



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Gacem Amal et Saoud Amani

Le : samedi 22 juin 2019

Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (Racines du chêne) sur la corrosion de l'acier (0.45) en milieu acide

Jury :

Dr.	Nadjoua BENSALAH	MCB	Université Med Khider - Biskra	Président
Dr.	Saida MARMI	MCB	Université Med Khider - Biskra	Rapporteur
Pr.	Abdelouahad CHALA	Pr	Université Med Khider - Biskra	Examineur

Année universitaire : 2018 - 2019

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 : Bensalah Nadjoua , pour avoir accepté de présider notre jury.

Dr. CHALA Abdelouahed d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

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

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 qui me est très cher et Je dédie ce travail à mon père, que Dieu lui fasse miséricorde (LEMBAREK), j'ai toujours voulu interdire ce moment avec moi

Mes frères : Aissa, Tayab ,Khaled, et mes sœur : Aicha, zohra, khadra , Achoik

Mon encadreur : S. Marmi.

Toute la famille Gacem et tous mes collègues et mes amis : Mounib latifa, Mahboube kawthar.

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

Amal

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 sœurs : Karima, Samia et ma belle sœur Habiba

Mes frères : Rabah, Rachid, Samir, Fayçal et Yazid

Toute la famille

*Tous mes enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette recherche scientifique, ainsi que toutes mes amies et ma chère amie
Linda Bahri*

Amani

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Notions fondamentales et Moyens de protection	
Tableau I.1. Facteurs de la corrosion	07
Tableau I.2. Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux	08
Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales	
Tableau II.1. Composition chimique de l'acier C 45 étudié	23
Chapitre III : Résultats et Discussions	
Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M sans et avec addition de l'inhibiteur	32
Tableau III.2. Variation de la vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion	33
Tableau III.3. Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (E%) en absence et en présence de l'extrait peel racines de chêne	35
Tableau III.4. Les paramètres thermodynamique d'activation de l'acier en milieu HCl 0.5 M en absence et en présence l'inhibiteur	39
Tableau III.5. Variation de θ en fonction de la concentration en Racines de chêne	44
Tableau III.6. Energies standards d'adsorption	44
Tableau III.7. Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures	45
Tableau III.8. Energies standards d'adsorption	46

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 localisé.....	06
Fig. I.3. Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux.....	07
Fig. I.4. Métal au contact d'un milieu agressif (a) –sans inhibiteur et (b) –avec inhibiteur.....	09
Fig.I.5. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	10
Fig. I.6. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	13
Fig.I.7. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique milieu aqueux....	15
Fig. I.8. Isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des fenils de sida).....	17

Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales

Fig. II.1. Une polisseuse mécanique.....	24
Fig.II.2. Les étapes de préparation d'extrait peel racines de chêne.....	25
Fig.II.3. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue.....	26
Fig.II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCANVEGA3.....	27
Fig.II.5. Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage	28
Fig.II.6. Diffractomètre des rayons X.....	29

Chapitre III : Résultats et Discussions

Fig.III.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	32
Fig.III.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	33
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=23C° en absence et en présence de l'inhibiteur.....	34
Fig.III.4. Variation du pouvoir inhibiteurs de Racines de chêne en fonction du temps d'immersion dans le HCl 0.5M.....	34
Fig.III.5. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température.....	36
Fig.III.6. La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.....	36
Fig.III.7. Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 0.5HCl sans et avec inhibiteur (Racines de chêne) $\log(V_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$	37
Fig.III.8. Courbes d'Arrhenius de l'acier dans 0.5HCl de $\log(V_{\text{corr}}/T) = 1/T$	39
Fig.III.9. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Langmuir.....	41
Fig.III.10. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Temkin.....	41
Fig.III.11. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Frumkin.....	42
Fig.III.12. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Frandlich.....	42
Fig.III.13. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle d'El-Alwado.....	43
Fig.III.14. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Flory Huggins.....	43
Fig.III.15. L'évolution de K en fonction de la température ($\ln K = f(1/T)$).....	46
Fig.III.16. L'évolution de ΔG_{ads} en fonction de la température.....	47
Fig.III.17. Micrographique (MEB) de la surface de l'acier après 24h d'immersion dans HCl 0.5M : (A) blank (B) en absence d'inhibiteur, (C) en présence d'inhibiteur.....	48
Fig.III.18. DRX de l'acier en milieu 0.5HCl sans et avec addition inhibiteur.....	49

Sommaire

Introduction générale.....	01
Référence bibliographiques.....	03
Chapitre I : Notions fondamentales et Moyens de protection	
I.1.Introduction.....	04
I.2.Définition.....	04
I.3.Type de corrosion.....	04
I.3.1.La corrosion sèche.....	04
I.3.2.La corrosion aqueuse.....	04
I.3.2.1.Les différentes formes de corrosion aqueuse.....	05
I.3.2.1.1.Corrosion générale ou uniforme.....	05
I.3.2.1.2.Corrosion localisé.....	05
I.3.2.1.3.Corrosion sous contrainte.....	06
I.4.Facteurs de la corrosion.....	07
I.5.Moyen de protection contre la corrosion.....	07
I.5.1.Les inhibiteur de la corrosion.....	09
I.5.1.1.Définition.....	09
I.5.1.2.Propriétés.....	09
I.5.2.Efficacité des inhibiteurs de corrosion.....	10
I.5.3.Classification des inhibiteurs de corrosion.....	10
I.5.3.1.Nature de l'inhibiteur.....	11
I.5.3.1.1.Les inhibiteur organiques.....	11
I.5.3.1.2.Les inhibiteur minéraux.....	11
I.5.3.2.Classification par réaction partielle.....	11
I.5.3.2.1.Inhibiteurs anodiques.....	11
I.5.3.2.2.Inhibiteurs cathodiques.....	12
I.5.3.2.3.Inhibiteurs mixtes.....	12
I.5.3.3.Classification par mécanisme réactionnel.....	13
I.5.3.3.1.Inhibition par passivation.....	13
I.5.3.3.2.Inhibition par précipitation.....	13
I.5.3.3.3.Inhibition par adsorption.....	14
I.5.3.4.Classification par domaine d'application.....	14
I.5.3.4.1.Inhibition en milieu acide.....	14
I.5.3.4.2.Inhibition en milieu neutre.....	15
I.5.3.4.3.Inhibition en phase gazeuse.....	15
I.5.4.Influence de concentration sur l'effet inhibiteur.....	16
I.5.4.1.Isotherme de Langmuir.....	16
I.5.4.2.Isotherme de Temkin.....	16
I.5.4.3.Isotherme de Frumkin.....	16
I.5.4.4.Isotherme de type Freundlich.....	17
I.5.5.Influence de la température sur l'inhibition de corrosion.....	18
I.5.5.1.Energie libre d'adsorption.....	19
I.5.5.2.L'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS	19
Références bibliographiques.....	21
Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales	
II.1.Introduction.....	23
II.2.Matériaux et matériels nécessaires.....	23
II.2.1.Matériau utilisé.....	23
II.2.2.Matériels utilisés.....	23
II.3.Mode opératoire.....	23

II.3.1.Préparation des échantillons.....	23
II.3.1.1.Découper les échantillons.....	23
II.3.1.2.Polissage.....	23
II.3.2.Préparation des solutions.....	24
II.3.2.1.Solution électrolytiques.....	24
II.3.2.2.Solution inhibitrice.....	24
II.4.Technique d'essais.....	25
II.4.1.Technique de la masse perdue.....	25
II.4.1.1.Théorie et principe de la technique de masse perdue.....	25
II.4.1.2.Manipulation de la technique de masse perdue.....	26
II.5.Méthodes d'analyses.....	27
II.5.1.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
II.5.2.Diffraction des rayons X.....	28
Références bibliographique du chapitre II.....	30
Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1.Introduction.....	31
III.2.Etude gravimétrique.....	31
III.2.1.L'effet de la concentration.....	31
III.2.2.Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice.....	33
III.2.3.L'effet de la température.....	35
III.2.3.1.Détermination des énergies d'activation.....	37
III.2.3.2.Types d'isotherme d'adsorption.....	40
III.2.3.3.Les paramètres thermodynamique d'adsorption.....	45
III.3.Etude structurale.....	48
III.3.1.La morphologie.....	48
III.3.2.Diffraction des rayons X.....	49
Références bibliographiques.....	51
Conclusion générale.....	52

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement.

C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

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) [2].

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 [3-5].

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 composée insoluble qui colmate l'endroit vulnérable de la couche superficielle préexistante [6].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels, aisément disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives universellement car écologiquement inacceptables [7].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion de nouveaux composés organiques (l'extrait peel racines de chene) sur la corrosion de l'acier en milieu d'acide chlorhydrique 0,5 M à l'aide par la méthode de perte de masse (la gravimétrie).

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 et les perspectives.

Références bibliographique de l'introduction

- [1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [3] H. BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Université de Jijel, (2016).
- [4] A. Moulabbas, mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, Année universitaire : 2012 – 2013.
- [5] J. Benard, A. Michel, " Métallurgie Générale", Ed. Masson, paris, (1991).
- [6] A. Ait Aghzzaf, Thèse de Doctorat, l'université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [7] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Materials Letters, 62, (2008).

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides.

Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [1].

I. 2.Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même.

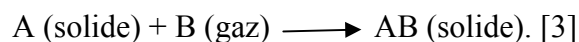
Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [2].

I. 3Types de corrosion

Il existe deux grandes familles de corrosion :

I.3.1. La corrosion sèche

Résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées. La réaction qui se produit est de la forme :



I.3.2. La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique. 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 solvates

- L'oxygène dissous

On trouve aussi les cations métalliques (Cu^{+2} , Fe^{+3} , Sn^{+4}), les anions (NO^{-3} , CrO^{-4} , MnO^{-4}) et les gaz dissous (O_3 , Cl_2 , SO_3) [3].

I. .3.2.1. Les différentes formes de corrosion aqueuse.

I.3.2.1.1. Corrosion générale ou uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [3].

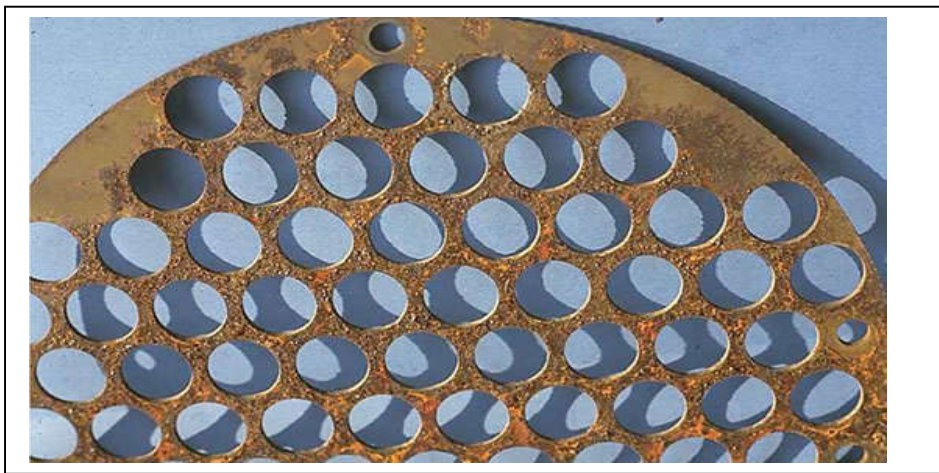


Fig.I.1. Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur

I.3.2.1.2. Corrosion localisée

Dans ce cas le métal est mis en présence d'un environnement présentant un comportement sélectif qui peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau qu'au niveau de l'environnement :

- corrosion galvanique : comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Corrosion par piqûres : elle se caractérise par une attaque très localisée et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées.

Corrosion par effets de crevasses ou corrosion cavernueuse : elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Elle se rencontre dans des zones confinées de faible volume et où

le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu.

Corrosion inter granulaire : cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire concernent les aciers inoxydables. Corrosion érosion ou corrosion cavitation : elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin [3].

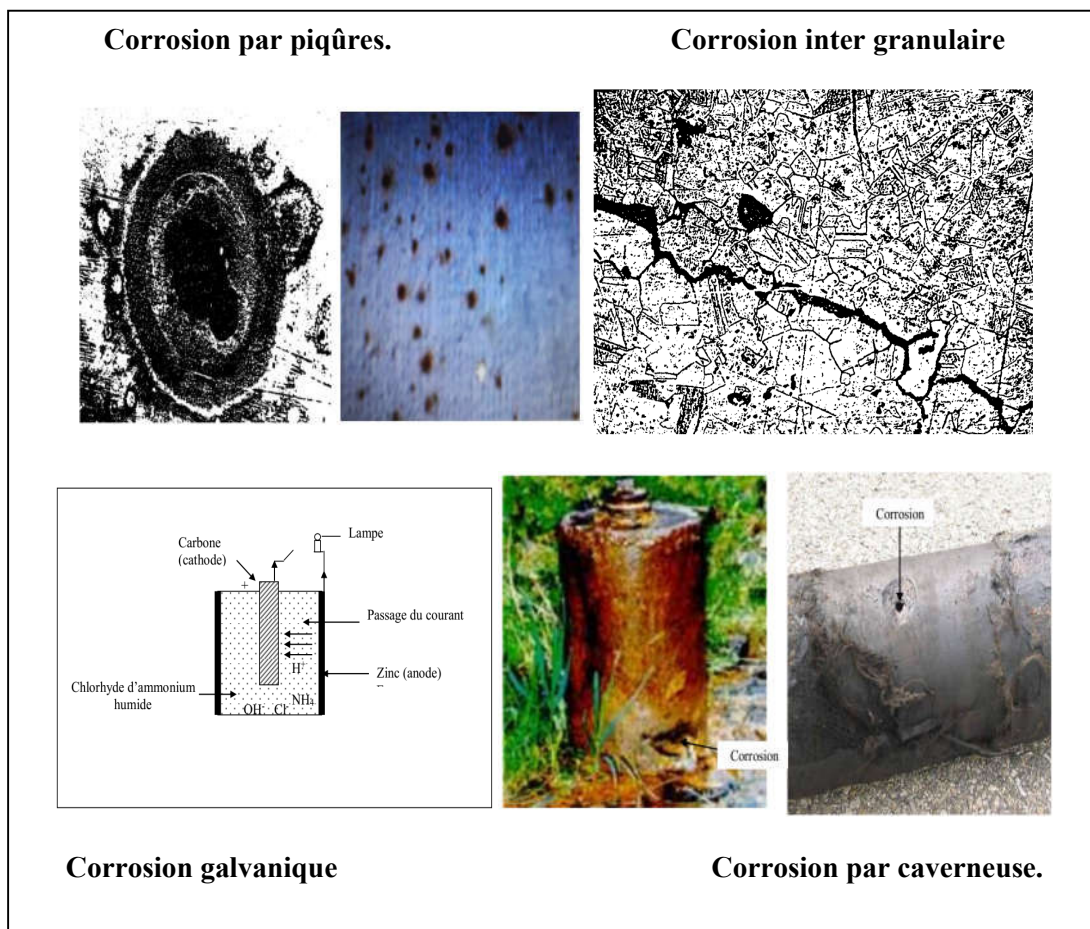


Fig .I.2 Corrosion localisée

I.3.2.1.3. Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion se caractérise par l'apparition de

fissures inter granulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [3].

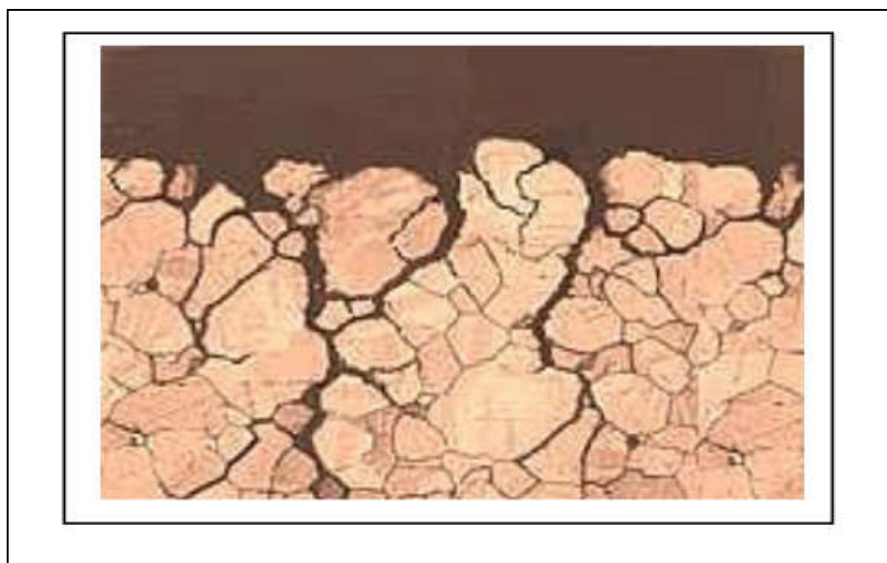


Fig. I.3. Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux

I.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 [4]

Tableau I.1. Facteurs de la corrosion [4].

Facteurs définissant mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant conditions d'emploi	Facteurs dépendant 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.	-état de surface. -forme des pièces -Emploi d'inhibiteurs. -procédés d'assemblage	-Vieillessement. -Température. -modification revêtements protecteurs

I.5. 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.2 résume ces moyens de protection. [5]

Tableau I.2 Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux [5]

	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'email 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 neuter 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.5.1. Les inhibiteurs de la corrosion

I.5.1.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [6].

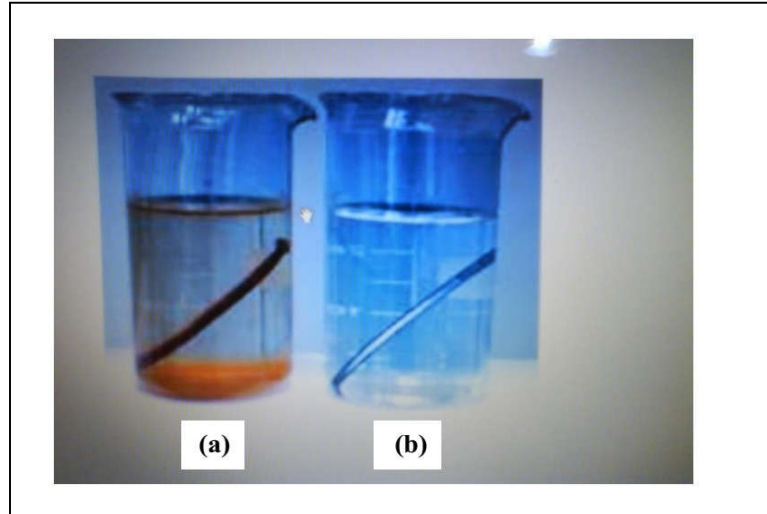


Fig.I.4. Métal au contact d'un milieu agressif

(a) – sans inhibiteur et (b)- avec inhibiteur

I.5.1.2. Propriétés

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [7] :

- Abaissement de la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimique de ce dernier. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal.
- Être stable en présence des autres constituant du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voir de mousses.
- Être stable à la température d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

I.5.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes:

$$\tau \% = \left(\frac{u_0 - u}{u_0} \right) * 100 \dots\dots\dots (I.1)$$

Où : u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs; u est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs [8].

I.5.3. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons :

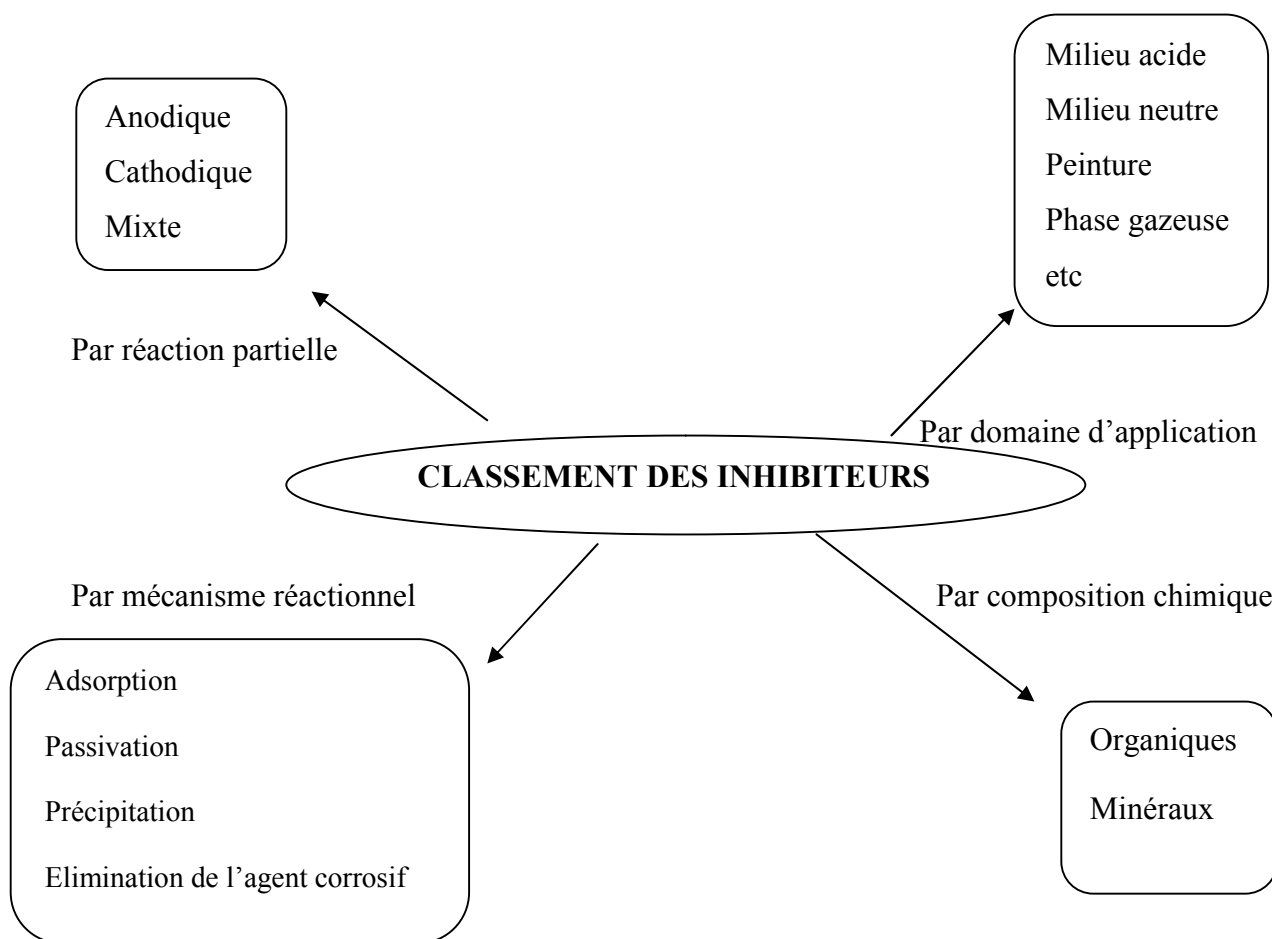


FIG.I.5. Classification des inhibiteurs de corrosion

I.5.3.1. Nature de l'inhibiteur

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

I.5.3.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : *amine* ($-NH_2$), *hydroxyle* ($-OH$), *mercapto* ($-SH$), *phosphonate* ($-PO_3H_2$), *sulfonate* ($-SO_3H$), *carboxyle* ($-COOH$) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

On peut diviser les inhibiteurs organiques en deux groupes essentiels :

- Les inhibiteurs organiques naturels (nature non toxique).
- Les inhibiteurs organiques synthétiques (Certains d'entre eux sont toxiques)[7].

I.5.3.1.2. 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+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [9].

I.5.3.2 Classification par réaction partielle

I.5.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques ou passivant

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphatent, silicates, chromates,... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou

devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [9].

I.5.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic....

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs:

- les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+),
- les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice).
- les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs) [9].

I.5.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres.

Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont: le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate +chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate [9].

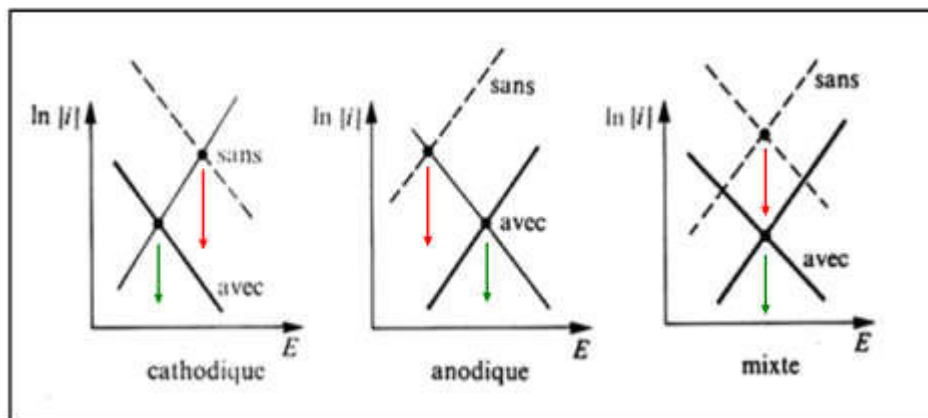


Fig.I.6. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [10].

I.5.3.3. Classification par mécanisme réactionnel

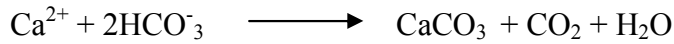
I.5.3.3.1. Inhibition par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas [10].

I.5.3.3.2. Inhibition par précipitation

Des nombreux inhibiteurs utilisés en milieu neutre forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates $(\text{NaPO}_3)_n$ 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.

La formation de tartre sur l'acier dans les eaux naturelles constitue un autre exemple d'inhibition par précipitation. Les eaux naturelles contiennent, entre autre, du bicarbonate de calcium et de magnésium. On en exprime la teneur par la dureté (une dureté de 1 degré français équivaut à 10 mg de CaCO_3 dissous par litre). Sa valeur se situe normalement entre 5 (eau douce) et 25 (eau dure) degrés français. Dans certaines conditions, les ions bicarbonates dissous peuvent se transformer en carbonate de calcium, selon la réaction :



Les carbonates de calcium et de magnésium, peu solubles, précipitent à la surface métallique et forment des couches de tartre. L'oxygène accède alors plus difficilement au métal et la vitesse de corrosion diminue. De plus, les couches de tartre augmentent la résistance ohmique au voisinage de la surface, réduisant ainsi le risque d'une corrosion galvanique. Une eau est incrustante si elle est capable de déposer du calcaire ; elle est agressive [11].

I.5.3.3. Inhibition par adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption. [12]

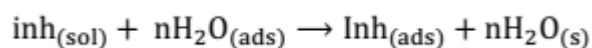
I.5.3.4. classification par domaine d'application

I.5.3.4.1. 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. D'après Bockris 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 [13]

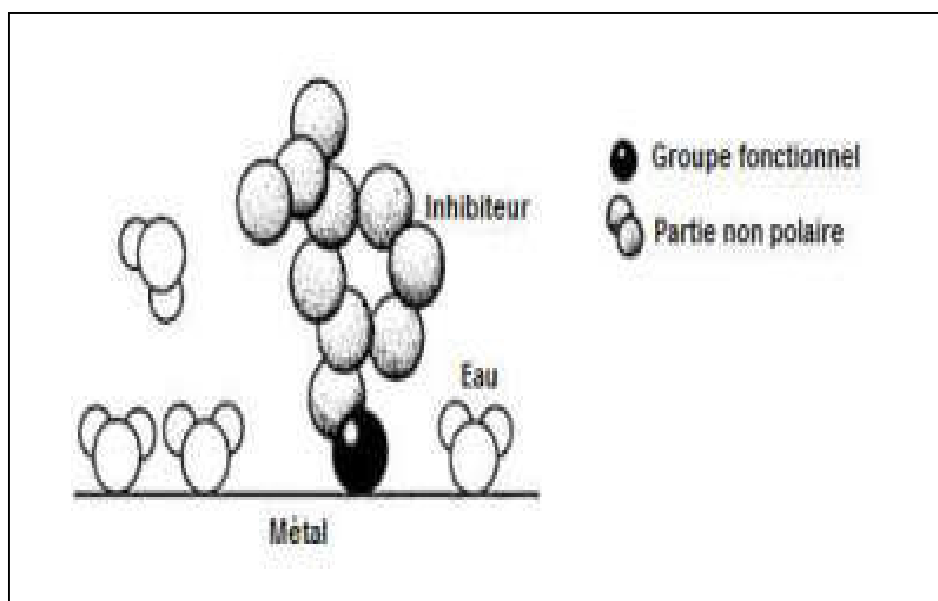


Fig. I.7. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique milieu aqueux.

I.5.3.4.2. 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 [14].

I.5.3.4.3. 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 [11].

I.5.4. 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, Temkin et Freundlich

I.5.4.1. Isotherme de Langmuir

Ce model repose sur la supposition 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. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (I.2):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots\dots\dots(I.2)$$

Ou θ est le taux de recouvrement, C la concentration en inhibiteur et K le coefficient d'adsorption [15].

I.5.4.2. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison . L'équation de Temkin cité comme suite:

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \dots\dots\dots(I.3)$$

Θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur;

K: la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

A : le coefficient d'attraction ;

$a > 0$ cela indique que il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal ;

$a < 0$ cela indique que il y a une répulsion [16].

I.5.4.3. 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 :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = kC_{inh} \dots \dots \dots (I.4)$$

Où :

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

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.

a: Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.[17]

1.5.4.4. Isotherme de type Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

La figure présente l'isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*), en milieu acide sulfurique, à la surface d'un acier à différentes températures [17].

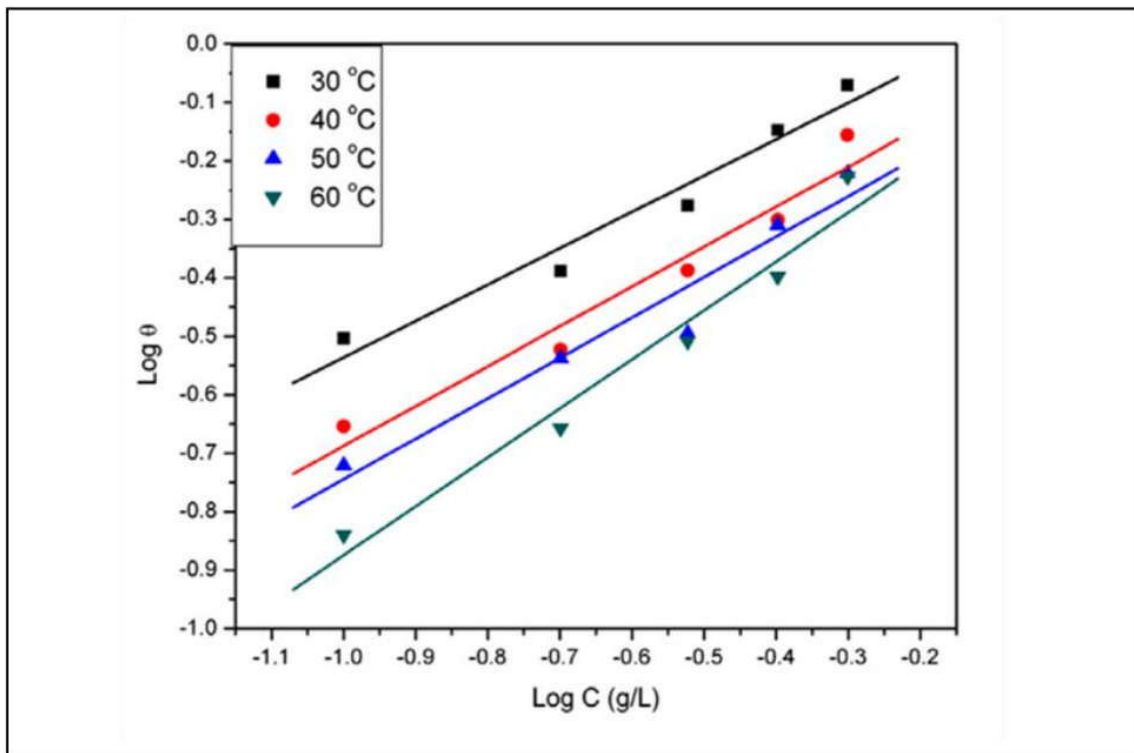


Fig.I.8. Isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida*)

I.5.5. 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 [18,19], 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 [20]. 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 [21] 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 :

$$V_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (I.5)$$

Avec :

E_a : est l'énergie d'activation.

A : une constant.

R : 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) [22]. Il distingue :

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faible). 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 [23].

-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) [24]. Gomma [19] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. Putilova et al [25].

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 [26], 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.5.5.1.Énergie 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 :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5K) \dots \dots \dots (I.6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L⁻¹) [27]

La valeur négative de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [28].

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 [29]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots \dots \dots (I.7)$$

I.5.5.2. L'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a)

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [30] :

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (I.8)$$

Après la transformation de l'équation précédente on obtient :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0_a}{2.303RT} + \frac{\Delta S^0_a}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{NH}\right) \dots\dots\dots (I.9)$$

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 : Constant de Planck et N : nombre D'Avogadro ;

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

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

ΔS >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 [30].

ΔS <0 cela indique une diminution de désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactive en complexe active inhibiteur et métal. [31,32]

Références bibliographique du chapitre I

- [1] N.SASSANE, thèse de Magister, Univ-BADJI MOKHTAR-ANNABA (2011).
- [2] S.SAADOUNE, thèse de Magister, Univ-Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [3] S.MARMI, mémoire de magister, Université de Biskra (2003).
- [4] K. Derbali, mémoire de master, Université Mohamed Khider- Biskra (2018).
- [5] N. Lemmouchi, mémoire de master, Université Mohamed Khider- Biskra (2018).
- [6] O.Bouzekri, mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah-Fes (2016).
- [7] H.BENTRAH, thèse de doctorat, université Mohamed Khider- Biskra, (2015).
- [8] N. Ben mansour, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Année Universitaire : 2014/2015.
- [9] F.Constantin, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE PITEȘTI-ROUMANIE, Lyon (2011).
- [10] M.Boukroune, thèse de doctorat, Université de Constantine (2014).
- [11] Corrosion et chimie de surfaces des métaux / Diter Landolt 1993 / Suisse / Laussane : Presses polytechniques et universitaires romandes
- [12] H. Marmi, thèse de doctorat, Université de Biskra (2017)
- [13] N.Ochoa, F.Moran, N.Peberé, J.Appl.Electrochem.34 (2004).
- [14] G.Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F.Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, p,(1987).
- [15] H. Brahim Ladouani, mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2011).
- [16] HEMEIR Abir, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Année Universitaire : 2017/2018.
- [17] C.Zenasni,mémoire de master, Univ Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen (2013).
- [18] G. K. Gomma, Materials Chemistry and physics, V. 52(1998).
- [19] G. K. Gomma, Materials Chemistry and physics, V. 55(1998).
- [20] A. Chetouani, B.Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, Appi. Surf. Sci., 249 (2005).
- [21] A.Chetouani, B. Hammouti, A.Aouniti, N.Benchat, T. Benhadda, Prog.Org.Coat, 45 (2002).
- [22] O.Radovico, Proc.7th European symposium on corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, (1990).
- [23] K.M.Zohdy,Int. J.Electrochem.Sci., 10 (2015).
- [24] E.Azooz Rehab, J.Electrochem. Sci. Eng.6(3) (2016).
- [25] P.Bommersbach, thèse de doctorat, école doctorale de l'INSA de Lyon (2005).
- [26] A.Popova, E.Sokolova, S.Raicheva, and M.Christov, Corrosion Science 45, (2003).

- [27] 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, édition Technip Paris, (1993).
- [28] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Corrosion, 47, (1991).
- [29] I.Ahmad, R.Prasad, M.A.Quraishi, Corrosion Science 52, (2010).
- [30] H.Hamani, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2015).
- [31] B.Ateya, B.El-Anadauli, F.El Nizamy, Corros.Sci.24 (1984).
- [32] K.Tebbjji, N.Faska, A.Tounsi, H.Oudda, M.Benkaddour, B.Hammouti, Master.Chem.Phys. 106 (2007).

Chapitre II

Matériaux et Procédures expérimentales

II.1.Introduction

Ce chapitre a pour but est de présenter les matériaux, les solutions d'étude, les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude, La technique de masse perdue a été utilisée et l'analyse utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

II.2.Matériau et Matériels nécessaires

II.2.1.Matériau utilisé

Le matériau dans cette étude est acier allié (0,45%C), la composition de l'acier utilisé est représentée dans le tableau(II.1)

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier C45 étudié (en % massique)

Élément	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	MO%
	0.45	0.40	0.80	0.045	0.045	0.40	0.40	0.10

II.2.2.Matériels utilises

- Une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs.
- Balance électronique de précision de sensibilité (0,0001g).....FA2004B
- Agitateur mécanique avec barreau aimantéIKA-COMBIMAG.RCT
- 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 180, 240, 600,800, 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. Solution inhibitrice

La solution de l'inhibiteur vert (Racines de chêne) est préparée comme suite :

- ✓ On prend dans un premier temps des épluchures de Racines de chêne on laisse ensuite sécher pendant une semaine.
- ✓ Poids après broyage (environ 40 grammes) de la peel racines de chêne, puis dissous dans une quantité appropriée d'eau désionisée, et chauffer jusqu'à ébullition. Le mélange a ensuite été refroidi pendant 24 heures puis filtré (fig. II.2).

Puis, on a préparé les concentrations de l'inhibiteur (0 ; 0.4 ; 1.2 ; 2 ; 2.8)



Fig.II.2. Les étapes de préparation d'extrait peel racines de chene.

II.4. Technique d'essais

II.4.1. Technique 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 :

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

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 (EI%) 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 :

$$EI = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} \times 100 \dots\dots\dots (II .3)$$

Où V_0 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 de laboratoire suivant :

- Échantillons en aciers
- Béchers de 100 ml
- Balance de précision de sensibilité de 0.0001g
- Eau distillée
- Acétone

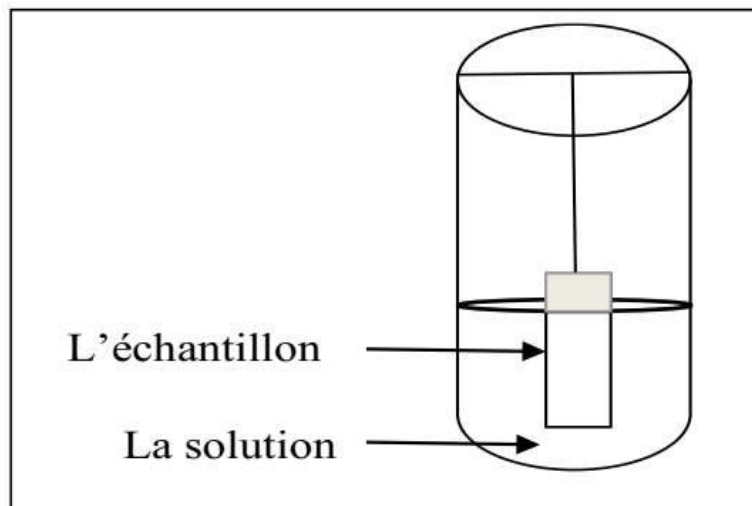


Fig. II.3. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue

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 bēcher contenant 100 ml de solution. Les concentrations des inhibiteurs utilisés, varient de 0g/l à 2.8 g/l. La durée de l'immersion a été fixée à 23h pour tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retire 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 20, 34, 45,55C° ont été choisies dans nos tests.

Les valeurs des t 2, 24, 96,157h ont été choisies dans nos tests.

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 24 heures d'immersion au milieu 0.5 M 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.

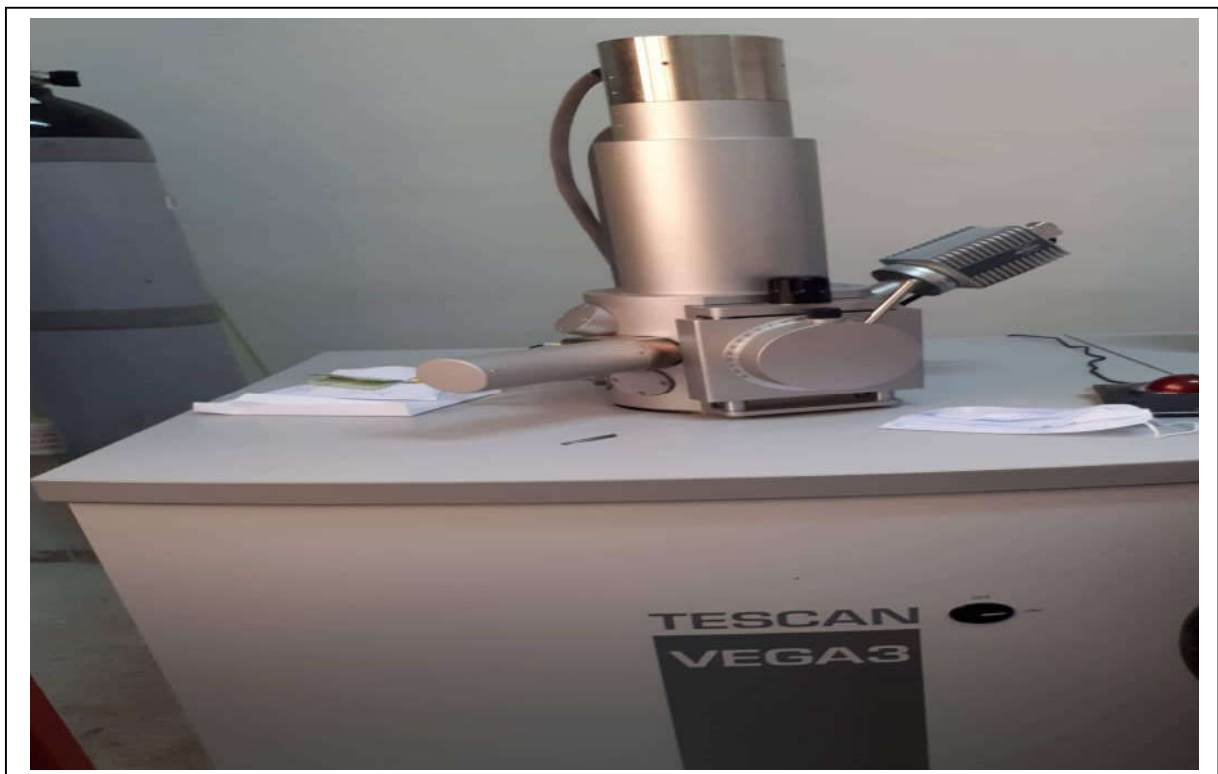


Fig.II.4.Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3

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 [1].

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.

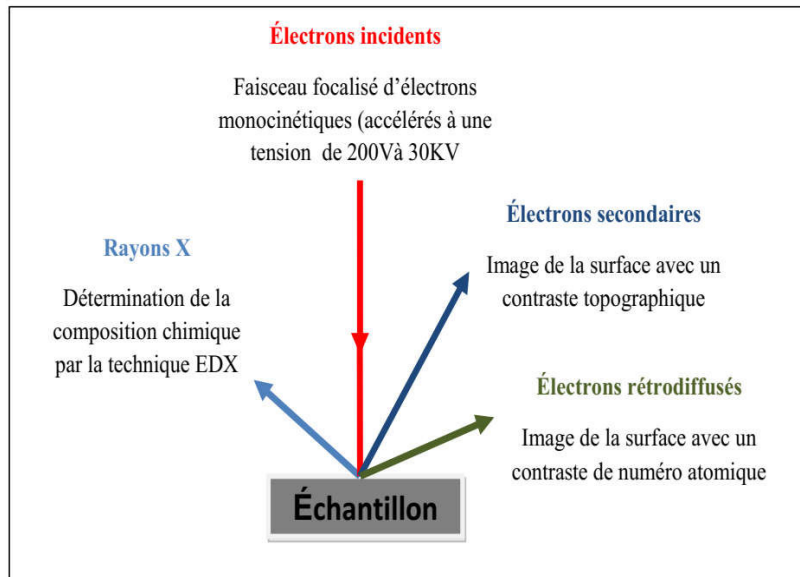


Fig.II.5. Schéma explicatif du principe physique de microscopie électronique à balayage

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.[2]

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

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

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 radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes.

La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.



Fig .II.6.Diffractomètre des rayons X

Références bibliographique du chapitre II

[1] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtement en production industrielle, Technique de l'ingénieur 4-(1989).

[2] H.MARMI, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique de 0.5 M en présence des composés organiques(Extrait peel racines de chene) Nous avons utilisé une méthode perte de masse utilisée pour étudier la corrosion , C'est une méthode ancienne de mesure directe, elle nous permet d'étudier les différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en absence et en présence des inhibiteurs, notamment la concentration, le temps et la température.

III.2.Étude 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 différente concentration 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 (g).
- V_{corr} : Vitesse de corrosion en (g / cm^2 .h).
- S : surface soumise au test en (cm^2).
- t : temps de l'expérience en (h).

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

$$E\% = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0} \times 100 \dots \dots \dots (III.2)$$

Dans laquelle V_0 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)	m ₁	m ₂	Δm(g)	V _{corr} (g/cm.h)	E(%)	Θ
0	9	64,7586	64,7515	0,0071	3,43E-05	/	/
0.4	9	66,2434	66,2409	0,0025	1,2077E-05	64,789	0.64789
1.2	9	66,6327	66,6313	0,0014	6,7633E-06	80,2816	0.802816
2	9	65,2324	65,2309	0,0015	7,2464E-06	78,8729	0.788729
2.8	9	66,4916	66,4908	0,0008	3,8647E-06	88,7323	0.887323

Le tableau III .1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (Θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en l'absence et en présence de l'extrait peel racines de chene , comme inhibiteur de corrosion à différentes concentrations avec température ambiante et temps 24h . On constate que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration de l'extrait peel racines de chene dans la solution et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité augmentent (Fig.III.1-2).

Cette diminution de (V_{corr}) est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique .

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction d'inhibiteur avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

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].

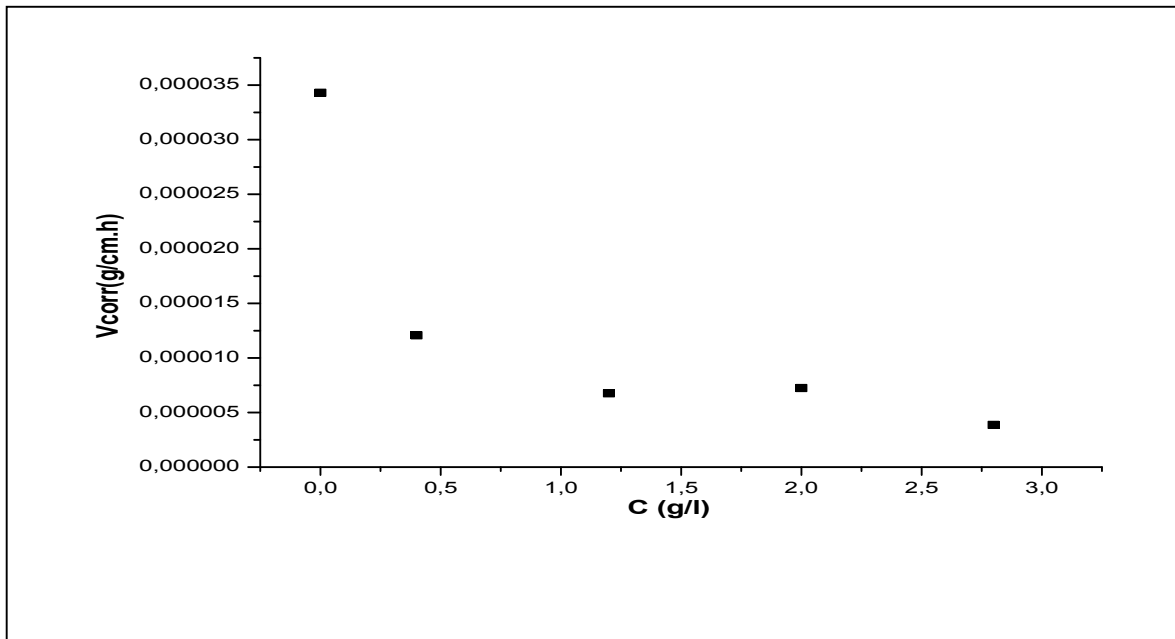


Fig.III.1.Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur

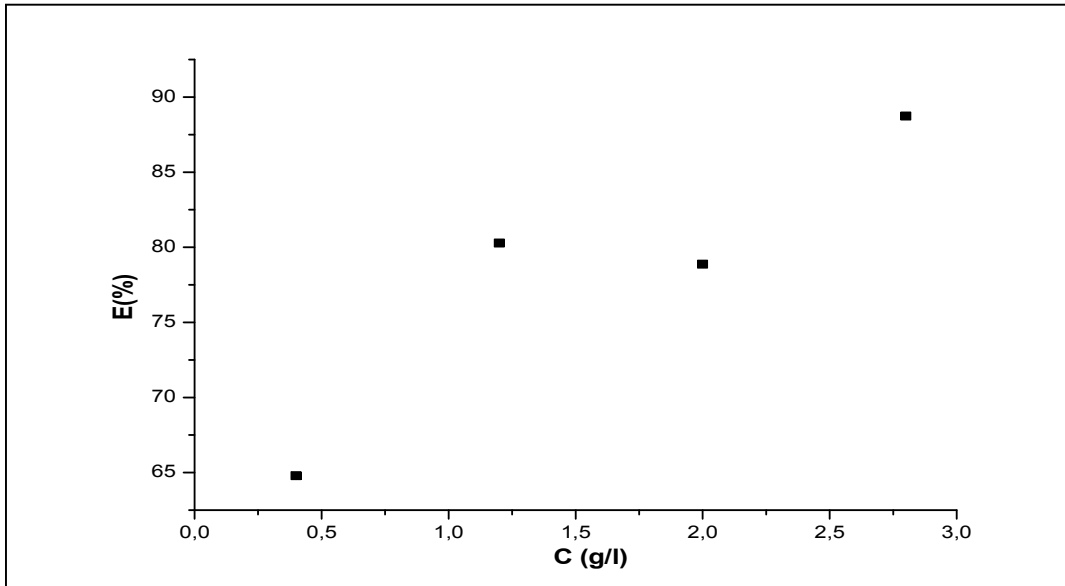


Fig. III.2.Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

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 (2.8g/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)	m ₁	m ₂	Δm(g)	V _{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
HCl	2	9	64,7586	64,7515	0,0058	0,000322222	/
	23	9	70,0763	69,9518	0,1245	0,000601449	/
	96	9	68,995	68,7101	0,2849	0,000329745	/
	157	9	70,0763	69,9518	0.204	0,00144374	/
HCl+ inh	2	9	67,6193	67,6186	0.0007	3,88889E-05	87,93103448
	23	9	66,4916	66,4908	0,0008	3,86473E-06	88,73239437
	96	9	71,827	71,772	0,055	3,89243E-05	93,52825314
	157	9	65,217	65,013	0,1245	8,81104E-05	93.89707

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 Racines de chêne.

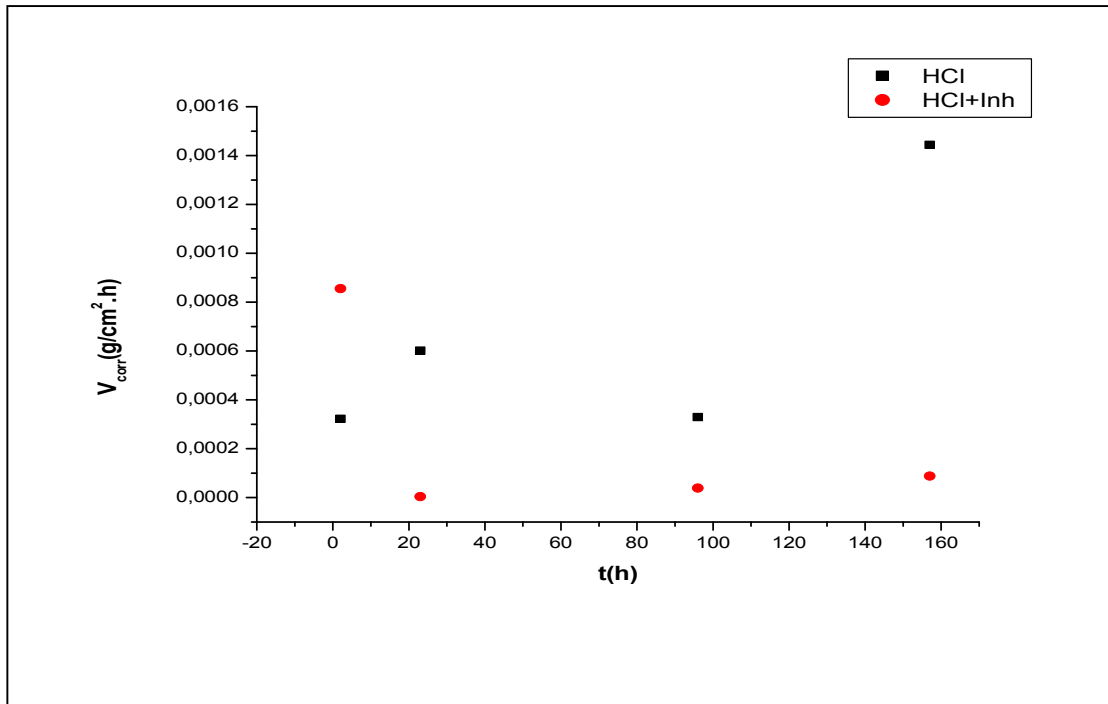


Fig.III.3.Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 0.5M en fonction du temps d'immersion à T= 23C° en absence et en présence de l'inhibiteur

La figure (III.4) illustre la variation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de Racines de chêne (2.8g/l) en fonction du temps d'immersion dans le HCl 0.5M à une température égale à 20°C

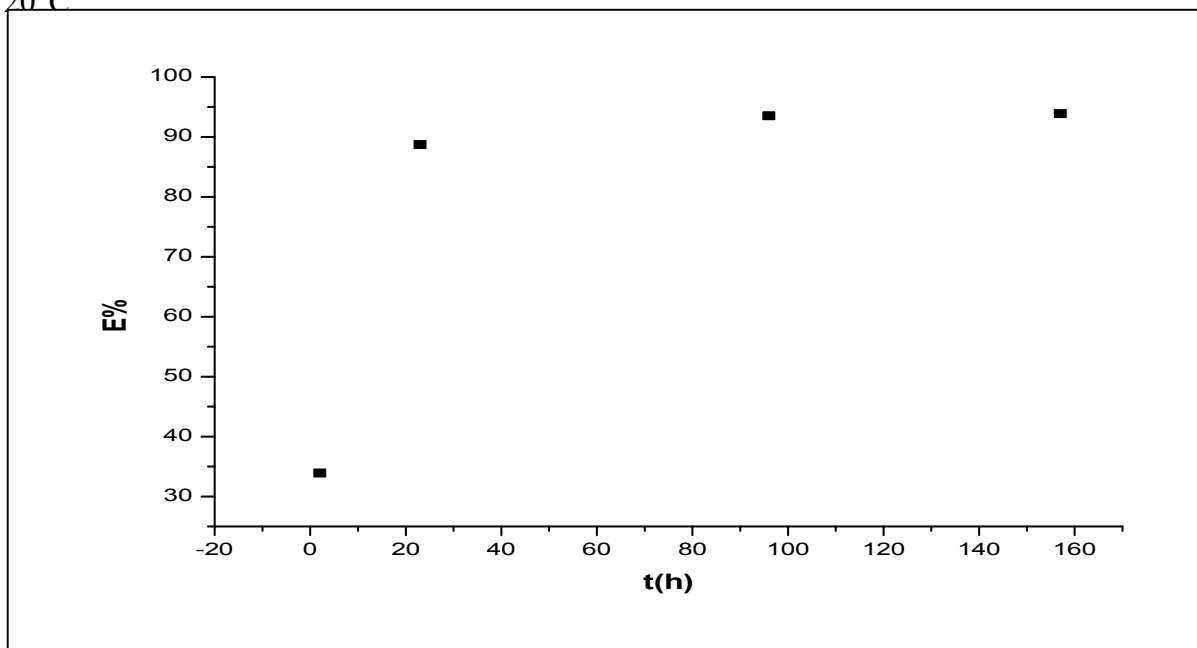


Fig.III.4.Variation du pouvoir inhibiteurs de Racine de chêne en fonction du temps d'immersion dans le HCl 0.5M

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 ($t=2h$), 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 peel racines de chene se traduit par la forte adsorption des molécules de l'extrait peel racines de chene sur surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice.

Ce résultat est en conformité avec les littératures [2,5].

III.2.3.L'effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température, étant donné que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif, et de modifier aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 293 à 328k pendant une durée d'immersion de deux heures dans l'acide chlorhydrique de 0.5 M, afin de déterminer la vitesse d'attaque de notre échantillon en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau III.3. Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de l'extrait peel racines de chene

Milieu	T(k)	S(cm ²)	$\Delta m(g)$	$V_{corr}(g/cm^2.h)$	E(%)
HCl	293	9	0,0058	0,000322222	/
	307	9	0.0233	0,001294444	/
	318	9	0.0332	0,001844444	/
	328	9	0,0675	0,00375	/
HCl+inh	293	9	0,0007	3,88889E-05	87,93103448
	307	9	0,0154	0,000855556	33,9055794
	318	9	0,022	0,001222222	33,73493976
	328	9	0,0512	0,00284444	24.1493333

La représentation graphique de ces résultats (figure III.5) montre que la vitesse de corrosion

de notre échantillon augmente avec la température de manière significative.

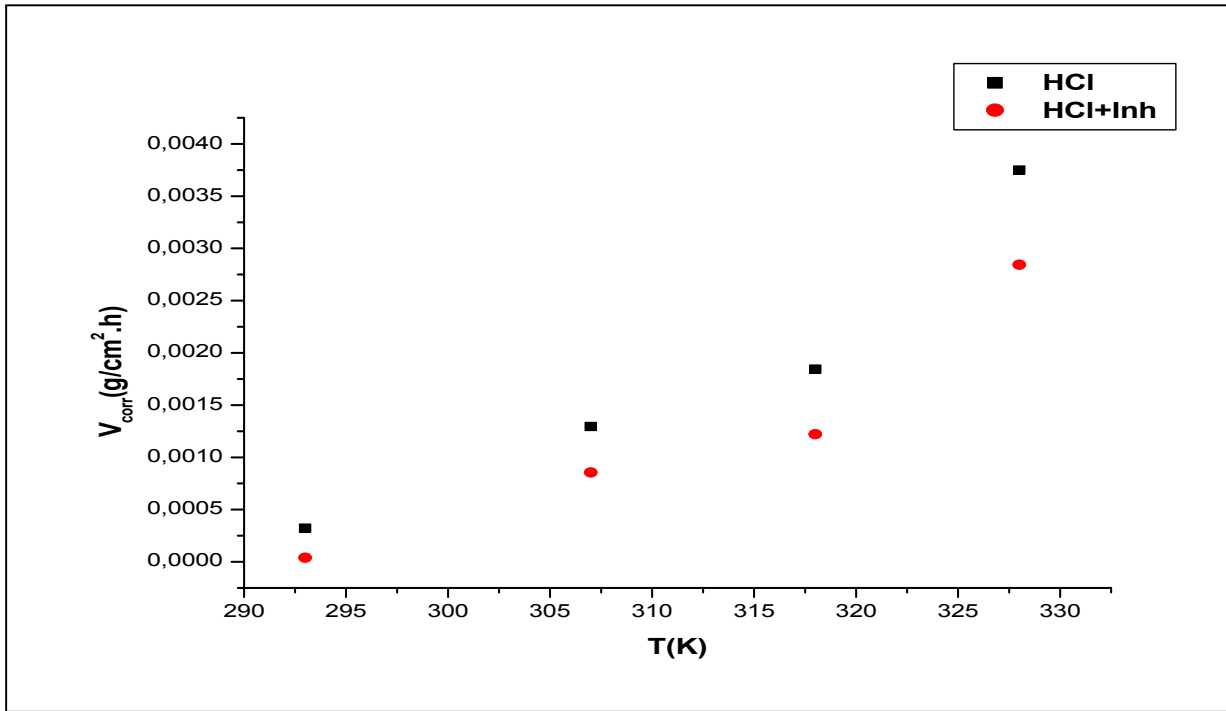


Fig.III.5.Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température.

La variation de l'efficacité inhibitrice (EI%) de ces composés avec leurs températures est reportée sur la figure(III.6).

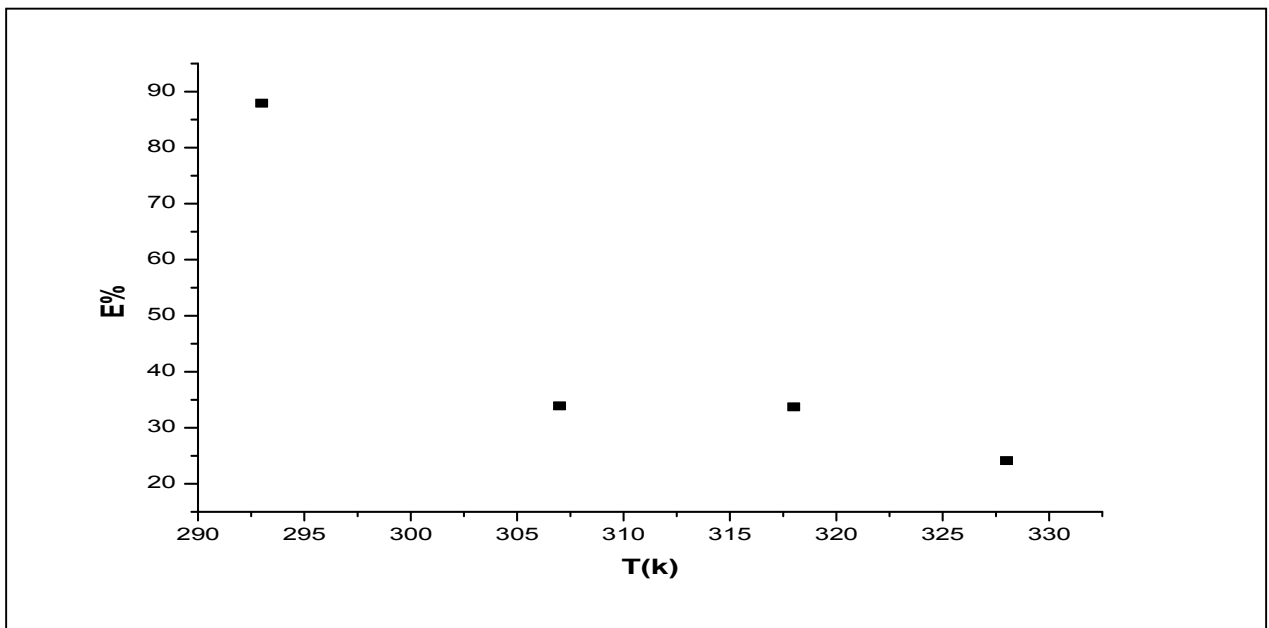


Fig.III.6.La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température

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.

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 [6].

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 [7]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente.

III.2.3.1. Détermination des énergies d'activation

La dépendance de type Arrhenius observée entre la 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 :

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

La figure III.7 illustre 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)

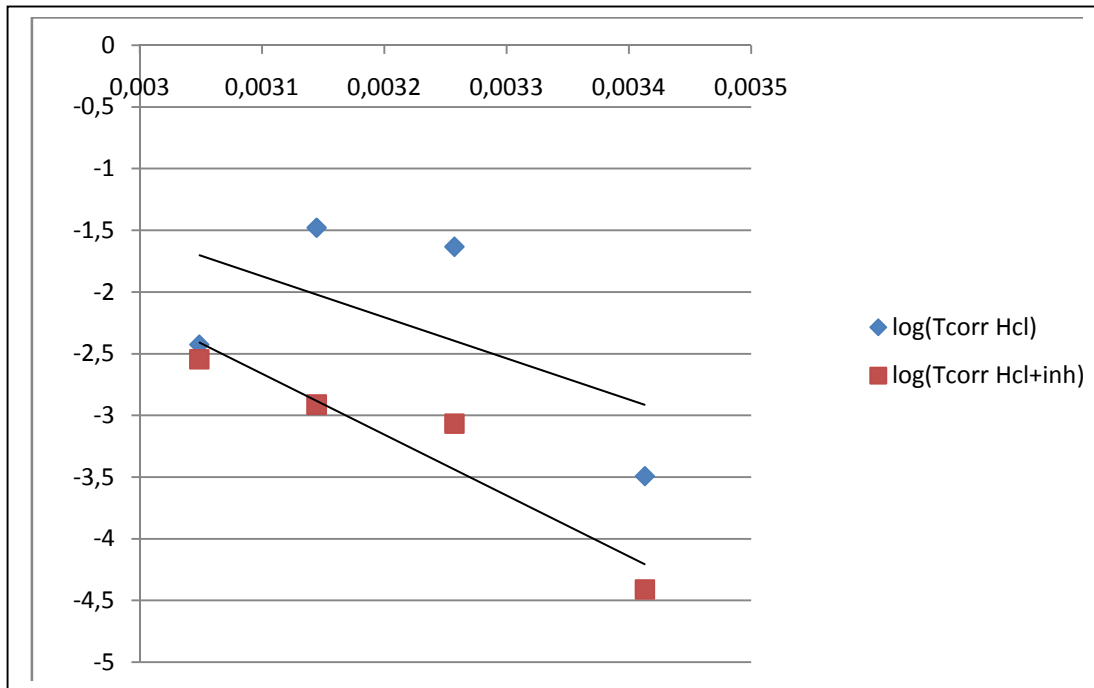


Fig .III.7 Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 0,5M HCL sans et avec inhibiteur (Racines de chêne) log (V_{corr}) en fonction de 1/T.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivant :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = \frac{\Delta H}{2,303 \cdot RT} + \frac{\Delta S}{2,303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right) \dots\dots\dots(III.4)$$

Avec :

ΔH est l'enthalpie d'activation.

ΔS est l'entropie d'activation.

N est le nombre d'Avogadro.

h est le constant de Plank

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 $\frac{\Delta S}{2.303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right)$

Grace 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.

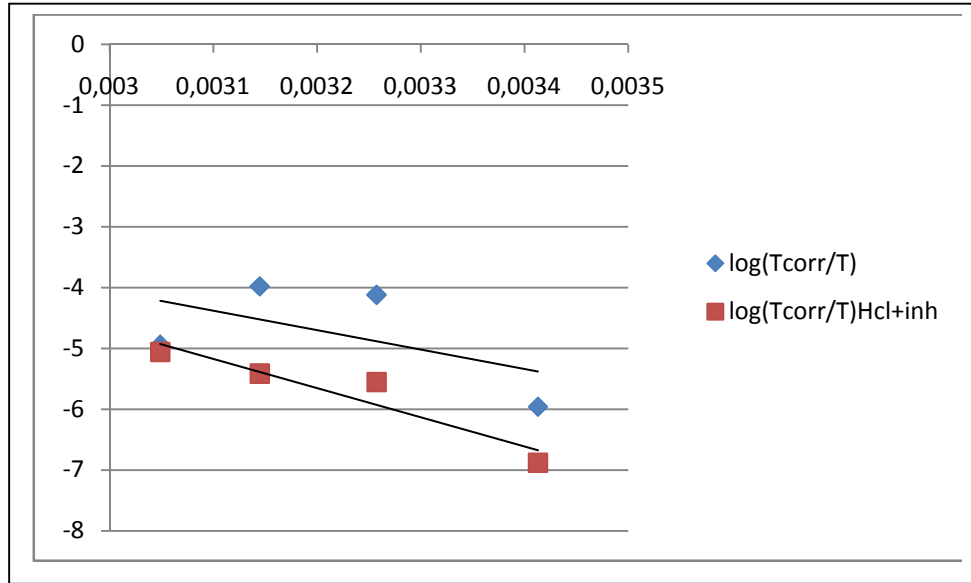


Fig.III.8.Courbes d'Arrhenius de l'acier dans 0.5M HCl de $\log(V_{corr}/T) = 1/T$

Tableau III.4.Les paramètres thermodynamique d'activation de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence l'inhibiteur.

C (g/l)	$E_a(kJ.mol^{-1})$	$\Delta H_a(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_a(J.mol^{-1}.k^{-1})$
0	63,6604	61,08827	-311,313273
2.8	94,3806	91,80847	-333,748623

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

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 [8].

Le signe positif de l'enthalpie reflète la nature endothermique ($\Delta H_a > 0$), et l'augmentation de l'enthalpie (ΔH) avec l'augmentation de la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal [8,9].

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [10].

La valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H_a$) est environ 2,5721 kJ mol⁻¹ proche de la valeur moyenne du produit RT (2,58 kJ/ mol) , caractérisé par l'équation suivant [11] :

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT \dots\dots\dots(III.5)$$

III.2.3.2. Types d'isotherme d'adsorption

Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution dû à une distribution non –uniforme des charges électriques à l'interface métal – solution. L'action d'un inhibiteur dans l'acide, est supposée être en raison de son adsorption à l'interface métal/solution. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site [12]

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Timkin et Frumkin obtenus selon les équations suivantes:

En faisant varier la concentration de Racines de chêne 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 mono moléculaire sur la surface de l'acier [13]

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 observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus connus sont Langmuir, Temkin , Freundlich et Frumkin [5].Ces isothermes sont données par les équation suivantes :

Langmuir :

$$\left(\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{te} + C_{inh} \right) \dots\dots\dots(III.6)$$

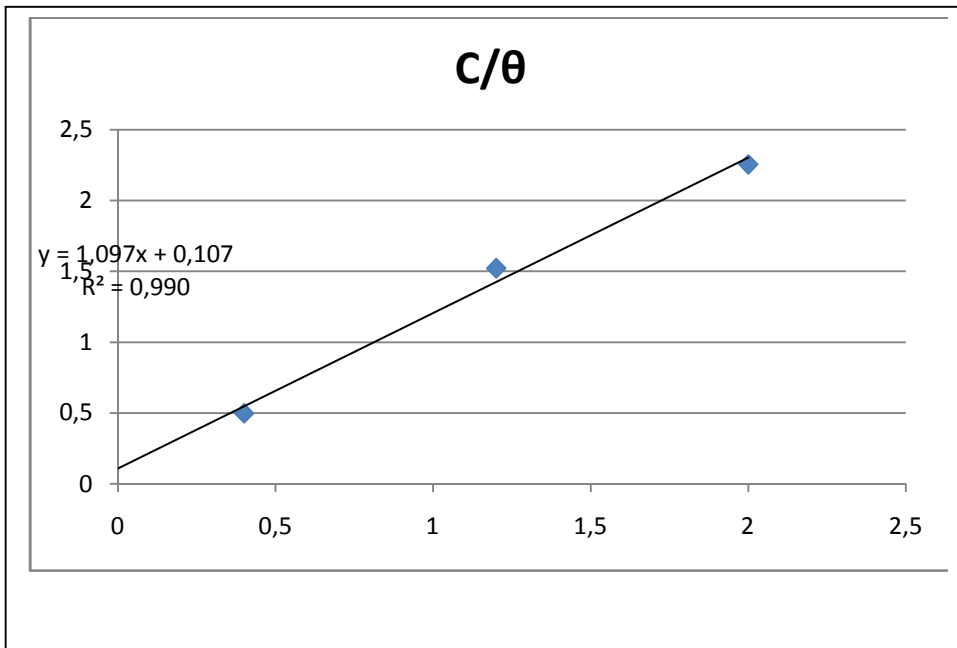


Fig.III.9. Isothermes d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de langmuir.

Temkin :

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

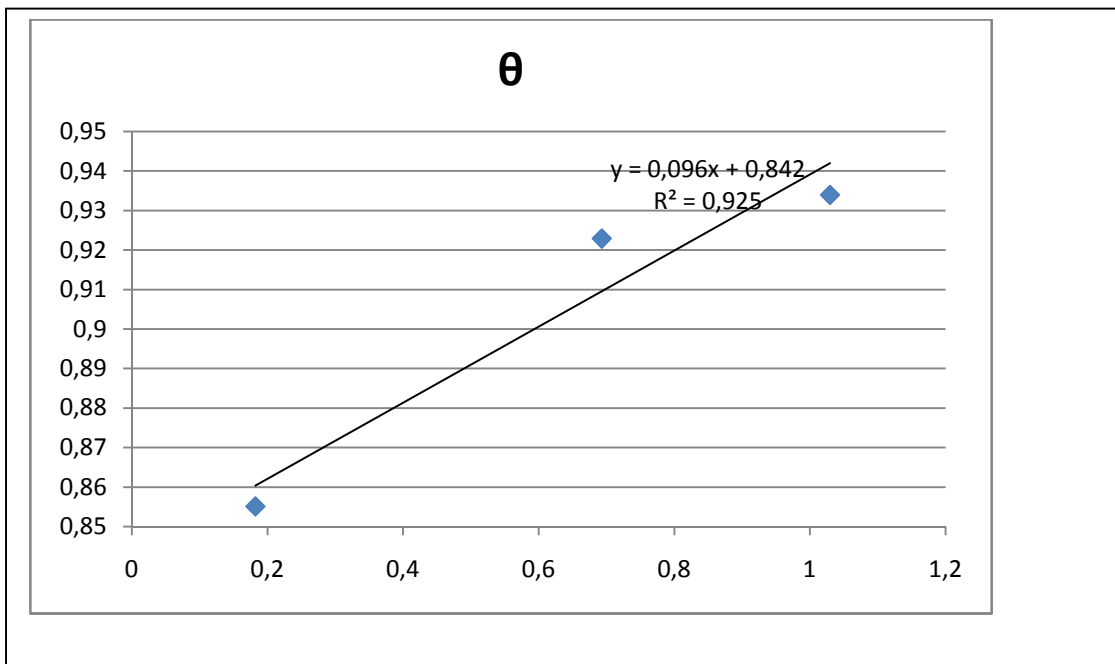


Fig.III.10. Isotherme d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Temkin.

Frumkin :

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

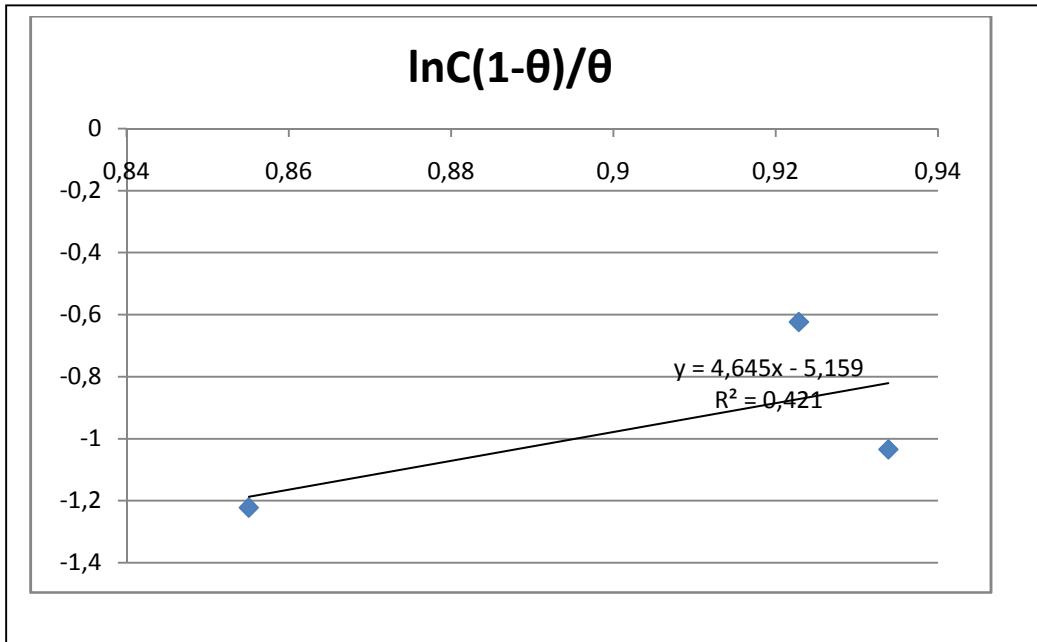


Fig.III.11.Isothermes d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Frumkin.

Freundlich :

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

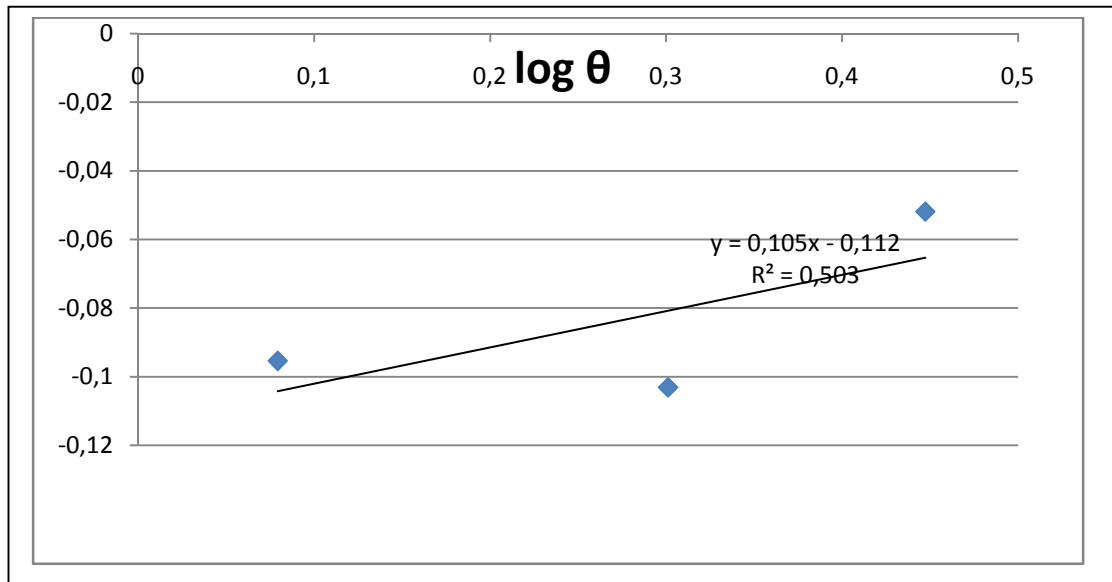


Fig.III.12.Isothermes d'adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Freundlich.

El-Alwado :

$$\log(\theta) = \log k + n \log C_{inh} \dots \dots \dots (III.10)$$

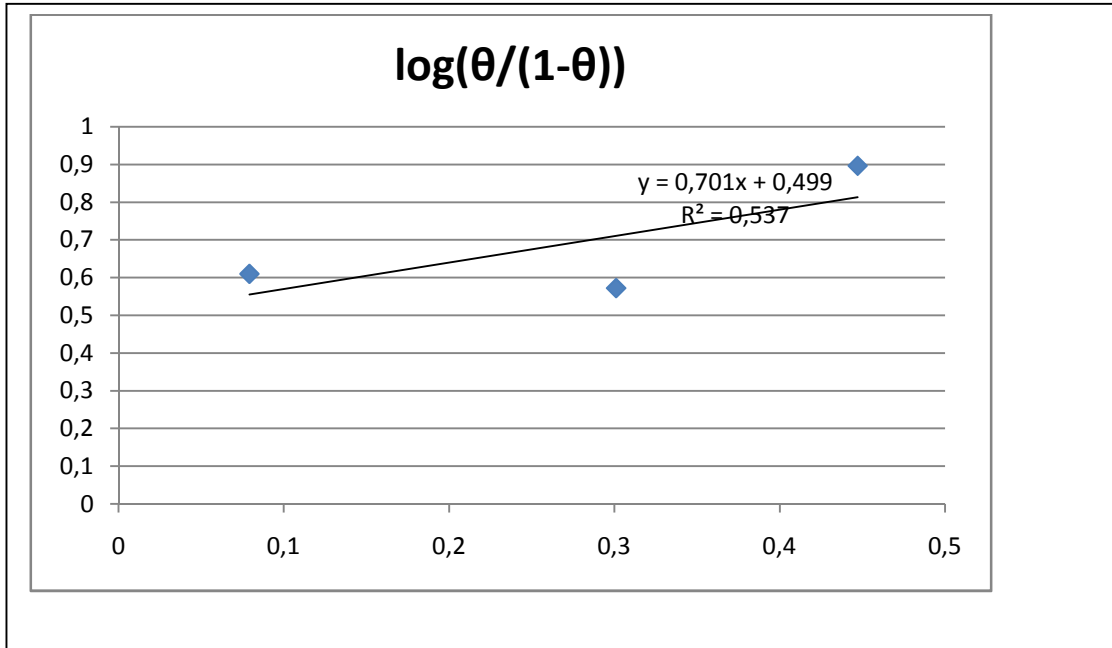


Fig.III.13. Isothermes d’adsorption de Racines de chêne selon le modèle d’El-Alwado.

Flory Huggins :

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log xk + x \log(1 - \theta) \dots \dots \dots (III.11)$$

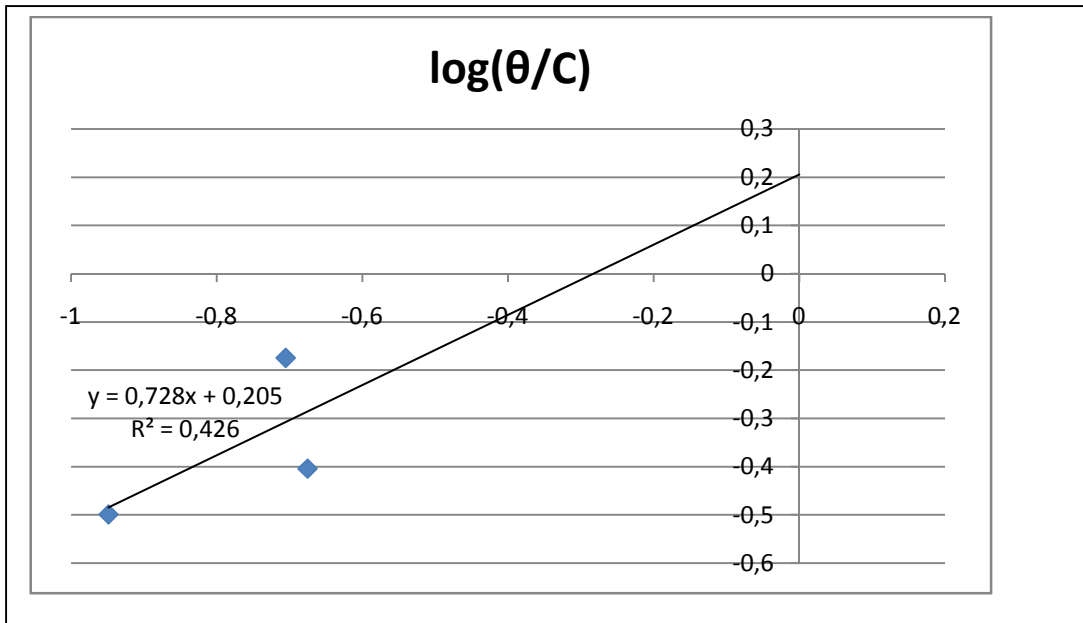


Fig.III.14. Isothermes d’adsorption de Racines de chêne selon le modèle de Flory Huggins

Où :

k est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Θ est calculé par les données des mesures gravimétriques selon le rapport $E/100$ [14]

Le tableau III.5 donne les valeurs de Θ en fonction de la concentration en Racines de chêne

Tableau III.5. Variation de Θ en fonction de la concentration en Racines de chêne

C (g/l)	Θ
0.4	0,64789
1.2	0,802816
2	0,788729
2.8	0,887323

Après le tracé des différentes isothermes : Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Alwado et Flory Huggins qui ont les coefficients de régression 0.990, 0.925, 0.421, 0.503, 0.537 et 0.426 respectivement, nous avons optés pour l'isotherme de Langmuir ou 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. Ce qui indique que Racines de chêne, s'adsorbe sur la surface selon le modèle de Langmuir.

Mécanisme d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) peut être donnée par la relation[12]

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

R : est la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

T : est la température en kelvin.

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1})[15]

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

Tableau III.6.Énergies standards d'adsorption

C (g/l)	K_{ads} (l/mole)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
0.4	4,60005396	-20,2545857
1.2	3,39283782	-19,5235385
2	1,86662864	-18,0885098
2.8	2,81247345	-19,0729946

Les valeurs obtenues de, ΔG°_{ads} sont négative, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les données de la littérature montrent que des valeurs ΔG°_{ads} de voisines ou supérieures à -20 kJ/mol sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption).

En revanche, des valeurs ΔG°_{ads} de voisines ou inférieures à -40 kJ/mole correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.(1) alors les valeur de ΔG°_{ads} calculées, dans notre étude, sont voisines de -19 KJ/mol. Ce qui indique que l'adsorption de cet Racines sur la surface de l'acier est de type physique.

III.2.3.3. Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Nous remarquons que les valeurs de K_{ads} qui sont regroupées dans le tableau (III.7) diminuent en fonction de la température.

Tableau III.7. Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures.

T (K)	K_{ads} (l/g)
293	2,60203236
307	0,18316404
318	0,18177801
328	0,1136492

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

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

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente ($-\Delta H^{\circ}_{ads}/R$) (fig III.15) [16].

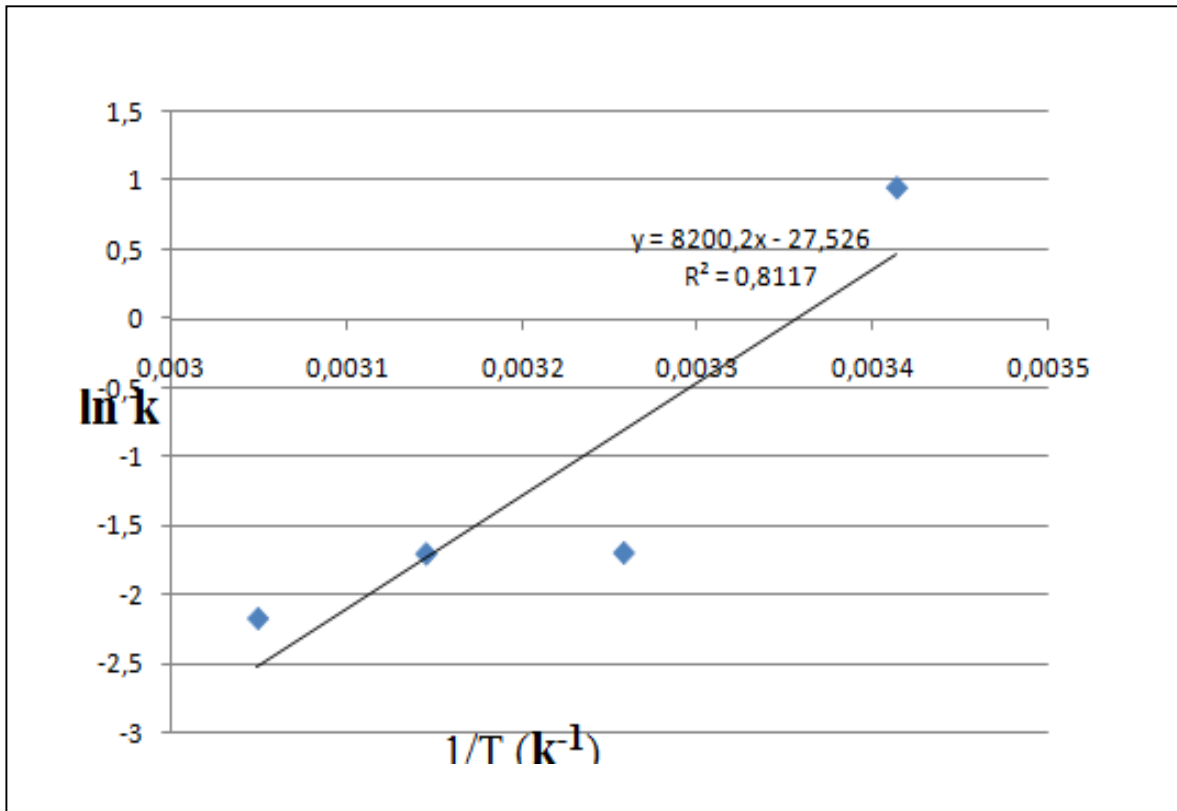


Fig.III.15.L'évolution de K en fonction de la température (ln K)=f(1/T).

L'évolution de ΔG_{ads}° en fonction de la température est linéaire indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (figure III.16). Les données thermodynamiques obtenues pour les inhibiteurs, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le Tableau III.8

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

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

Tableau III.8. Energies standards d'adsorption

T (K)	K_{ads} (l/g)	ΔG_{ads}° (kJ/mol)	ΔH_{ads}° (kJ/mol)	ΔS_{ads}° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
293	2,60203236	-19,1476202	-68,143662	-167,221986
307	0,18316404	-13,2925706	-68,143662	-178,66805
318	0,18177801	-13,7487788	-68,143662	-181,053092
328	0,1136492	-12,9009611	-68,143662	-188,422869

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.16)

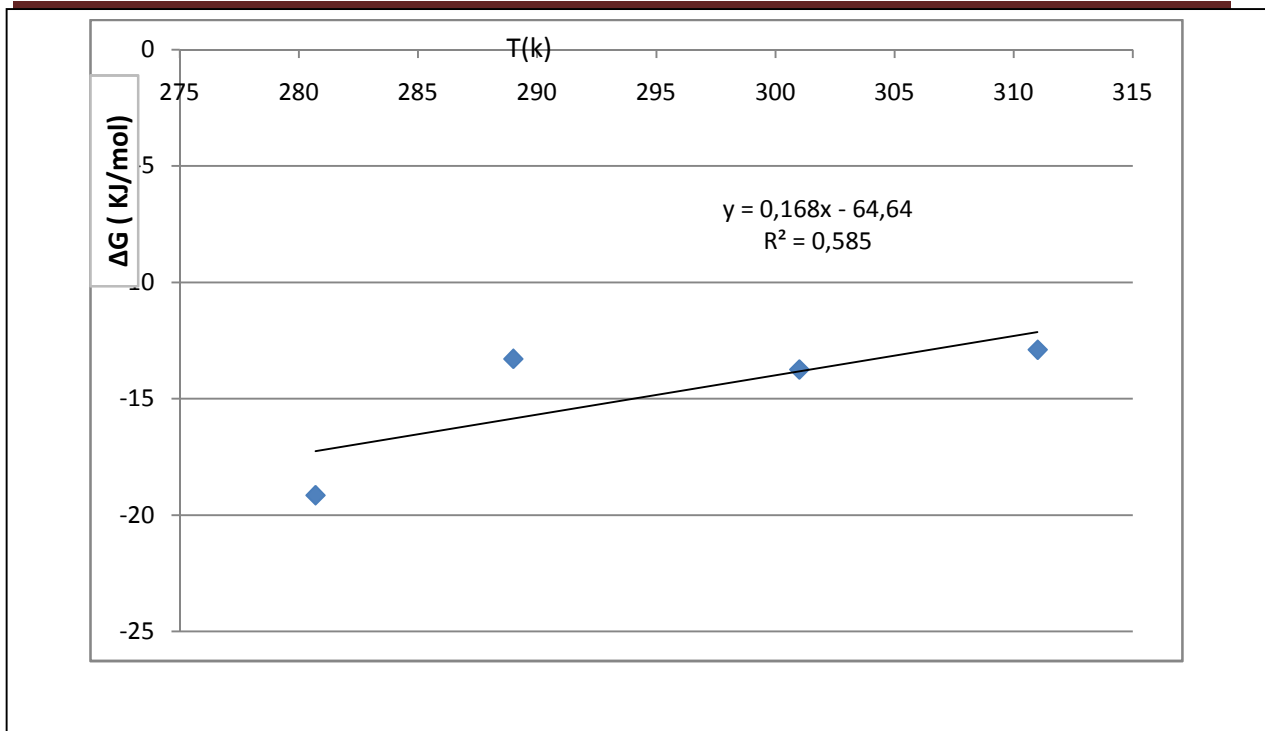


Fig.III.16. L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

Les valeurs des énergies d'adsorption ΔG°_{ads} , l'enthalpie ΔH°_{ads} et des entropies ΔS°_{ads} sont regroupées dans le tableau. III.8. La valeur de l'enthalpie (ΔH°_{ads}) calculée à partir de l'équation de Van'tt Hoff [17], est de l'ordre de $-68,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour de l'extrait peel racines de chene, confirmant le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique [12]. Ce qui confirme que les molécules organiques de cet extrait sont physisorbées. 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 [1].

Ce qui confirme le résultat précédent (les molécules organiques de cet extrait sont physisorbées sur la surface de cet acier),

Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ceci est expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de cet extrait est élevé; mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution du désordre c'est à dire une diminution de l'entropie, au contraire, lorsque la température augmente le désordre de ces molécules augmente [12].

III.3. Etude structurale

III.3.1. La morphologie

La figure (III.17) représente la micrographie de la surface de l'acier immergé au milieu HCl pendant 24h en absence et en présence de l'inhibiteur de Racines de chêne

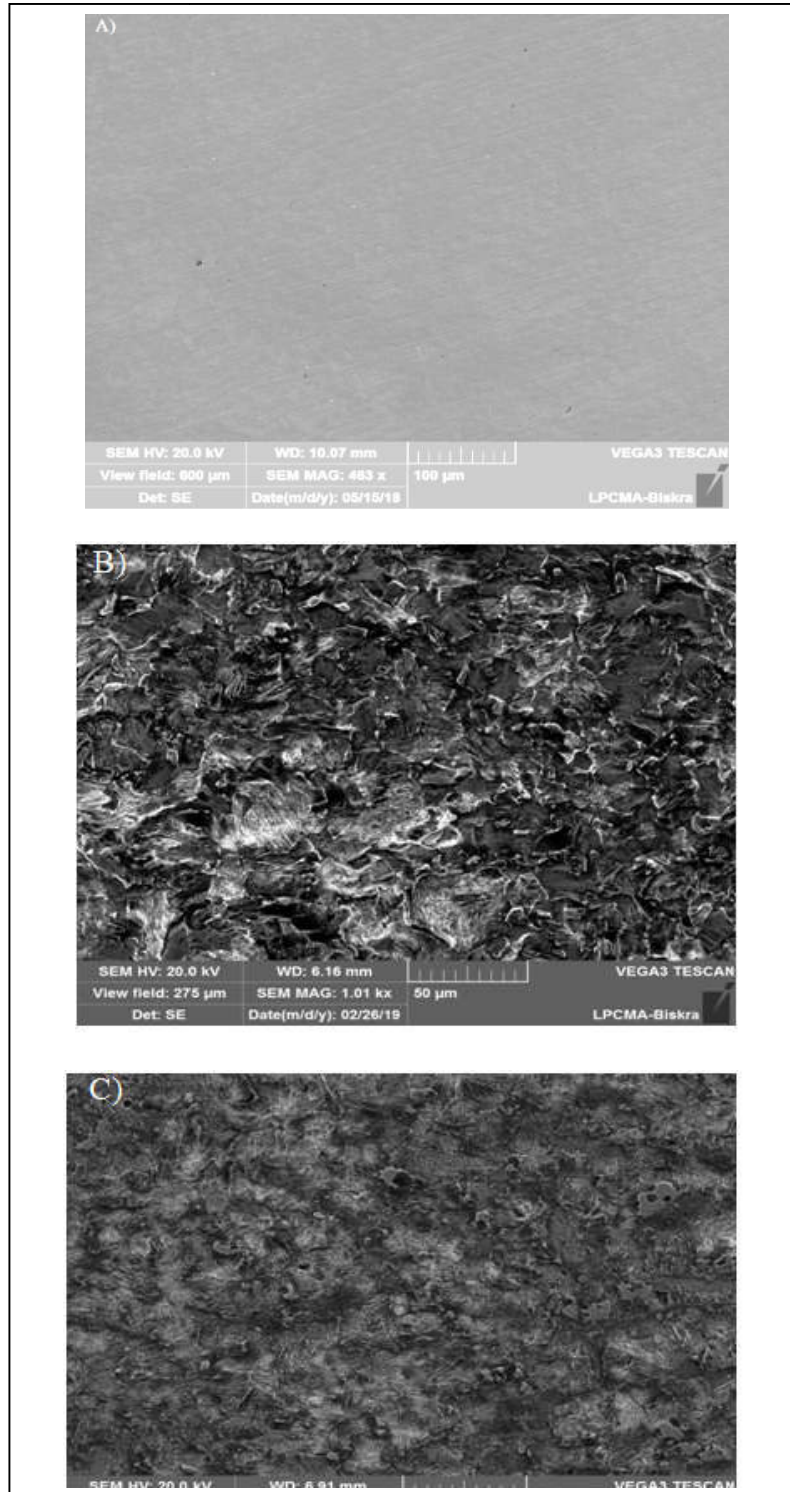


Fig .III. 17. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24h d'immersion dans (0,5 M HCl : A) blank (B) en absence d'inhibiteur, (C) en présence d'inhibiteur.

Fig (III.17.a).montre une surface acier fraîchement polie, exemple de tout défaut perceptible à l'exception de quelques rayures de polissage.

La figure (III.17.b) montre clairement que l'acier subit une corrosion sur la surface en absence d'inhibiteur, nous observons l'apparition de piqûres de différentes tailles et des zones grises correspondant aux pellicules d'oxyde de fer. Par contre, en présence d'inhibiteur la figure (III.17.c), nous constatons l'absence des piqûres à la surface de l'échantillon; ce qui indique que la surface est couverte par un film protecteur. Des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs dans le but de comprendre le mécanisme de protection Ces éléments constituent les témoins de la présence des composants majeurs de l'inhibiteur

III.3.2.Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de l'électrode d'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur (Racines de chêne) dans un milieu acide chlorhydrique a conduit aux résultats suivants :

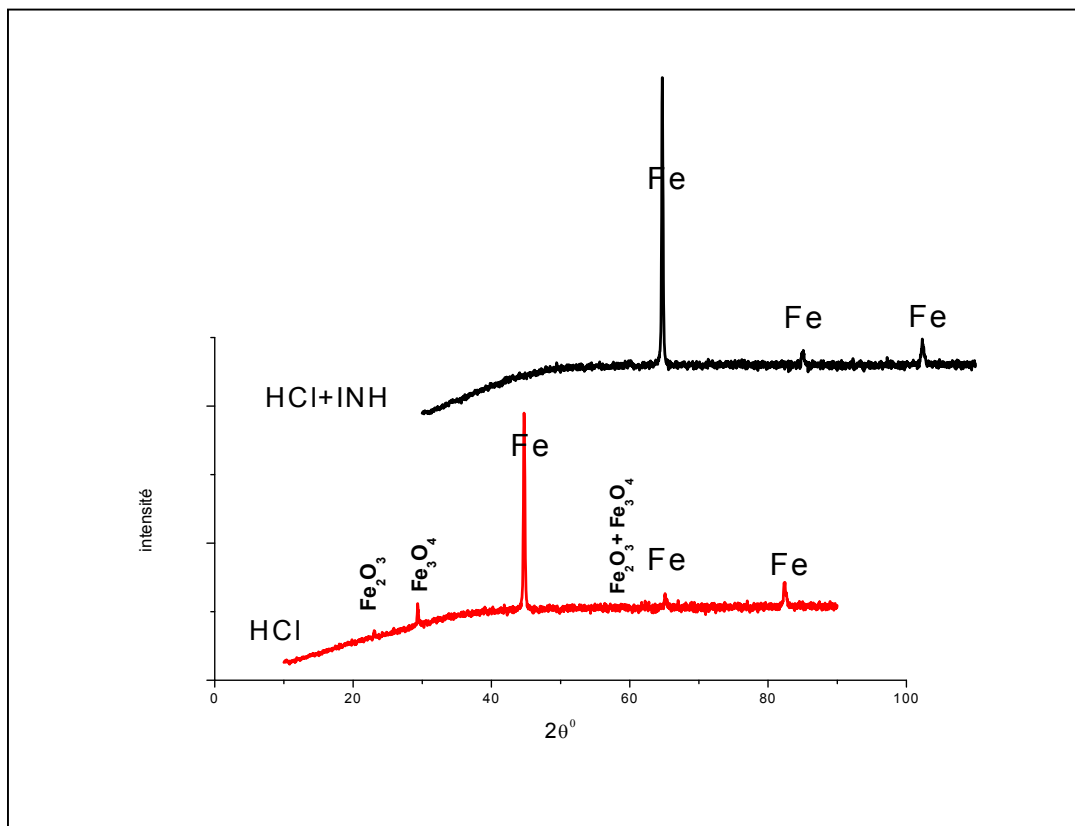


Fig.III.18.DRX de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur.

Les résultats montre que :

- La taille des pics de Fer pour le milieu (0.5M) HCl sans inhibiteur diminue. La diminution de la taille des pics de Fer est due à la formation de corrosion sur la surface de l'acier.
- L'ajout de l'inhibiteur de l'extrait peel racines de chene entraine une augmentation de la taille 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.

Références bibliographique du chapitre III

- [1] N.DJEDDI M.L. HADJI, M. BENAHMED, CSC, Annaba, 9-11-Novembre 2014.
- [2] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.* 46 (2004) 387–403.
- [3] M. Migahed, H. Mohamed, A. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 169–175.
- [4] A. HEMEIR, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Année Universitaire : 2017/2018.
- [5] N.LEMMOUCHI, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Année Universitaire : 2017/2018.
- [6] M. H. GONZALEZ, Thèse de doctorat de l'université de toulouse, 2011.
- [7] Ammar I.A., El Khorafi F.M., *Werkst. Korros.* 24 (1973).
- [8] M. Faustin, Université des Antilles et de la Guyane, Thèse, 2013.
- [9] K. M. Zohdy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015).
- [10] C.ZENASNI, Mémoire de Master, Université ABOU BAKR BELKAID – Tlemcen, Année Universitaire : 2012/2013.
- [11] R .K. Pathak, and P. Mishra, *International Journal of Science and Research (IJSR)* 5, no. 4 (2015).
- [12] C. Kamal, M.G. Sethuraman, *Spirulinaplantensis*, *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 5, 155–161
- [13] E. Rehab Azooz, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 6(3) (2016)
- [14] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu, Z. Cao, Z. Wu, W. Jing, *Corros. Sci.* 74 (2013).
- [15] R. Lopes-Sesenes, J. Gonzalo Gonzalez-Rodriguez, G. Francisca Dominguez-Patiño, A.Martinez- Villafañe, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2(2) (2012).
- [16/] Ehteram A. Noor, Aisha H. Al-Moubaraki, *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 145–154.
- [17] G. Hodaifa, J.M. Ochando-Pulido, S. Ben Driss Alami, S. Rodriguez-Vives, A. Martinez-Ferez, *Ind.Crop.Prod.* 49 (2013) 526– 534.

Conclusion générale

Conclusion générale

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 peel racines de chene en vue de l'utiliser comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu chloruré d'hydrogène à 0,5M.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse, en jouant sur la concentration, du temps d'immersion, et la température 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 d'un acier en milieu 0.5M HCl par d'extraits de peel racines de chene a été réalisée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées.

La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de composé testé et atteint des 88,73% à 2.8g/l.

- L'étude de l'effet du temps d'immersion effectuée pour une concentration de 2,8 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 peel racines de chene augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

- Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 293k - 328 k. Ils ont montré que l'augmentation de la température affecte le pouvoir inhibiteur d'extrait de peel racines de chene. En effet, l'efficacité de l'inhibiteur qui était de 87,93% à 293k devient 24.149% à 328k.

Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorptive de l'adsorption de l'extraction de peel racines de chene:

La détermination des différentes énergies d'activation montre que E_{ai} (en présence de l'inhibiteur) $> E_a$ (en l'absence de l'inhibiteur), ceci peut être expliqué par le fait que l'extrait de peel racines de chene s'adsorbe à la surface de l'acier en formant des liaisons de nature électrostatique (physisorption).

Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) suggèrent un processus de nature endothermique.

La détermination des $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée, confirmant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier ce fait physiquement. Ce processus d'adsorption est exothermique.

Concernant le mode d'adsorption sur la surface de l'acier, les résultats trouvés ont vérifié le modèle de Langmuir et cela pour tous les composés étudiés en milieu 0.5MHCl.

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

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface d'acier après 24 h d'immersion , en milieu non inhibé (HCl seule) la diffraction des rayons X a montré qu'il ya une formation de produits de corrosion composés principalement d'hématite, magnétite et oxyhydroxyde de fer, en présence d'inhibiteur nous constatons que les pics des produits de corrosion elle a disparu.

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

Perspectives d'études :

- Utiliser des méthodes électrochimiques pour tester ces inhibiteurs de corrosion.
- Travailler sur des gammes de températures de la plus faible à la plus forte
- Affiner le mode d'extraction des produits issus des produits naturels, en utilisant des solvants organiques

ملخص:

التآكل هو الهدم التلقائي للمعادن نتيجة تفاعله مع البيئة المحيطة، و يعتبر عملية مستمرة لا يمكن التخلص منها بسهولة، وهو ظاهرة ذات أهمية كبيرة خاصة من حيث تأثيرها على مختلف نشاطات البشرية حيث تم الاهتمام بدراسة مشكلة التآكل وأخذها بعين الاعتبار منذ فترة طويلة. و ذلك باستعمال مثبطات فعالة ورخيصة الثمن.

أصبحت إمكانية استخدام مثبطات التآكل الأخضر بديل مثير للاهتمام في الوقت الراهن مقارنة مع غيرها من أساليب الحماية يتألف هذا العمل من مستخلص قشرة جذر شجرة البلوط لاستخدامه كعامل مثبط لتآكل الفولاذ في محلول مائي من كلور الهيدروجين (0,5 M HCl).

وذلك بتطبيق التقنيات المختلفة طريقة الكتلة الضائعة، المجهر الماسح الإلكتروني وحيود الأشعة السينية.

تم تبيان تأثير تركيز المثبط و المدة الزمنية لغمس الفولاذ ودرجة الحرارة. كما تم توضيح ادمصاص المثبط المدروس على سطح المعدن مع ربطها بالمنحنيات المتساوية الحرارة المعينة مع حساب المقادير الديناميكية الموافقة.

سمحت SEM بتصوير طبقة لاصقة ومستقرة على سطح الفولاذ.

الكلمات المفتاحية: التآكل، ادمصاص، مستخلص قشرة جذر شجرة البلوط، لانجميور، طبقة ملتصقة.

Résumé :

La corrosion est une démolition automatique du métal en raison de son interaction avec le milieu environnant et , est un procédé continu ne peut pas être éliminé facilement, et c'est un phénomène d'une grande importance surtout en fonction de leur impact sur les diverses activités humaines où le problème s'est intéressé à la corrosion de l'étude et pris en compte

Depuis longtemps. En utilisant des inhibiteurs efficaces et le prix pas cher.

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 peel racines de chene en vue de l'utiliser comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu chloruré d'hydrogène à 0,5M.

a été effectuée en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, la microscopie électronique à balayage (MEB) et RX.

L'influence de la concentration du temps d'immersion et de la température a été examinée et le mode d'adsorption de ce inhibiteur sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. Le

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

Mots clés : Corrosion, adsorption, Extrait peel racines de chene , Langmuir, adhérente

Abstract:

Corrosion is an automatic demolition of metal because of its interaction with the surrounding environment and , is a continuous process can not be easily removed, and it is a phenomenon of great importance especially in terms of their impact on the various human activities where the problem is interested in the study of corrosion and considered long. Using effective inhibitors and cheap price.

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

Was carried out using different techniques: gravimetry, scanning electron microscopy (SEM) and RX. The influence of concentration, immersion time and temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the metal surface was highlighted by assigning appropriate isotherm and determining the inherent thermodynamic parameters. The SEM allowed the visualization of an adherent and stable layer on the surface of the steel.

Key words: Corrosion, adsorption, extracting peel oak roots , Langmuir, adherent.