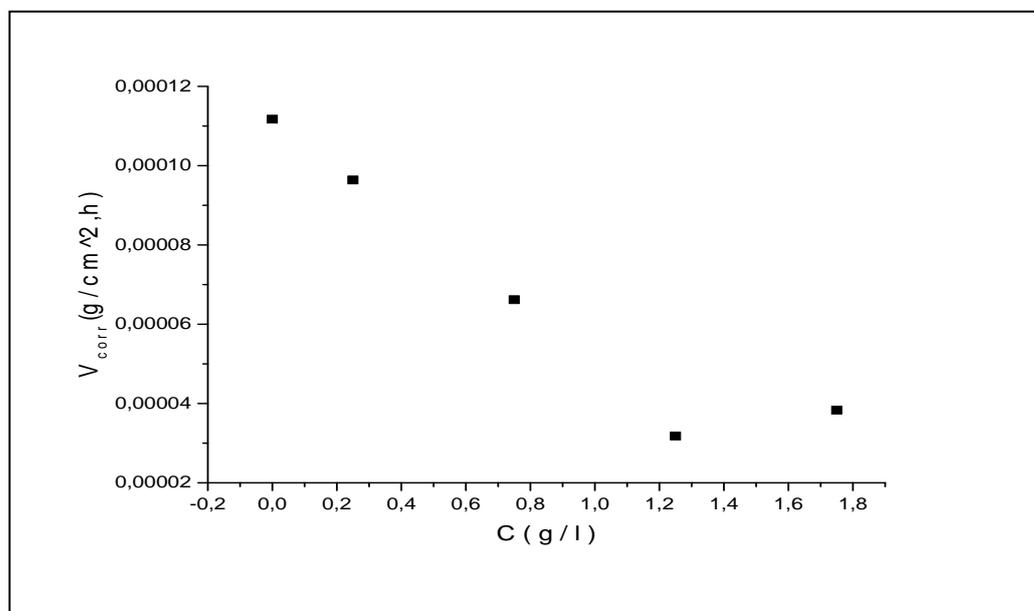


Fig.III.1.Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur

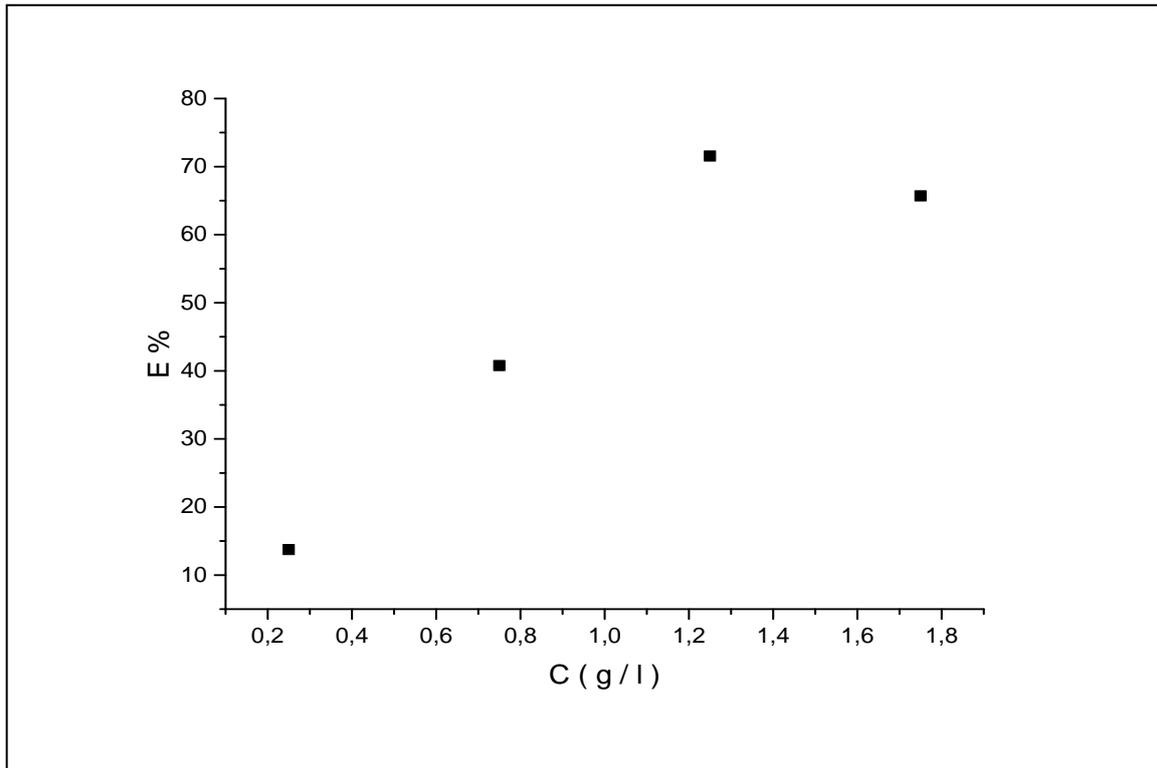


Fig.III.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

La variation de l'efficacité inhibitrice (E(%)) de cet extrait avec la concentration est reportée sur la fig.III.2, qui confirme d'avantage l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. Cela indique que les composés phytochimiques de cet extrait sont adsorbés sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs contre la corrosion [1].

III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice

Compte tenu l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion. Le choix de la concentration (1.25g/l) des inhibiteurs est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

Tableau III .2.Variation de la vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d’immersion.

Milieu	t (h)	S (cm ²)	Δm(g)	V _{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
Hcl	2	6,266	0,0014	0,000111714	/
	24	5,6506	0,026	0,00019172	/
	48	0,9652	0,022	0,000474858	/
	72	6,0775	0,1753	0,000400612	/
Hcl+1,25g/l	2	6,29105	0,0004	3,17912E-05	71,5423385
	24	5,55625	0,0099	7,42407E-05	61,2764974
	48	1,07545	0,0065	0,000125916	73,4834044
	72	6,32	0,0213	4,68091E-05	88,3156226

La Figure III.3. Représente la variation de vitesse de corrosion en fonction du temps d’immersion en l’absence et la présence de l’extrait de *Juniperus phoenicea* à 1.25g/l de l’extrait de *Juniperus phoenicea* dans le HCl 0,5M.

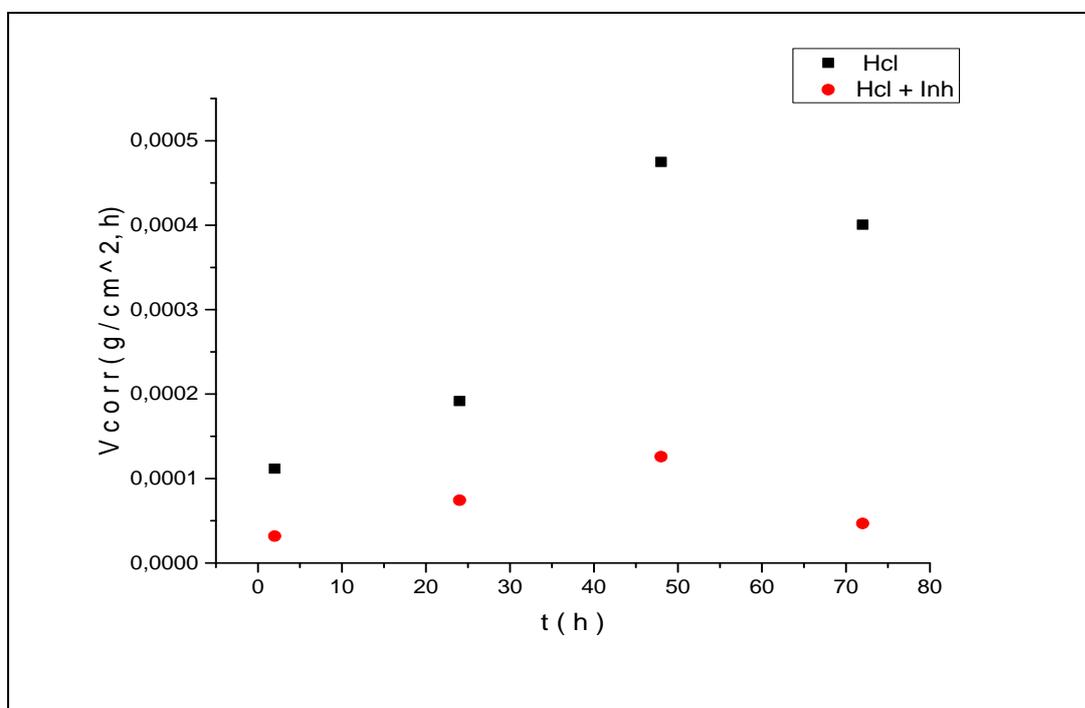


Fig. III. 3 Variation de la vitesse de corrosion de l’acier doux dans HCl 0.5M en fonction du temps d’immersion à T=16°C en absence et en présence de l’inhibiteur.

La figure (III.4) illustre la variation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de *Juniperus phoenicea* (1.25g/l) en fonction du temps d'immersion dans le HCl 0.5M à une température égale à 16°C.

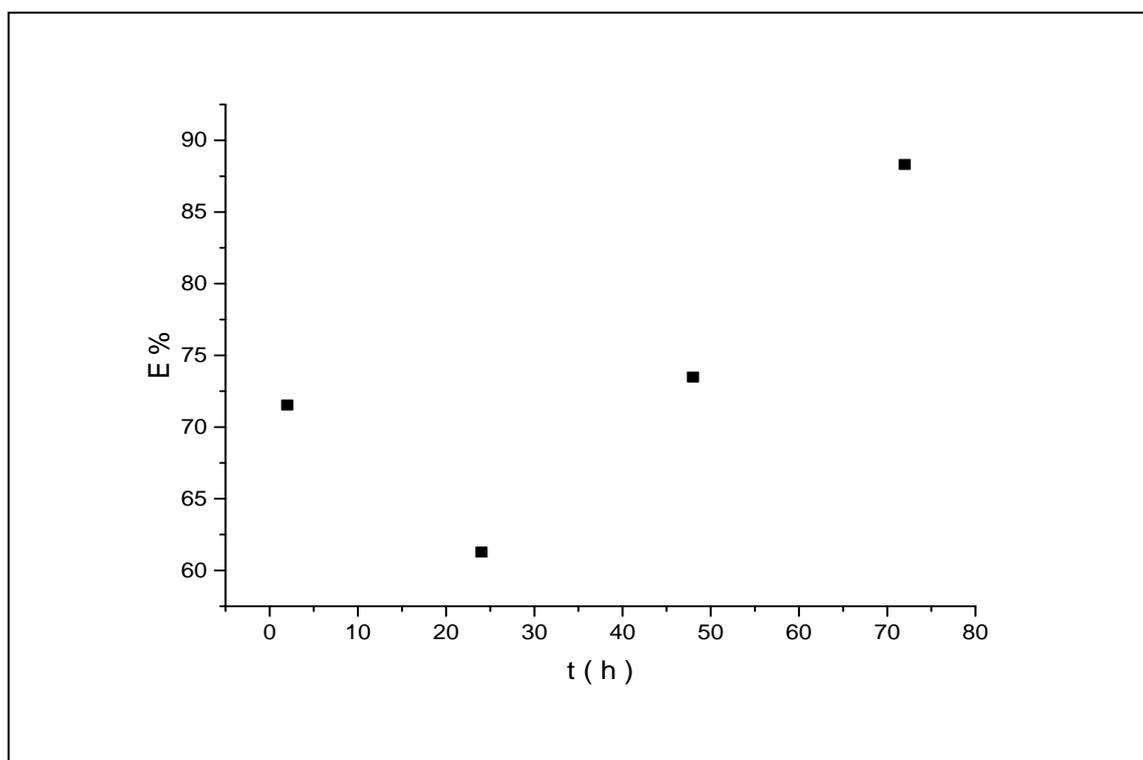


Fig. III.4. Variation du pouvoir inhibiteurs de l'extrait de l'extrait *Juniperus phoenicea* en fonction du temps d'immersion dans le HCl 0,5 M.

Montre clairement que l'extrait possède des propriétés inhibitrices satisfaisantes de la corrosion de Fe.

Nous remarquons que la perte de poids du Fe diminue en présence de l'inhibiteur pour les différentes périodes d'immersion. Cependant, l'efficacité de la protection se voit diminuée pour de temps d'immersion très courts ($t < 1$ jours), puis s'accroît lorsque le temps d'immersion est prolongé.

Cette évolution nous laisse penser que cet inhibiteur agit efficacement à des temps d'immersion élevés.

L'augmentation de l'inhibition de l'extrait de *Juniperus phoenicea* se traduit par la forte adsorption des molécules de l'extrait de *Juniperus phoenicea* sur surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition

après une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution [2,3].

III.2.3. L'effet de la température

Pour Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 7-58 °C à l'aide des mesures gravimétriques. Nous avons choisi la concentration 1.25g/l des inhibiteurs car la valeur de l'efficacité est maximale à cette concentration. Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), l'efficacité inhibitrice (E(%)), le taux de recouvrement (θ) des inhibiteurs en fonction de la température sont données dans le tableau (III.3).

Tableau III.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5M sans et avec addition des inhibiteur.

Milieu	T (k)	S (cm ²)	Δm (g)	V_{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)	Θ
HCl	280,7	1,125	0,0002	8,88889E-05	/	/
	289	6,266	0,0014	0,000111714	/	/
	328	1,7731	0,011	0,003101912	/	/
	341	1,281875	0,0451	0,017591419	/	/
HCl+inh	280,7	1,6539	0	0	100	1
	289	6,29105	0,0004	3,17912E-05	71,54233849	0,7154
	328	1,49	0,0044	0,00147651	52,4	0,524
	341	1,036	0,0174	0,008397683	52,26261461	0,5226

Les résultats montrent aussi que la vitesse de corrosion est influencée par l'augmentation de la température et ce quel que soit la concentration ajoutée en extrait. Ceci explique que cet extrait n'est pas stable dans la gamme de température étudiée

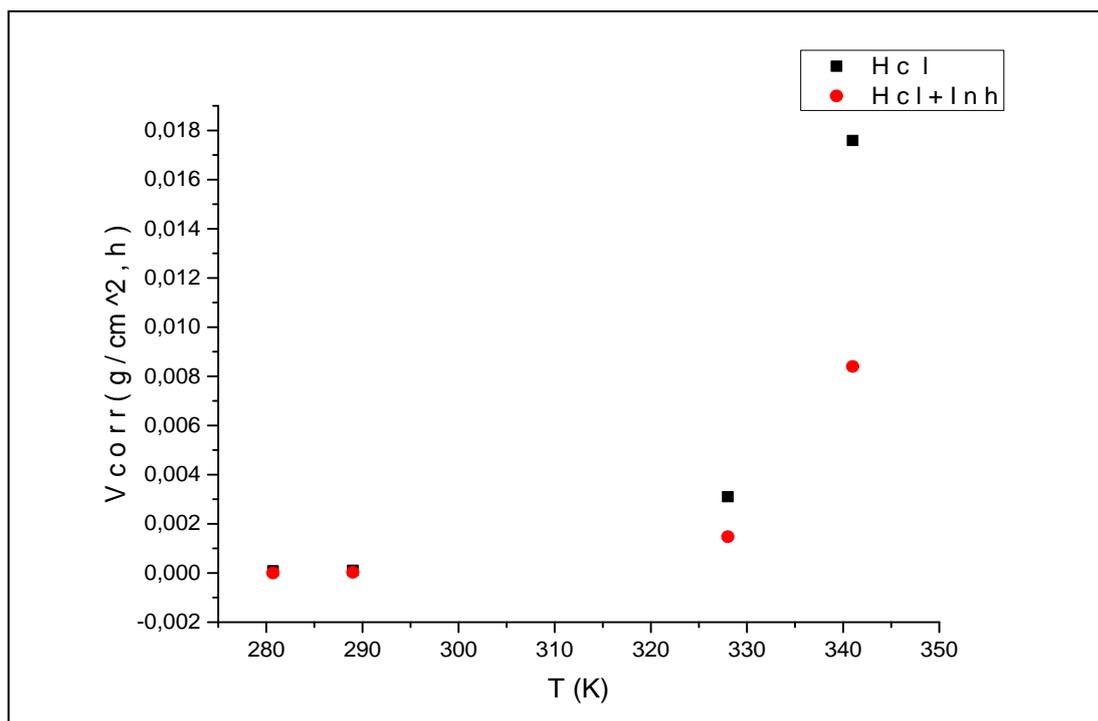


Fig. III.5.Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température

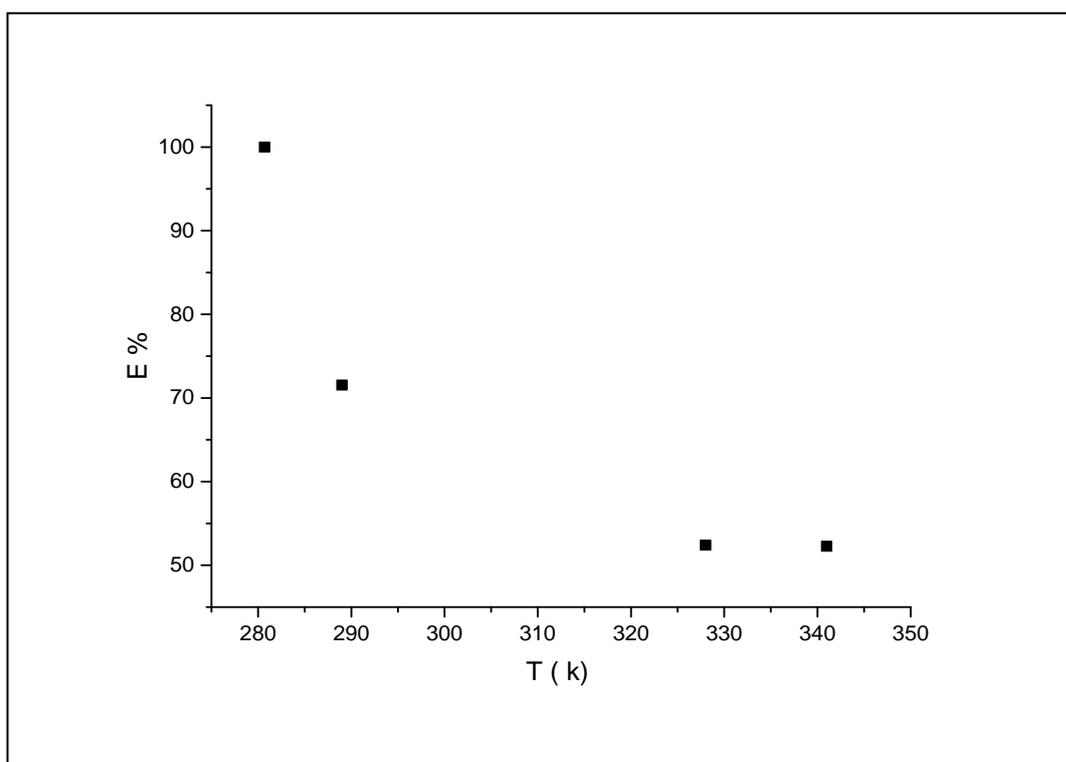


Fig.III.6.la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition. La température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés.

La diminution de l'efficacité d'inhibition (E(%)) avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [4].

III.2.3.1. Détermination des énergies d'activation

La dépendance de type Arrhenius observée entre le vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [5] :

$$\log(V_{corr}) = -\frac{E_a}{2,303.RT} + \log(K).....(III.3)$$

La figure III.7. illustrent la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Log } V_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation pour les différentes concentrations (tableau III.4).

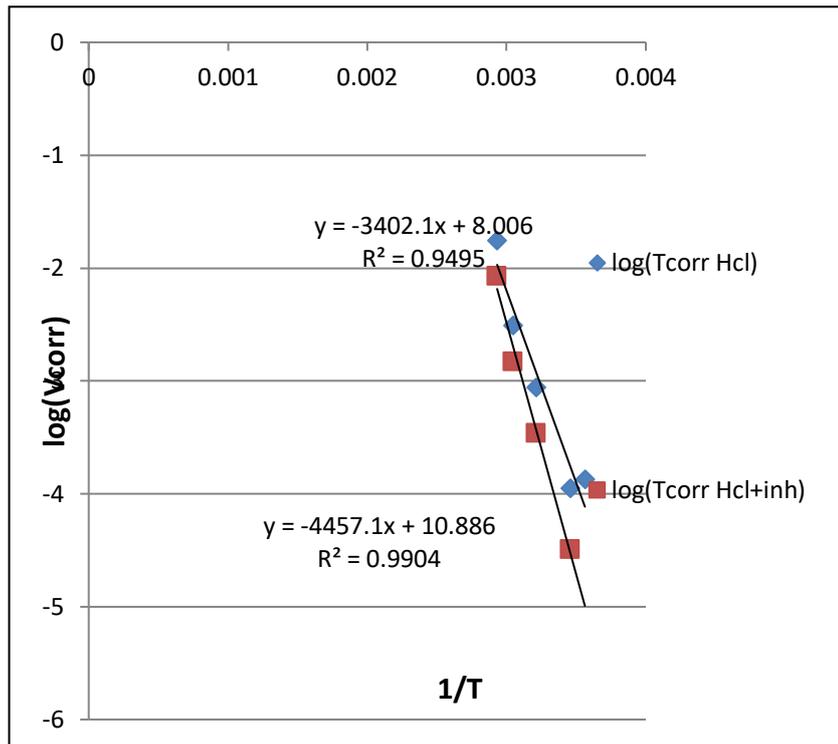


Fig.III.7. Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 0 ,5M HCl sans et avec inhibiteur (extrait de Juniperus phoenicea)
 $\log V_{corr} = f(1/T)$

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [5] :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right) \dots\dots\dots(III.4)$$

h est le constant de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS_a est l'entropie d'activation et H_a est l'enthalpie d'activation.

La fig. III.8. illustrent la variation du $\log(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-\Delta H_a/2.303R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\frac{\Delta S_a}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right)$

Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a et ΔS_a . Les valeurs des enthalpies ΔH_a et des entropies ΔS_a sont données dans le tableau III.4.

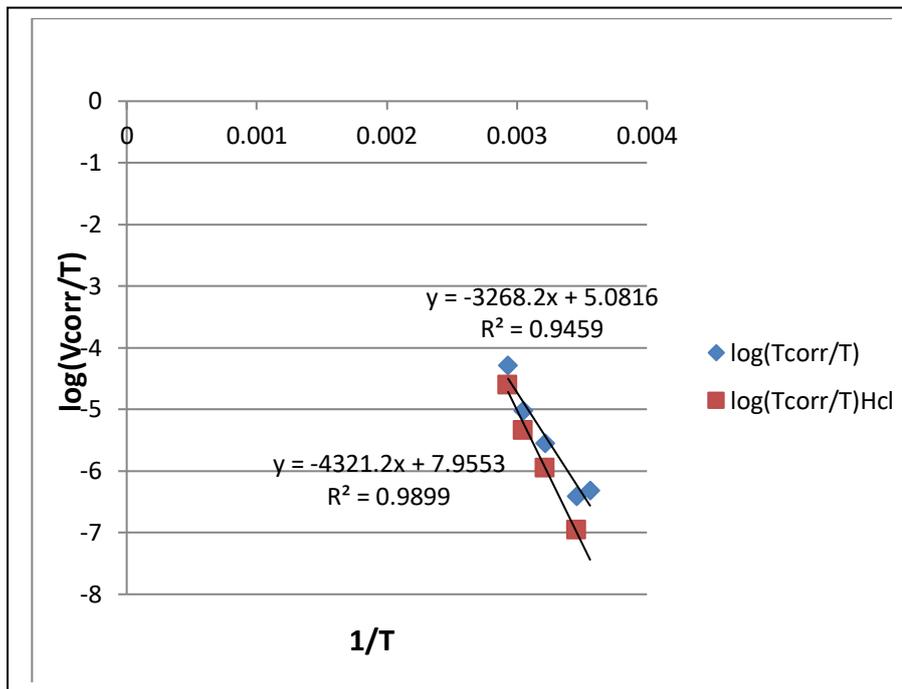


Fig. III.8 Courbes d'Arrhenius de l'acier dans 0,5 M HCl de log (Vcorr/T) en fonction de 1/T

Tableau III.4. Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu HCl 0,5 M en absence et en présence l'inhibiteur.

C (g/l)	E _a (KJ. Mol ⁻¹)	ΔH _a (KJ. mol ⁻¹)	ΔS _a (J .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
0	65,1091517	62,5465828	19,27922152
1,25	85,2996678	82,6988231	19,1120216

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

L'augmentation de l'énergie d'activation est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, indiquant que la barrière d'énergie pour le processus de corrosion est également augmenté ainsi indique une adsorption physique [6].

Le signe positif de l'enthalpie reflète la nature endothermique ($\Delta H > 0$), et l'augmentation de l'enthalpie (ΔH) avec l'augmentation de la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal [7,8].

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs analogues de ΔH_a indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 .

De plus, pour tous les systèmes, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a$) est environ

2,56 kJ mol⁻¹ proche de la valeur moyenne du produit RT (2,58 kJ mol⁻¹), où T est comprise entre 16 et 58°C, caractérisé par l'équation suivante [9] :

$$E_a - \Delta H_a^o = RT \dots\dots\dots(III.5)$$

Les valeurs de ΔS_a est positive indiquant qu'une augmentation de désordre prend les endroits allant des réactifs aux espèces adsorbées au métal du complexe de réaction [7 ,10].

III.2.3.2 .Isotherme d'adsorption

En faisant varier la concentration de extraits de *Juniperus phoenicea* et à température stationnaire, on peut tracer pour chaque température les courbes du taux de recouvrement en fonction de la concentration ; on obtient une série de courbes dont chacune constitue une isotherme d'adsorption. L'interprétation classique de cette isotherme est qu'il est relatif à une adsorption pour une couche monomoléculaire sur la surface de l'acier [11].

Nous verrons par la suite que ces isothermes ont l'avantage de permettre le calcul direct des paramètres thermodynamique mises en jeu au cours du phénomène d'adsorption.

Les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich peuvent être utilisées pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes [12-16]. Ces isothermes sont données par les équations suivantes :

Langmuir : $\left(\frac{C_{inh}}{\theta} = Cte + C_{inh} \right)$ (III.6)

Temkin : $\exp(-2a\theta) = KC_{inh}$ (III.7)

frumkin : $\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh}$ (III.8)

freundlish : $\log(\theta) = \log K + n \log C_{inh}$ (III.9)

El-Alwado : $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta} C_{inh}\right) = \log K + \log C_{inh}$ (III.10)

Flory Huggins : $\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log xK + x \log(1-\theta)$ (III.11)

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

θ est calculé par les données des mesures gravimétriques selon le rapport $E/100$ [17].

Le tableau III.5 donne les valeurs de Θ en fonction de la concentration en extrait de *Juniperus phoenicea*.

Tableau III.5. Variation de θ en fonction de la concentration en extrait de *Juniperus phoenicea*

C(g/l)	Θ
0,25	0,137325089
0,75	0,407655994
1,25	0,715423385
1,75	0,657017619

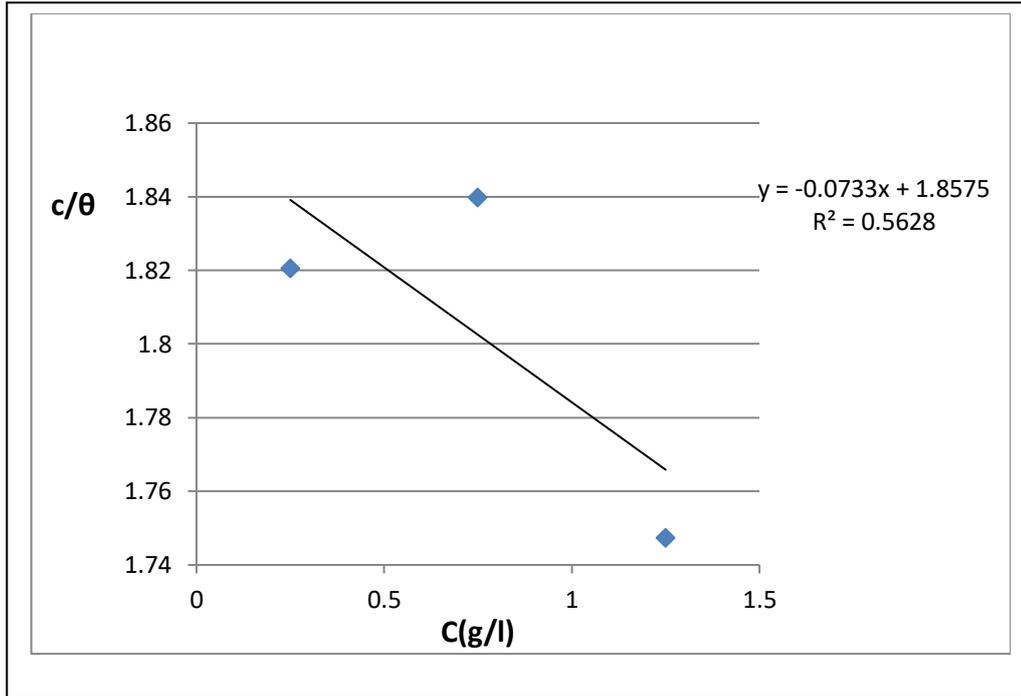


Fig.III.9. Isothermes d'adsorption de l'extrait de *Juniperus phoenicea* selon le modèle de Langmuir.

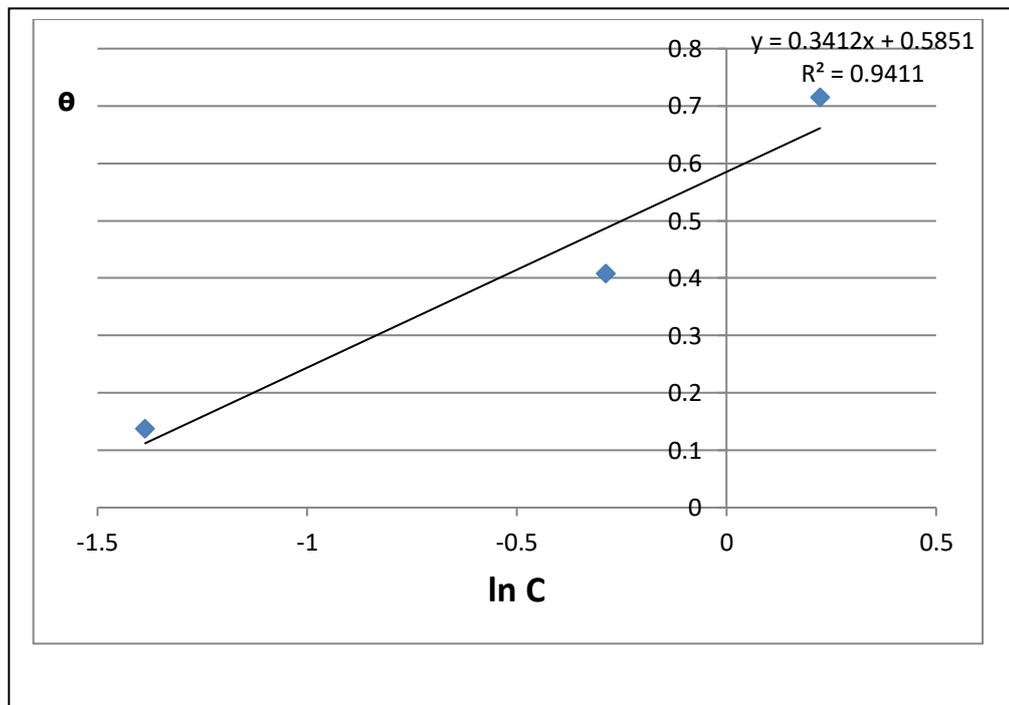


Fig. III. 10. Isothermes d'adsorption de l'extrait de *Juniperus phoenicea* selon le modèle de Temkin.

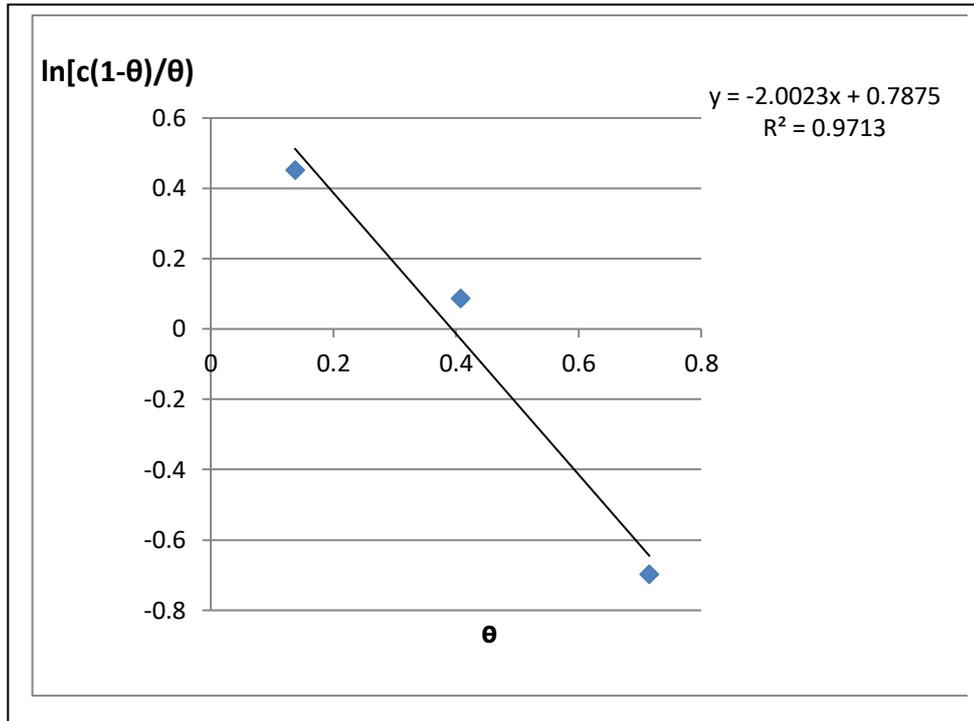


Fig. III.11. Isothermes d'adsorption de l'extrait de Juniperus phoenicea selon le modèle de Frumkin.

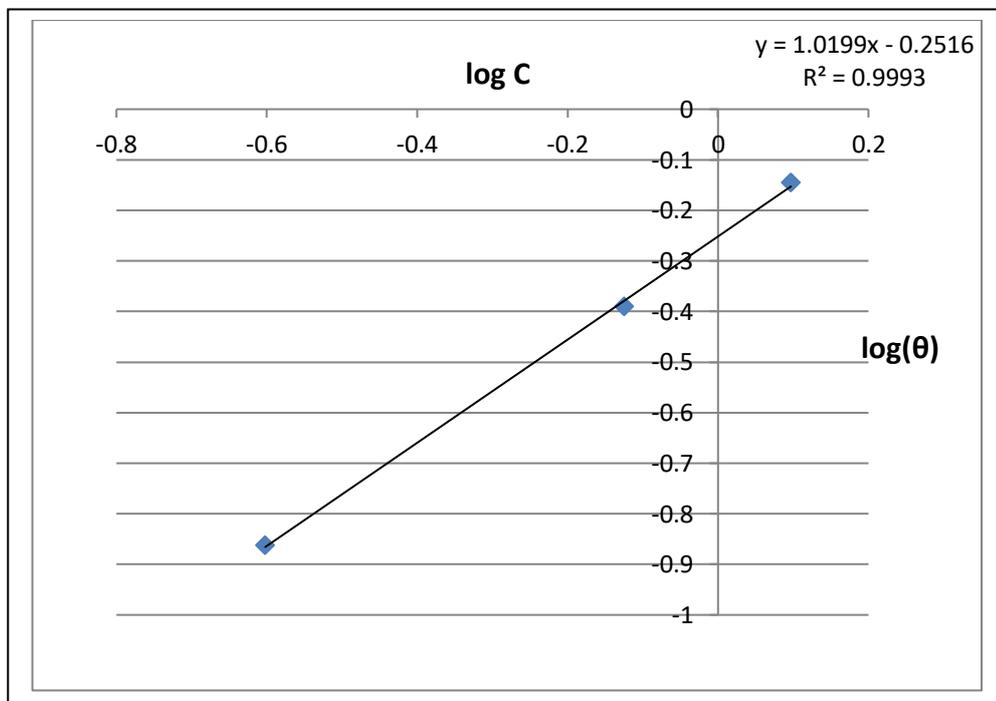


Fig.III.12. Isothermes d'adsorption de l'extrait de Juniperus phoenicea selon le modèle de Freundlich.

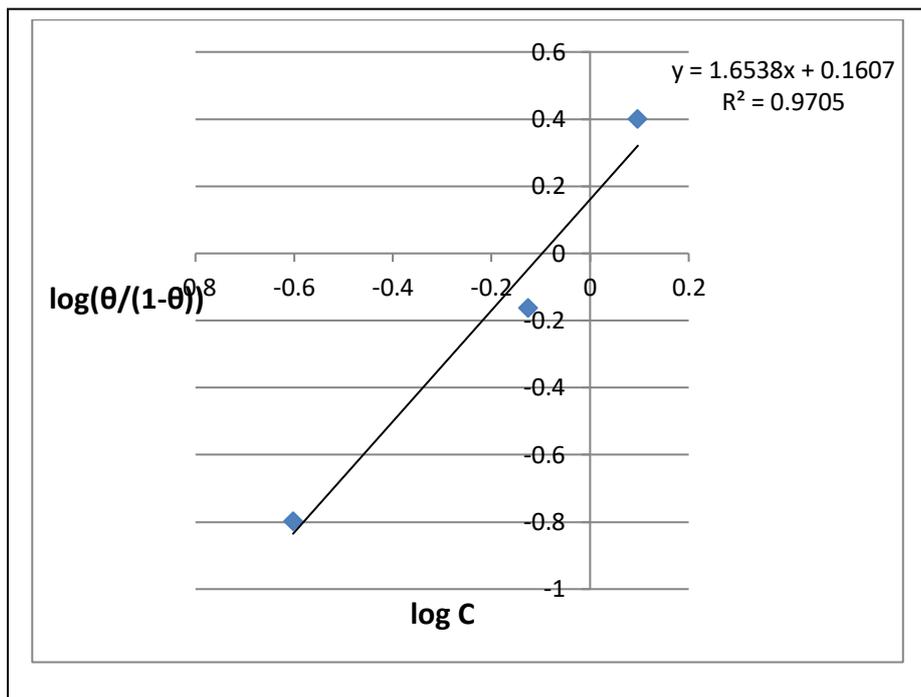


Fig.III.13. Isothermes d'adsorption de l'extrait de *Juniperus phoenicea* selon le modèle d'El-Alwado.

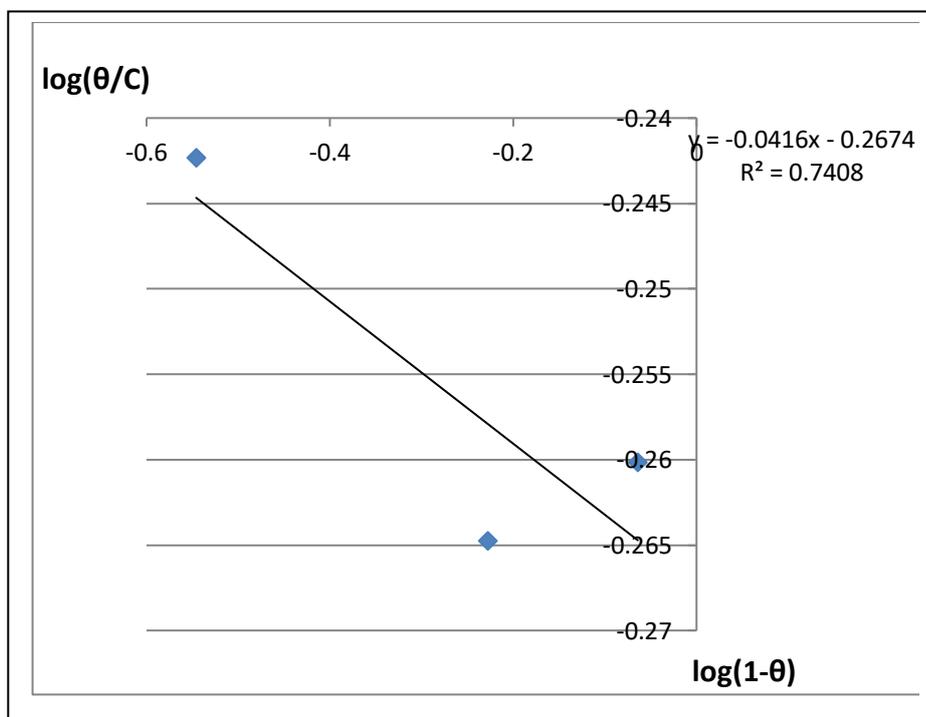


Fig. III.14. Isothermes d'adsorption de l'extrait de *Juniperus phoenicea* selon le modèle de Flory Huggins.

Après le tracé des différentes isothermes: Langmuir, Temkin, Frumkin , Freundlich, El-Alwado et Flory Huggins qui ont les coefficients de régression 0.5628, 0.9411, 0.9713, 0.9993, 0.9705 et 0.7408 respectivement, nous avons optés pour l’isotherme de Freundlich où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est très proche de l’unité par rapport aux autres isothermes. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire [18], ce qui indique que l’extrait de Juniperus phoenicea, s’adsorbe sur la surface selon le modèle de Freundlich [12, 19].

L’énergie libre d’adsorption (ΔG_{ads}) peut être donnée par la relation [20] :

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{1}{55,5}\right) - \frac{\Delta G_{ads}}{RT} \dots\dots\dots(III.12)$$

R : est la constante des gaz parfaits= 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : est la température en Kelvin.

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l⁻¹) [21].

Les valeurs de K et ΔG°_{ads} déterminées sont rassemblées dans le tableau III.6.

Tableau III.6.Energies standards d’adsorption

Température (°C)	K _{ads} (l/mole)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
280,7	14,3362324	-15,5822865
289	10,2564759	-15,2387918
311	7,5121858	-15,5940973
328	7,49248996	-16,4393521
341	7,49248996	-17,0909118

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [19 ,22]. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d’adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de -40 kJ / mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique , cela indique que le mode d’adsorption

est de type chimique (Chimisorption) [23], alors les valeurs de ΔG°_{ads} calculées, dans notre étude, sont voisines de -15 kJ /mol. Ce qui indique que l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique.

les valeurs de ΔG°_{ads} diminuent avec l'augmentation de la température indiquant que l'adsorption d'inhibiteurs est plus spontanée lorsque la température augmente (fig.III.15)

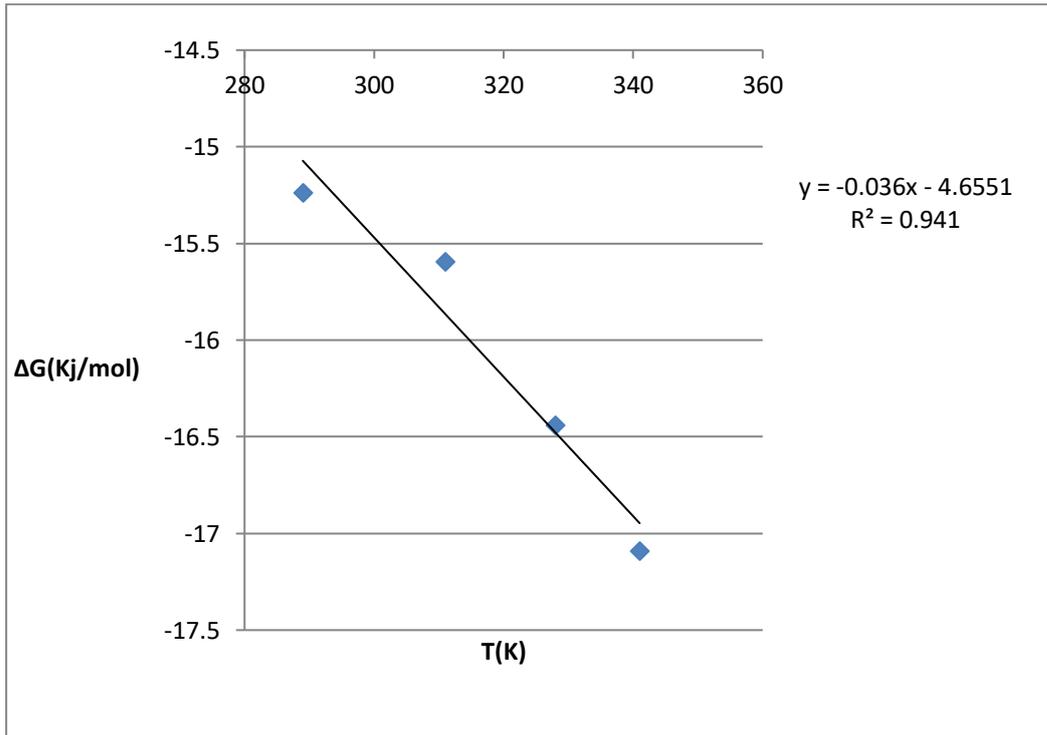


Fig. III.15. L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_{ads})}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots(III.13)$$

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température (1/T) est une droite avec une pente ($-\Delta H_{ads}/R$) (fig .III.16)

Tableau. III.7. Constantes d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption à différentes températures

T(K)	K(l/mol)
280,7	14,3362324
289	10,2564759
311	7,5121858
328	7,49248996
341	7,49248996

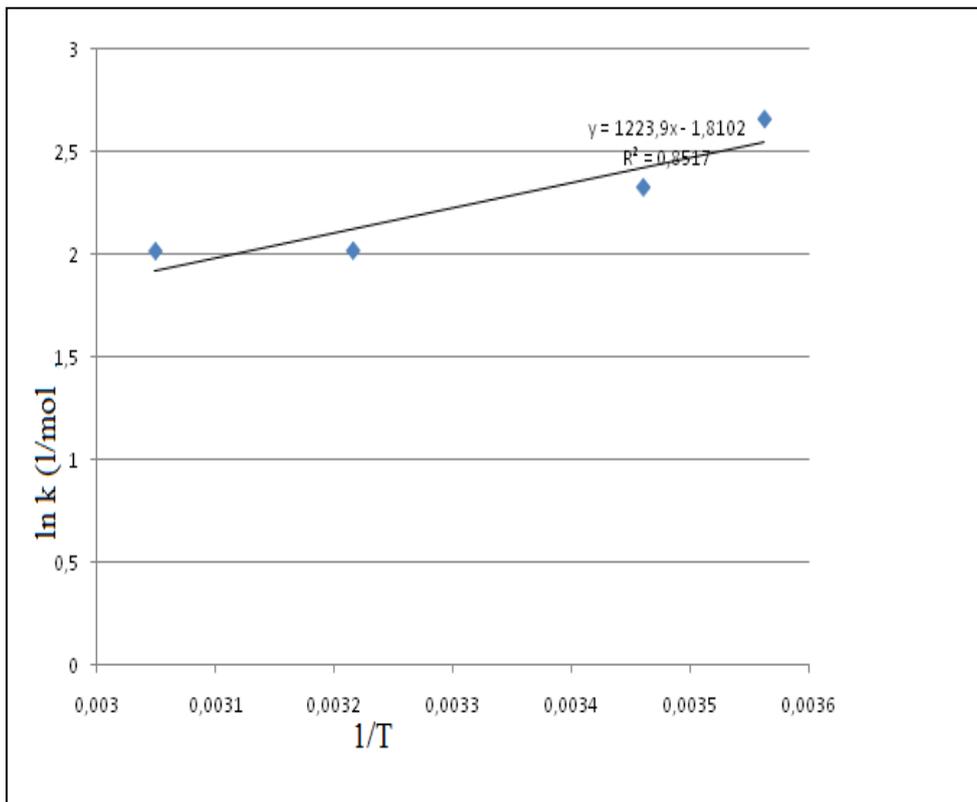


Fig. III.16. L'évolution de K en fonction de la température (ln K)=f(1/T)

Les valeurs de l'entropie (ΔS_{ads}) sont tirées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T\Delta S_{ads}^o \dots\dots\dots(III .14)$$

Les valeurs de ΔH_{ads}^o et ΔS_{ads}^o déterminées sont rassemblées dans le tableau. III.8

Tableau III.8 : Paramètres thermodynamiques de Juniperus phoenicea en HCl 0,5M pour différentes températures

Température (K)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J/mol.K)
280,7	-15,5822865	-10,170609	19,27922152
289	-15,2387918	-10,170609	17,53696464
311	-15,5940973	-10,170609	17,43886924
328	-16,4393521	-10,170609	19,1120216
341	-17,0909118	-10,170609	20,29414303

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que la valeur de l'enthalpie $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ calculée à partir de l'équation de Van't Hoff est de l'ordre de -10.17 kJ/mol pour l'extrait de Juniperus phoenicea, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier [19]. Ce qui confirme le résultat précédent (les molécules organiques de cet extrait sont physisorbées sur la surface de cet acier), cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température et par conséquent une augmentation de l'énergie standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$)[24].

Les valeurs positives de l'entropie standard $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ en présence de l'extrait de Juniperus phoenicea impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [25]. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [26-29].

III.3. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique.

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail sont les méthodes stationnaires.

III.3. 1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 0,5M, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de *Juniperus phoenicea* sont présentées dans la figure III.17 ci-dessous. Celles-ci ont été obtenues après 30 min d'immersion à une température de 22°C.

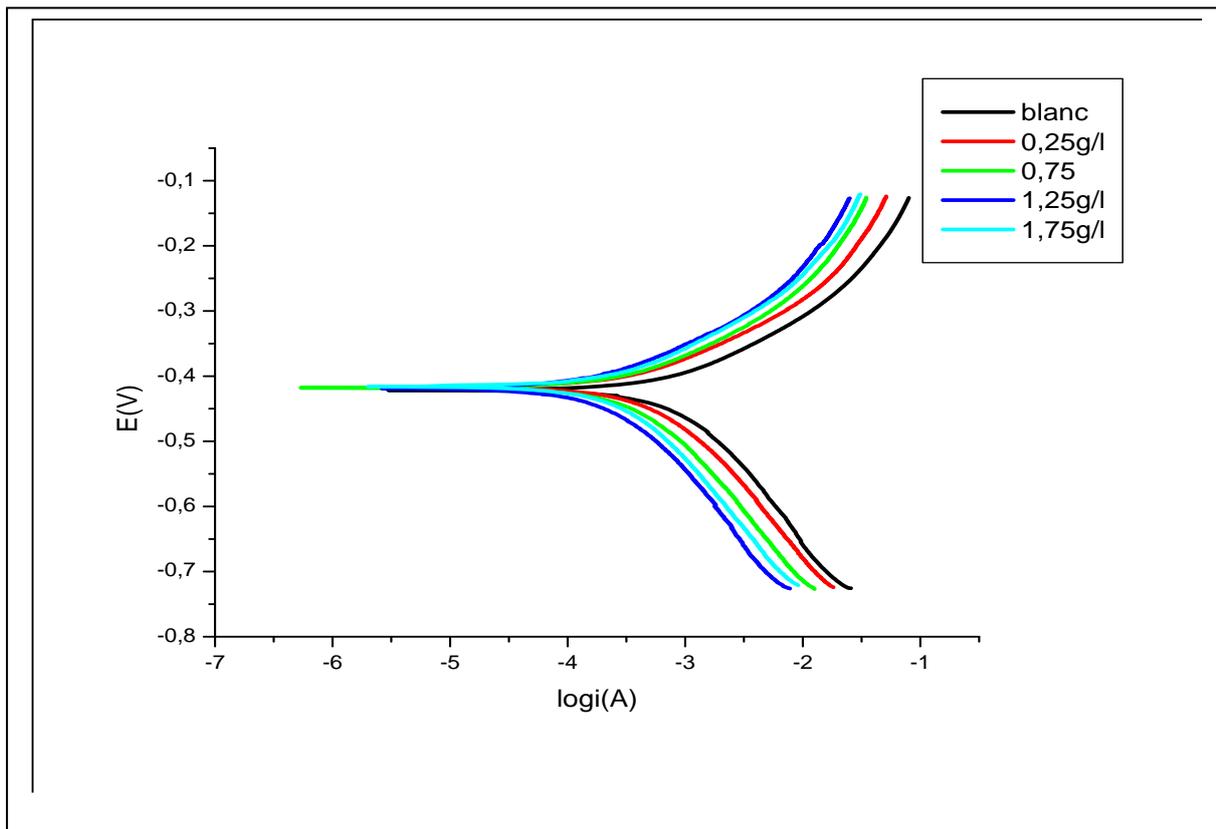


Fig.III.17 Courbes de polarisation de l'acier obtenues après 30min d'immersion dans une solution HCl 0,5M sans et avec addition inhibiteur à différentes concentrations.

Le tableau III.9 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le

$$E\% = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (III.15)$$

Où I'_{corr} et I_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation (déterminer à 20 mV par rapport à E_{corr}) de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 0,5 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 Efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C45 dans 0,5 M HCl en absence et en présence de l'extrait de Juniperus phoenicea à différentes concentrations

C(g/l)	E(mv)	I(μ A/ Cm ²)	R _p (K Ω .Cm ²)	E%	V _{corr} (μ m/an)
0	-422,4978	454,7843	0.2918	/	5,28305
0.25	-417	161,67193	9.5876	64,450855	1,87808018
0.75	-420	93,2354386	15.16198	79,498976	1,08307997
1.25	-417	47,2666667	32.2213	89,606795	0,54907856
1.75	-415	50,6992982	26.529	88,852012	0,58895411

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant. La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montrent que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs.

L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺.

Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, confirmant ainsi le caractère mixte l'inhibiteur.

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de la corrosion est de la valeur 454,7843 μ A /cm².

En présence des extrait bruts de coloquinte comme inhibiteur, on observe que les densités de courants sont diminuées, c'est-à-dire l'inhibiteur protégé la surface de l'alliage et diminuée la transition des électrons entre la solution électrolytique et l'alliage de acier.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal.

L'efficacité des inhibiteurs augmente avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs. L'efficacité d'inhibition maximale était de 89,606795 % pour 1.25g/l de JB (Fig.III.18).

Ces effets peuvent s'expliquer par le fait que le produit testé agit par adsorption sur la surface métallique et contribue à l'établissement d'un film inhibiteur relativement compact au – delà de cette concentration nous remarquons une diminution de la résistance de polarisation R_p et l'efficacité inhibitrice pour la concentration 1.75g/l de l'inhibiteur.

Les modes de l'effet des inhibiteurs organiques sont classés en trois catégories [30, 31]: l'effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées, l'effet de blocage des sites actifs par l'adsorption des espèces inhibitrices et l'effet électrocatalytique de l'inhibiteur ou ses produits de réaction. Ici, on parle sur le premier mode qui arrive de la réduction de la zone de réaction à la surface de métal corrodé, parce que les deux autres modes sont dus à des variations des barrières d'énergie d'activation de la réaction anodique et cathodique du processus de corrosion.

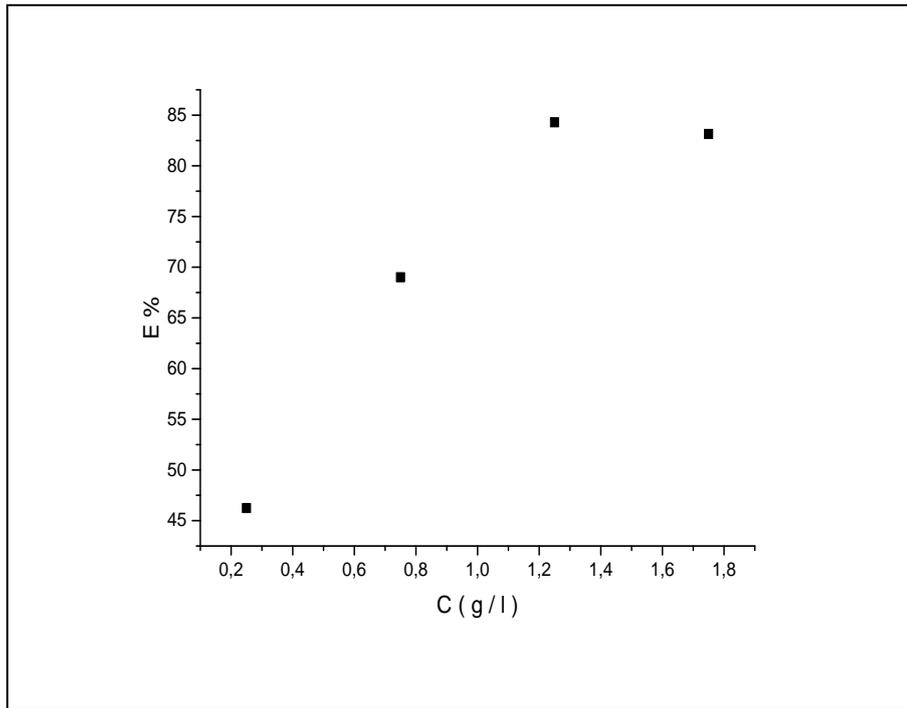


Fig.III.18. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

La compréhension de l'isotherme qui décrit le comportement d'adsorption de l'extrait de *Juniperus phoenicea* est une partie importante de ce travail. Dans la présente étude, plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées, et l'isotherme d'adsorption de freundlich a été trouvée pour donner la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié en milieu HCl 0,5 M .

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de freundlich présente une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité. Ceci montre que l'adsorption d'inhibiteur de l'extrait de *Juniperus phoenicea* à 22°C sur la surface de l'acier C45 en milieu HCl 0,5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de freundlich (figure.III. 19)

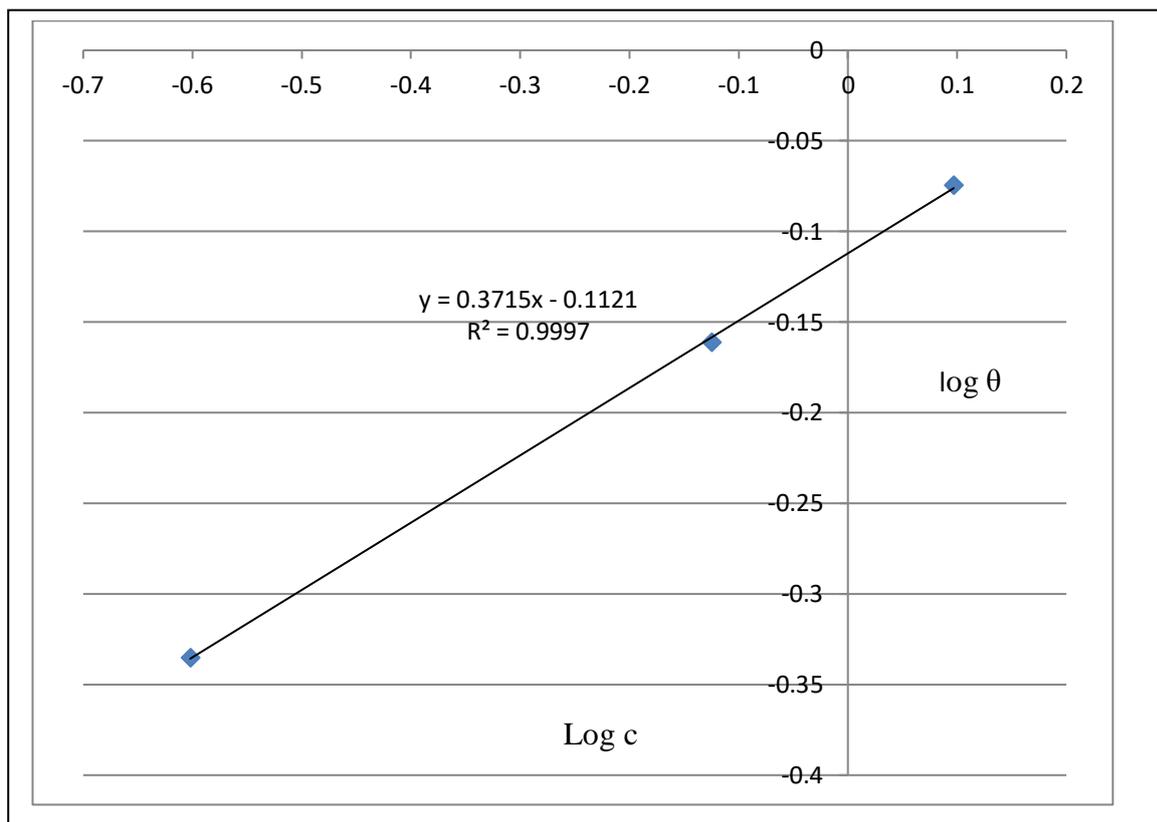


Fig. III.19. Isothermes d’adsorption de l’extrait de *Juniperus phoenicea* selon le modèle de Freundlich.

Le résultat concernant l’isotherme d’absorption de Freundlich trouvé dans ce travail, Les valeurs de l’énergie libre et le coefficient d’équilibre d’adsorption de l’inhibiteur de l’extrait de *Juniperus phoenicea* sont reportées dans le tableau (III.10).

Tableau III.10. Les valeurs de l’énergie libre d’adsorption et la constante d’équilibre d’adsorption de l’inhibiteur de l’extrait de *Juniperus phoenicea* à la température ambiante.

C (g/l)	Θ	K _{ads} (l/mol)	ΔG (kJ/mol)
0.25	0,46247667	13,932	-15,9743485
0,75	0,69001283	13,82112	-15,9551586
1,25	0,84284881	13,9644	-15,9799271

Dans cette étude, la valeur de ΔG est égale à -15,9799271 kJ/mol en milieu HCl 0,5M, ce qui indique que l’adsorption de l’extrait de *Juniperus phoenicea* à la surface d’acier est une adsorption physique.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les deux méthodes, à savoir la gravimétrie et les courbes de polarisation, en fonction de la concentration de l'extrait de *Juniperus phoenicea* en milieu HCl 0,5 M est illustrée sur la fig .III.20. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques.

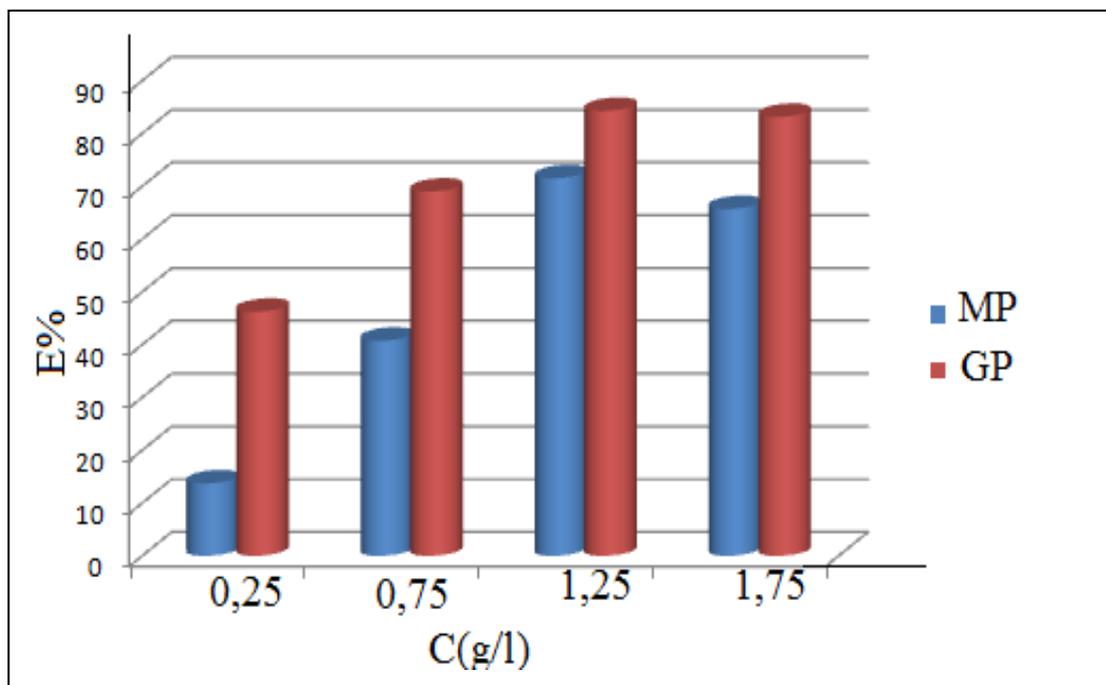


Fig .III.20. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Juniperus phoenicea* en fonction de sa concentration dans HCl 0.5M obtenu par les deux méthodes d'études

III. 4. Etude structurale

III. 4.1. La morphologie

La figure (III.21) représente la micrographie de la surface de l'acier immergé au milieu HCl pendant 2 heures en absence et en présence de l'inhibiteur de l'extrait de *Juniperus phoenicea*.

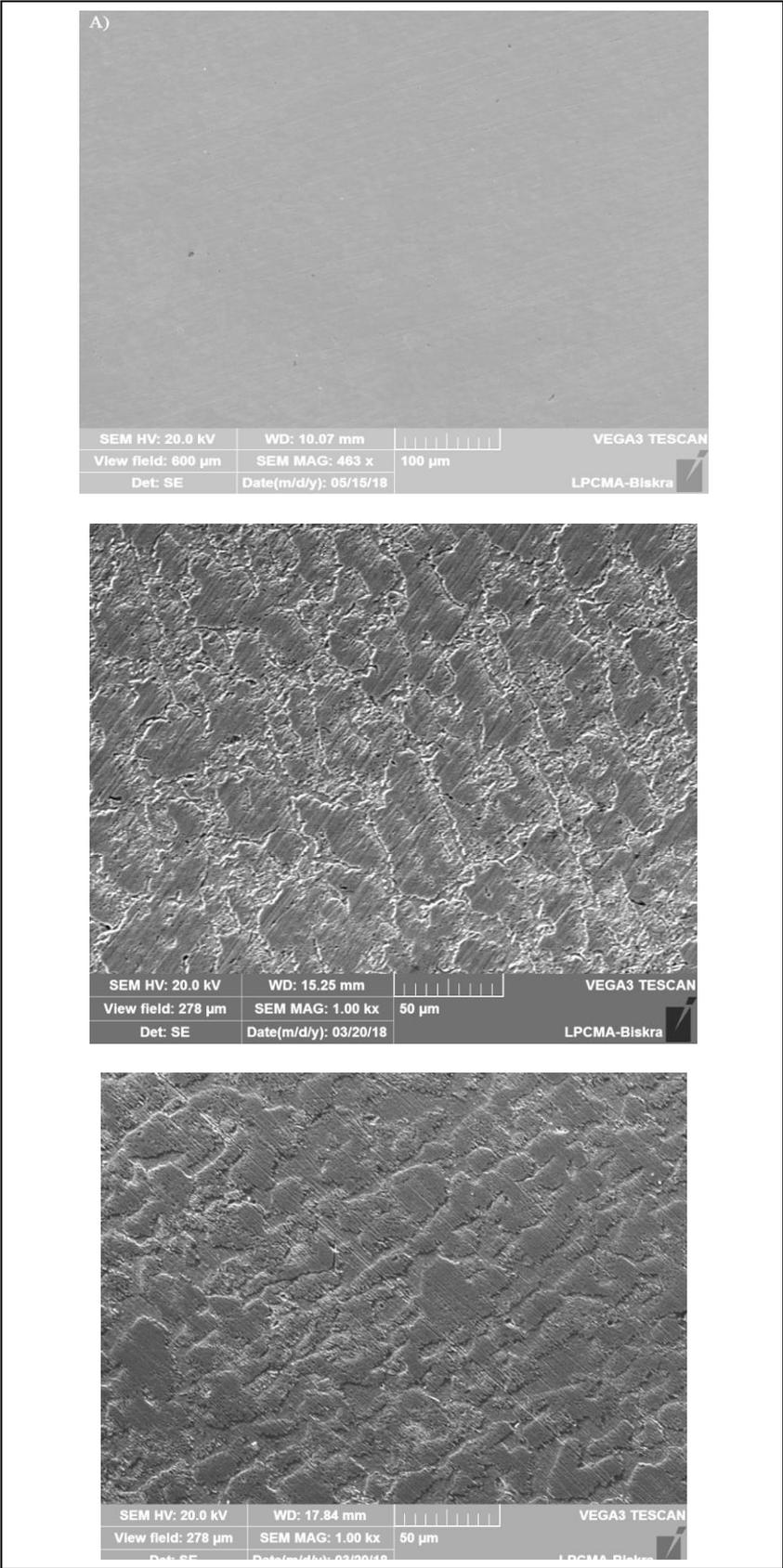


Fig.III. 21. Micrographie (MEB) de la surface de l’acier après 2h d’immersion dans HCl 0,5M: (a) blank (b) en absence d’inhibiteur, (c) en présence d’inhibiteur.

Fig. (III.21.a). montre une surface acier fraîchement polie, exempte de tout défaut perceptible à l'exception de quelques rayures de polissage.

La figure (III.21. b) montre clairement que l'acier subit une corrosion sur la surface en absence d'inhibiteur. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxydes de fer et de quelques piqûres.

La figure (III.21.c) représente l'état de surface de l'acier en présence d'inhibiteur. La surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

III.4.2. Diffraction des rayons X

Pour déterminer la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface d'acier, on a immergé des échantillons dans un bain d'acide chlorhydrique et en présence de l'inhibiteur pendant une durée (2 heures). L'essai d'immersion a été exposé à l'air. Après, tous les échantillons sont examinés par les rayons X.

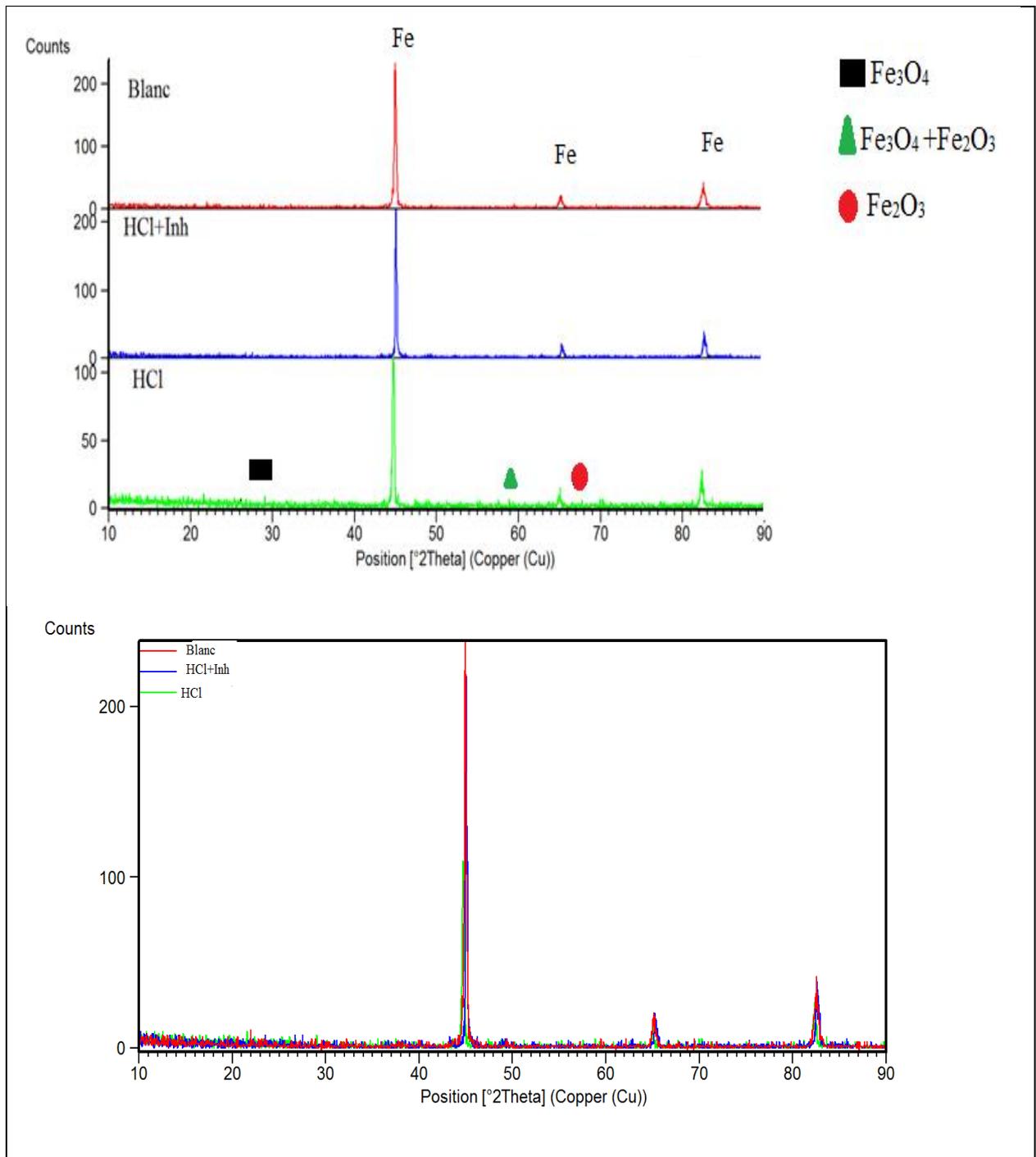


Fig.III.22. DRX de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur.

- Les résultats montrent que les produits de corrosion se composent essentiellement d'hématite (Fe₂O₃) et magnétite (Fe₃O₄) (figure III-22).

- L'intensité des pics de Fer pour le milieu (0,5M) HCl sans inhibiteur diminue. La diminution de l'intensité des pics de Fer est due à la formation d'un produit de corrosion sur la surface de l'acier.
- L'ajout de l'inhibiteur de l'extrait de *Juniperus phoenicea* entraîne une augmentation de l'intensité des pics de Fer comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. c'est-à-dire, la résistance de corrosion augmente avec la formation d'une couche protectrice.
- Bon accord entre les tests électrochimiques et l'examen de la surface d'acier par le microscope MEB et les rayons X.

- [1] X. Li, D. Shuduan, F. H. M. Guannan, *Corros. Sci.*, 51 (2009).
- [2] H. Hassan, *Electrochim. Acta.*, 53 (2007).
- [3] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, 49 (2007)
- [4] I.A. Ammar, El Khorafi F.M., *Werkst. Korros.* 24 (1973).
- [5] H.G. Chaudhari¹ and R.T. Vashi, *J Fundam Appl Sci.* 8(2) (2016)
- [6] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry vol. 2*, Plenum Press, New York (1977) .
- [13] M. Faustin, thèse de doctorat , université des antilles et de la guyane (2013).
- [7] M. Faustin, Université des Antilles et de la Guyane, Thèse , 2013.
- [8] K. M. Zohdy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015).
- [9] R .K. Pathak, and P. Mishra, *International Journal of Science and Research (IJSR)* 5, no. 4 (2015).
- [10] K. J. Laidler, *Reaction kinetics*, Vol. 1, 1st Edn., Pergamon Press, New York (1963).
- [11] E. Rehab Azooz, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 6(3) (2016).
- [12] A. M. Abdel-Gaber et al., *Corr. Sci.* 51 (2009).
- [13] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 62 (2012).
- [14] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh., *Arabian journal of chemistry*, article in press (2011).
- [15] J. Cardozo da Rocha, *Corros. Sci.*, 52 (2010).
- [16] K.P.Vino d Kumar, M. SankaraNarayanaPillai and G. RexinThusnavis, *J. Mater. Sci. Technol.*, 27(12) (2011).
- [17] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu, Z. Cao, Z. Wu, W. Jing, *Corros. Sci.* 74 (2013).
- [18] T.Tsur, S.haruyama, B. Gijutsu (*Corros.Eng.*) 27,573 (1978).
- [19] X. Li, D. Shuduan, F. H. M., *Corros. Sci.*, 51 (2009).
- [20] C. Kamal, M.G. Sethuraman, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012).
- [21] R. Lopes-Sesenes, J. Gonzalo Gonzalez-Rodriguez, G. Francisca Dominguez-Patiño, A.Martinez- Villafañe, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2(2) (2012).
- [22] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2458 (1996).
- [23] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, *Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract*, *Corr. Sci.* 47 (2005).
- [24] G. Hodaifa, J.M. Ochando-Pulido, S. Ben Driss Alami, S. Rodriguez-Vives, A. Martinez-Ferez, *Industrial Crops and Products*, 49 (2013).

Références bibliographique du chapitre III

[25] M. Lebrini et al., *Corr. Sci.* 53 (2011).

[26] I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren, *Corros. Sci.* 51 (2009) .

[27] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Electrochim. Acta* .50 (2005).

[28] K. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010).

[29] G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008).

[30] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, *Colloids Surf. A* 244 (2004).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion d'un acier par composé organique extraits de *Juniperus phoenicea* dans un milieu acide chlorhydrique molaire. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de « gravimétrie », en jouant sur la concentration, du temps d'immersion, et la température et en suite sur l'effet de concentration pour les méthodes électrochimiques (les courbes de polarisation), et par l'étude structurellement et le traitement de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et Diffraction des rayons X, Ce produit a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, pas cher, disponible, facile à préparer en laboratoire.

L'étude gravimétrique et électrochimique d'un acier doux en milieu HCl 0.5M par des extraits de *Juniperus phoenicea* a été réalisée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées.

La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de composé testé et atient des 71,54% à 1.25g/l.

- L'étude de l'effet du temps d'immersion effectuée pour une concentration de 1,25 g/l a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche protectrice formée sur la surface métallique. D'après ces résultats, l'efficacité d'inhibition de l'extrait de *Juniperus phoenicea* augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

- Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 7,7°C - 68 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température affecte le pouvoir inhibiteur d'extrait de *Juniperus phoenicea*. En effet, l'efficacité de l'inhibiteur qui était de 100 % à 7,7 °C devient 52,26% à 68 °C.

L'étude thermodynamique de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Juniperus phoenicea* à montré :

- La nature exothermique de l'adsorption de l'extrait de *Juniperus phoenicea*.
- l'adsorption physique de l'extrait de *Juniperus phoenicea*.
- Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption de ce composé et la variation linéaire du logarithme de θ avec le logarithme de leur concentration montrent que ces inhibiteurs sont physisorbés spontanément sur la surface du métal, en suivant une isotherme de Freundlich.

La méthode électrochimique stationnaire révèle que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant. L'inhibiteur

semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs dans le domaine cathodique. Et montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .

- L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de *Juniperus phoenicea* pour atteindre une valeur maximale de 89,606795%.
- L'extrait de *Juniperus phoenicea* agit comme un inhibiteur purement mixte.

L'étude comparative des différentes méthodes utilisées (la gravimétrie et méthodes électrochimique) montre une très grande concordance des résultats ce qui confirme la complémentarité de ces deux méthodes.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier.

La caractérisation de la surface d'acier, en milieu non inhibé, par la diffraction des rayons X a montré qu'il y a une formation de produits de corrosion composés principalement d'hématite et magnétite

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeur les propriétés inhibitrices de l'inhibiteur étudiée.

Cette étude nous a permis de reconnaître de l'inhibiteur (*Juniperus phoenicea*) comme inhibiteur organique et non toxique ; il possède les avantages d'être un bon inhibiteur grâce à son usage non dangereux, disponible et peu coûteux.

Résumé :

La possibilité d'utiliser des inhibiteurs verts de corrosion est devenue actuellement une alternative intéressante par rapport à d'autres méthodes de protection. Ce travail consiste à extraire de *Juniperus phoenicea* en vue de l'utiliser comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu chloruré d'hydrogène à 0,5M.

L'extrait de *Juniperus phoenicea* réduit le taux de corrosion et l'efficacité d'inhibition augmente avec sa concentration et atteint 71,5423385% à 1,25 g/l. L'effet de la température sur le comportement de l'acier doux dans le HCl 0,5 M sans et avec inhibiteur à 1,25 g/l a été étudié à la température ambiante de 280,7 à 341 K, l'énergie d'activation associée ont été déterminées et ont montré que l'inhibiteur agit sur la surface en acier par effet électrostatique. L'inhibiteur a été adsorbé sur la surface d'acier selon l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

Le MEB a permis la visualisation d'une couche adhérente et stable à la surface de l'acier.

Mots clés : Corrosion, extrait de *Juniperus phoenicea*, couche adhérente et stable, Freundlich

ملخص:

أصبحت إمكانية استخدام مثبطات التآكل الأخضر بديل مثير للاهتمام في الوقت الراهن مقارنة مع غيرها من أساليب الحماية. يتألف هذا العمل من مستخلص العرعار الفينيقي لاستخدامه كعامل مثبط لتآكل الفولاذ في محلول مائي من كلور الهيدروجين (0,5 M HCl). وذلك بتطبيق التقنيات المختلفة الطريقة الوزنية (الكتلة الضائعة) ، منحنيات الاستقطاب ، حيود الأشعة السينية و المجهر الماسح الإلكتروني.

مستخلص العرعار الفينيقي يقلل من معدل التآكل وكفاءة التثبيط تزداد مع تركيز لتصل إلى 71.5423385% عند 1.25g/عند. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك الفولاذ مع وبدون المانع في درجة حرارة الغرفة من 280.7 إلى 341k ، وكانت طاقة التنشيط مرتبطة بها وأظهرت أن المانع يعمل على سطح الفولاذ بواسطة تأثير كهروستاتيكي. وقد كثف المثبط على سطح الصلب يتم الامتزاز على الفولاذ وفقا لنموذج freundlich

سمح MEB التصوير من طبقة ملتصقة ومستقرة على سطح الصلب.

الكلمات المفتاحية: التآكل ، مستخلص العرعار الفينيقي ، طبقة ملتصقة ومستقرة ، freundlich .

Abstract :

The possibility to use green corrosion inhibitors became currently an interesting alternative compared to other protective methods. This work consists in extracting the *Juniperus phoenicea* in order to use it like steel corrosion inhibitor in hydrogen chloride solution at 0,5M.

The extracting the *Juniperus phoenicea* reduces the corrosion rate and the inhibition efficiency increases with its concentration and attains 71,54% à 1,25 g/l.

The temperature effect on the corrosion, behavior of mild steel without and with inhibitor at 1,25 g/L was studied at the temperature range from 280,7 to 341 K, the associated activation energy have been determined and proved that the inhibitor interacts on the steel surface by electrostatic effect. The inhibitor was adsorbed on the steel surface according to the modified Freundlich adsorption isotherm model.

The SEM allowed the visualization of an adherent and stable layer on the surface of the steel.

Key words: Corrosion, extracting the *Juniperus phoenicea*, adherent and stable layer, Freundlich.

