



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A.

Faculté des Sciences de la technologie

Département: génie de l'Environnement



Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière: Génie Des Procédés

Option: Génie Des Procédés de l'Environnement

Thème:

Etude Théorique d'un inhibiteur naturel

Présenté par : M^{lle} DEROUICHE Ines et M^{lle} DALAA ELYakout

Devant le jury:

President	Mr.N.Maghraoui	Univ.Bordj Bou Arreridj.
Promoteur	M.R.Ayache	Univ.Bordj Bou Arreridj.
Examineur	M.H.Fayed	Univ.Bordj Bou Arreridj.

Année universitaire:2020 –2021

Remercîment



Avant tout

Je remercie Allah, c'est grâce à lui que je suis arrivée à ce niveau.

*Nous avons l'honneur et le plaisir de présenter notre
profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre .Ayache
Riyad pour avoir accepté de diriger ce travail de recherche.*

Nos profonds remerciements à Mr Behloul Hamza

*d'avoir Accepté de nous aider dans
notre travail.*

*Nos vifs remerciements s'adressent au corps professoral et administratif
de la Faculté et à tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce
modeste mémoire.*

*Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à
toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin par
le fruit de leur connaissance pendant toute la durée de notre*

parcours éducatif.

*Grand MERCI à
tous.*

Ines & Yakout



Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail
à:*

*Ma très **chère mère** et mon **cher père** qui
m'ont toujours en couragées de pour
Suivre mes études malgré les difficultés que
j'ai rencontrées, que Dieu les gardes en
bonne santé.*

*A mes très chers frères et mes
sœurs Sans oublier mes camarades de
la promotion*

2016/2021.

*A tous les amis qui de près ou de loin ont
rendu plus facile la réalisation de ce travail.*

A toutes la famille

DALAA

YAKOUT

Dédicaces

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté , la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail:

Pour mon ange dans la vie...à la signification de l'amour et de la compassion et de dévouement...qui a toujours m'encouragé durant mes études La plus chère au monde ma mère

A ce lui qui m'a enseigné tendresse sans attendre...à porter son nom fièrement...qui m'a toujours soutenu, et a été toujours présent pour moi Mon très cher père

A mes très chères frères et mes sœurs

A mes camarades de la promotion 2016/2021.

A mes chères amis (es)

*Â mon binôme «**El Yakout**» qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce travail.*

A tous les enseignants qui ont contribué et qui m'ont aidé à accomplir mon cursus universitaire

Et à ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

A vous tous merci.

Ines

Sommaire

Contenu

A vous tous merci.	4
Introduction	2
Référence bibliographique	3
I.1.Définition	5
I .2.Classification de la corrosion	5
I.2.1. La corrosion sèche	5
I.2.2. La corrosion humide	6
I.3. Les différents modes de corrosion	6
I.3.1. La corrosion chimique	6
I.3.2. La corrosion électrochimique	7
I.3.3. La corrosion biochimique (la bio-corrosion)	8
I.3.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique	9
I.4. Morphologie de la corrosion	9
I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée	10
I.4.2. Corrosion localisée (zonale)	10
I.4.2.1. Corrosion par piqûres	11
I.4.2.2. Corrosion galvanique	12
I.4.2.3. Corrosion par crevasse	13
I.4.2.4. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)	14
I.4.2.5. Corrosion sous contrainte (C.S.C)	14
I.4.2.6. Corrosion sélective	15
I.4.2.7. Corrosion filiforme	15
I.4.2.8. Fragilisation par l'hydrogène	16
I.4.2.9. Corrosion frottement (tribocorrosion)	16

Table des matières

I.4.2.10. Corrosion fatigue	17
I.4.2.11. Corrosion érosion	17
I.5. Les facteurs de la corrosion	18
I.5.1. L'eau	19
I.5.2. Le pH	19
I.5.3. La température	19
I.5.4. La pression	19
I.5.5. La vitesse d'écoulement	19
I.5.6. Présence de bactérie	20
I.5.7. La nature de matériau	20
I.6. L'impact de la corrosion sur la production	20
I.6.1. Perte directe	21
I.6.2. Perte de production	21
I.6.3. Perte d'énergie	21
I.6.4. Cout de l'augmentation de coefficient de sécurité	21
I.6.5. Contamination des produits	21
I.6.6. Epuisement de ressources naturelles	21
I.6.7. Gaspillage en moyens matériels, en délais et en finance	21
Référence bibliographique	22
II.1. Introduction	25
II.2. Les inhibiteurs de corrosion	25
II.2.1. Définition	25
II.2.2. Propriétés	26
II.2.3. Utilisations	26
II.2.4. Domaine d'application	27
II.3. Classification des inhibiteurs de corrosion	27
II.3.1. Par domaine d'application	28

II.3.1.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	28
II.3.2. Par Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)	28
II.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques	29
II.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	29
II.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes	30
II.3.3. Par mécanisme réactionnel	30
II.3.3.1. Passivation	30
II.3.3.2. Précipitation :	30
II.3.4. Pouvoir protecteur	30
II.3.5. Conclusion	31
III.1. Introduction	35
III.3. Méthodes électrochimiques	36
III.3.1. Méthodes stationnaires	36
III.3.1.1. Méthode à potentiel libre (d'abandon), courbe $E=f(t)$	36
III.3.1.2. Les courbes de polarisation	37
III.3.1.2.1. Introduction	37
III.3.1.2.2. Principe	38
III.3.1.3. Les droites de Tafel	39
III.4. Méthode d'analyse de surface	40
III.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :	40
III.4.1.1. Images en électrons secondaires	41
III.4.1.2. Image en électrons rétrodiffusés	42
III.4.1.3. Microanalyse élémentaire par spectrométrie des rayons X	42
III.4.2. Microscopie à force atomique (AFM)	42
III.5. Isothermes d'adsorption	43
III.5.1. Isotherme de Langmuir	43
Référence bibliographique	45

Table des matières

IV.1. Introduction	49
IV 2.Saraca Ashoka Buteamonosperma	49
IV. 2.1.Saraca Ashoka	49
IV. 2. 2.Buteamonosperma	50
IV.3. La plante d'ortie	51
IV. 4. Bupleurum Montanum	52
Conclusion générale	56
Résumé	2

Liste de figures

Figure	Page
Figure (I.1) : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.	07
Figure (I.2) : Corrosion de fer en milieux aqueux	08
Figure(I.3) : Exemple de bactéries responsables de la corrosion bactérienne et corrosion des canalisations enterrées.	09
Figure (I.4) : Principe de la corrosion généralisée ou uniforme et un exemple d'un véhicule corrodés.	10
Figure(I.5) : Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal.	11
Figure (I.6) : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.	12
Figure (I.7) : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.	13
Figure (I.8) : Principe de la corrosion caverneuse.	13
Figure (I.9) : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.	14
Figure (I.10) : Fissuration sous contrainte : (a) fissure inter granulaire, (b) Fissure trans granulaire	15
Figure (I.11) : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).	15
Figure (I.12) : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.	16
Figure (I.13) : Principe de la tribocorrosion.	17
Figure (I.14) : Exemples sur la corrosion fatigue.	17
Figure (I.15) : Principe de la corrosion-érosion (généralités, exemple pour un alliage passivé).	1
Figure (II.1) : Mécanisme d'action électrochimique	29
Figure(III.1) : Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$.	37
Figure (III.2) : Courbe intensité –potentielle : $I =f(E)$.	38
Figure (III.3) : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).	40
Figure (III.4) : Schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage.	41
Figure (III.5) : Origine de contraste topographique.	42
Figure (III.6) : La force exercée entre l'atome au bout de la pointe et l'échantillon (AFM).	43
Figure (IV.1) : Courbes de polarisation Tafel pour l'acier doux dans (0,5M) H ₂ SO ₄ avec différentes concentrations d'extrait de Buteamonosperma	50

Liste des tableaux

tableaux	Page
Tableau (I.1) : Les types de corrosion localisée.	11
Tableau (I.2) : Les principaux facteurs de la corrosion.	18
Tableau (II.1) : Classement des inhibiteurs de corrosion.	27
Tableau (IV.1) : Paramètres de polarisation pour l'acier doux dans du H₂SO₄(0,5M) sans et avec différentes concentrations de l'extrait d'ashoka de Saraca [1].	49
Tableau (IV.2) : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans du H₂SO₄(0,5M) sans et avec différentes concentrations d'extrait de Buteamonosperma	51
Tableau IV. 3. Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif H₂SO₄ 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'extrait de l'ortie	52
Tableau.(IV 4). Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'extrait de Bupleurum Montanum à 10°C	52
Tableau. (IV.5) Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'extrait de Bupleurum Montanum	53

Introduction

Introduction

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau a tendance sous l'action d'un milieu agressif, à retourner à son état original d'oxyde de sulfure, de carbonate etc. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporelles. [1]

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée.

Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux [2]

L'inhibition de la corrosion est une alternative très appréciée pour lutter contre les attaques corrosives. La plupart des inhibiteurs de corrosion efficaces en milieux acides sont des composés organiques ; ils agissent par adsorption sur la surface métallique conduisant à un blocage des sites actifs de corrosion [3]

Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion du métal exposé.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en 4 chapitres et une Conclusion:

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la notion de base sur la corrosion.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré aux procédés pour lutter contre la corrosion.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré : au technique d'analyse de corrosion.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à des exemples des inhibiteurs naturels de corrosion.

Référence bibliographique

- ✓ [1] Dieter LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- ✓ [2] <http://thesis.univ-biskra.dz/2425/3/Chapitre%2001.pdf>
- ✓ [3] Zaabar A., Aitout R., Makhloufi L., Belhamel K., Saidani B., 2014. Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts, Pigment & Resin Technology 43(3), 127-138.

Chapitre I : Notions de base sur la corrosion

1.1.Définition :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer [1]. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction physicochimique sous forme d'une réaction inter faciale irréversible avec le milieu environnant (milieu corrosif): [2]

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible provoque la destruction non voulue de matériau aussi bien que la réduction de ces propriétés [1] par contre c'est un phénomène très complexe lié au:

- Milieu d'attaque.
- La nature du métal.
- Aux conditions d'emploi.
- Temps d'exposition. [1-2]

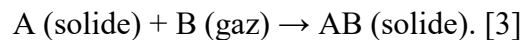
1.2.Classification de la corrosion :

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous

- Corrosion sèche
- Corrosion humide

1.2.1. La corrosion sèche :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse, à des températures élevées et à l'absence de l'humidité. La réaction qui se produit est de la forme :



A haute température, certaines substances chimiques, normalement inoffensives, deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve :

- L'oxygène gazeux.
- La vapeur d'eau.
- L'anhydride carbonique CO₂
- Les composés de soufre : S₂, SO₂, SO₄²⁻. [3-1]

1.2.2. La corrosion humide :

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. La réaction qui se produit est de la forme :



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont : [1]

- Les protons solvatés,
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants : Cu_2^+ , Fe_3^+ , Sn_4^+ ;
- Des anions oxydants : NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , OCl^- ;
- Des gaz oxydants dissous : O_3 , Cl_2 , SO_3 . [1-3]

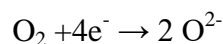
1.3. Les différents modes de corrosion :

Généralement, la corrosion peut se développer suivant différents processus parmi lesquels on distingue :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion biochimique,
- Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique.

1.3.1. La corrosion chimique :

Correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou phase liquide. Dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus au moins protecteur d'oxyde, de sulfure, d'halogénure, etc. ; ainsi, en atmosphère d'oxygène la réaction de réduction avec formation d'un oxyde métallique MO_2 en surface est la suivante :



Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, etc. On observe aussi des mécanismes de dissolution sélective par les métaux fondus ou les sels fondus auxquels

s'ajoutent des phénomènes de diffusion. [4]

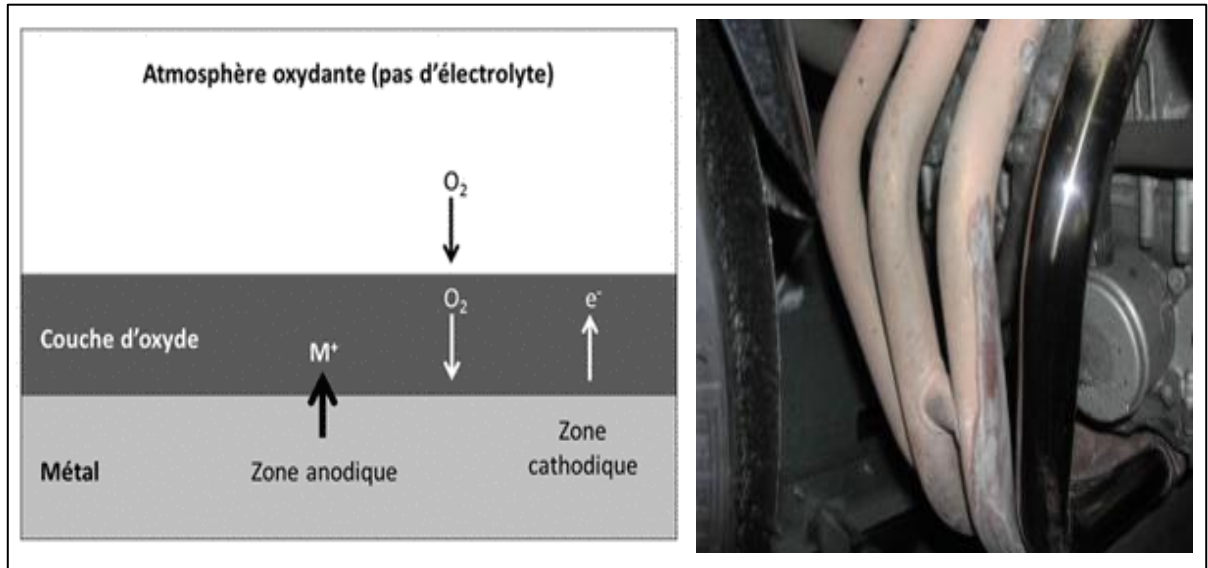


Figure (I.1) : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

I.3.2. La corrosion électrochimique :

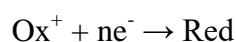
Le phénomène de cette corrosion est le plus important et le plus fréquent, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre les anodes et les cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). [5]

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence n qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées : [6]

- La réaction anodique d'oxydation : qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons :



- La réaction cathodique de réduction : d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



Lorsqu'un métal M (par exemple Fer) est mis en contact avec un milieu aqueux figure (I.2)

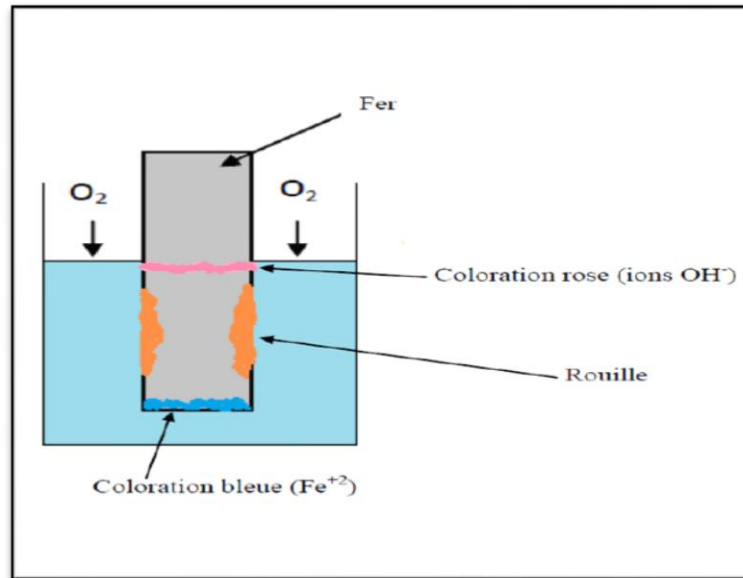


Figure (I.2) : Corrosion de fer en milieux aqueux

Les réactions pour solution neutre ou alcalin s'écrivent : [7]

- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^-$ Réaction anodique
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4 (\text{OH}^-)$ Réaction cathodique

Les produits de ces deux réaction réagissent alors ensemble pour donner de hydroxyde ferreux, soit :

- $2 \text{Fe}^{+2} + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde ferreux précipite mais, puis qu'il est instable, il s'oxyde en hydroxyde ferrique, communément appelé rouille ; ainsi :

- $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3$

1.3.3. La corrosion biochimique (la bio-corrosion) :

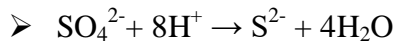
La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques ces derniers jouent un rôle primordial, elles se développent dans les eaux [8] stagnantes, ou de terrains argileux, vaseux imperméables et riches en sulfates [9] et consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure H_2S . [8]

(Ces bactéries attaquent les matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs)

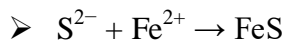
Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

a) Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

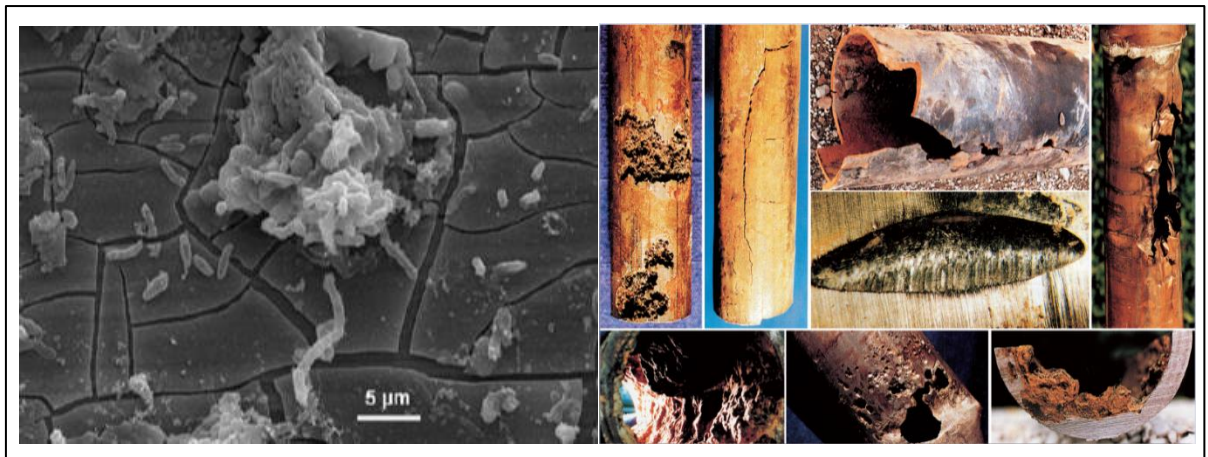
b) Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe²⁺ aux anodes.



c) Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.



Figure(I.3) : Exemple de bactéries responsables de la corrosion bactérienne et corrosion des canalisations enterrées.

1.3.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :

Des phénomènes de corrosion ont parfois lieu en présence d'une sollicitation mécanique externe ou interne telle que : les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations, etc.

Ce type de corrosion est très dangereux car il peut aboutir à des ruptures catastrophiques (Atteinte à la sécurité des biens et des personnes). [10]

1.4. Morphologie de la corrosion :

Lors d'une attaque d'un métal par un milieu agressif : la morphologie de l'attaque peut prendre des formes très diverses, résultant de la répartition. Des zones anodique et cathodique à l'interface métal –électrolyte et, éventuellement, de l'interaction d'autres phénomènes

(électrique, mécanique, biologique...) avec la corrosion. Le classement suivant peut être regroupés en deux grandes familles :

- La corrosion uniforme généralisée.
- La corrosion localisée.[11]

1.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se produit par une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent en contact avec l'agent agressif. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface, et par unité de temps.

Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, car elle produit une usure du matériau facilement mesurable.[12]

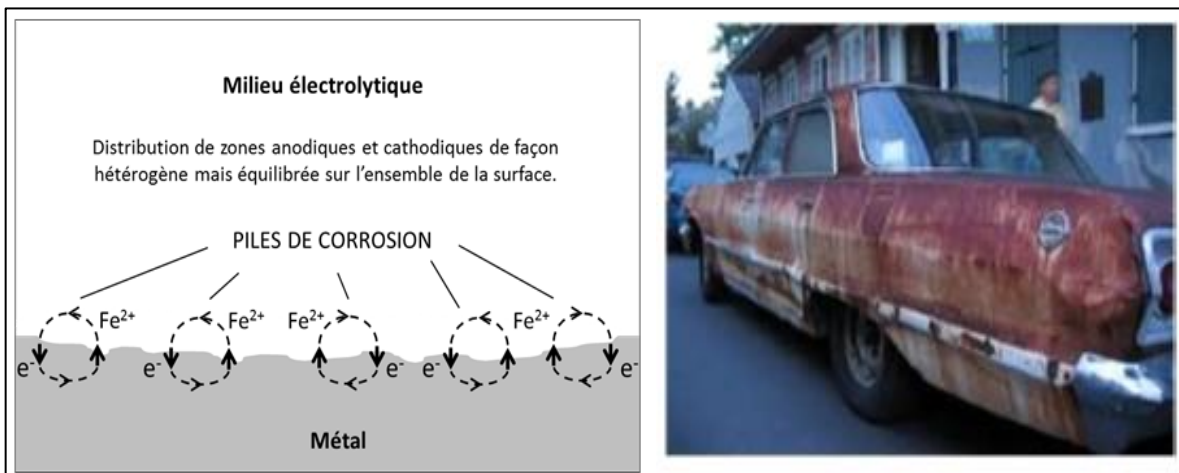


Figure (I.4) : Principe de la corrosion généralisée ou uniforme et un exemple d'un véhicule corrodés.

Exemples :

- Acier ordinaire ou Zinc immergé dans une solution acide sulfurique diluée.
- Acier ordinaire en présence d'air humide.
- Acier ordinaire en eau de mer.

1.4.2. Corrosion localisée (zonale) :

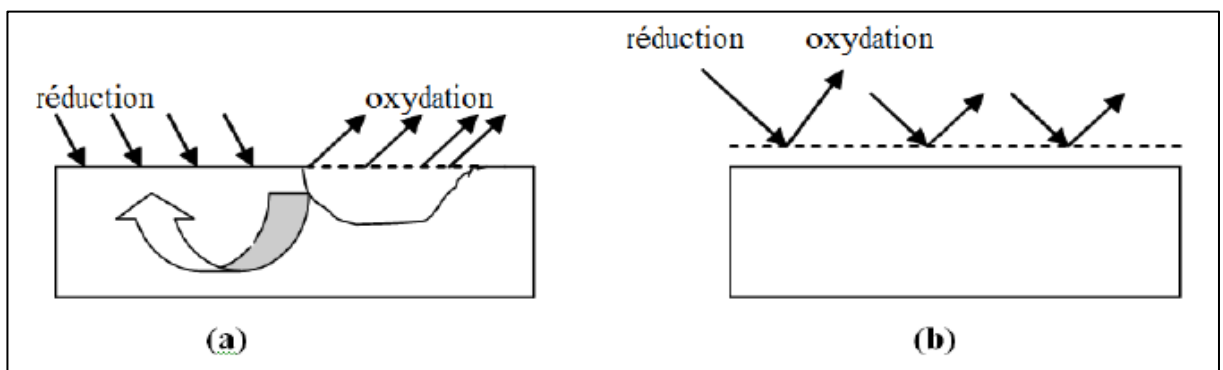
La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, Elles proviennent de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, pour des raisons

d'hétérogénéité dans le métal ou dans l'électrolyte, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble. La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique sur la surface cathodique est faible.

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par la perte de poids ou de la diminution de l'épaisseur. Pour se faire on doit réaliser des observations métallographiques, et des mesures électrochimiques. [10,12]

Tableau (I.1) : Les types de corrosion localisée. [13]

Corrosion localisée	
Macroscopique	Microscopique
<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion galvanique • Corrosion par piqure • Corrosion érosion • Corrosion cavitation • Corrosion par crevasse • Corrosion filiforme • Frottement corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion inter cristalline • Corrosion sélective • Corrosion sous contrainte • Corrosion sous fatigue • Fragilisation par l'hydrogène



Figure(I.5) : Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal.

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit [13]

1.4.2.1. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains

points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium).

Selon la figure (I.6) ce type de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.[14]

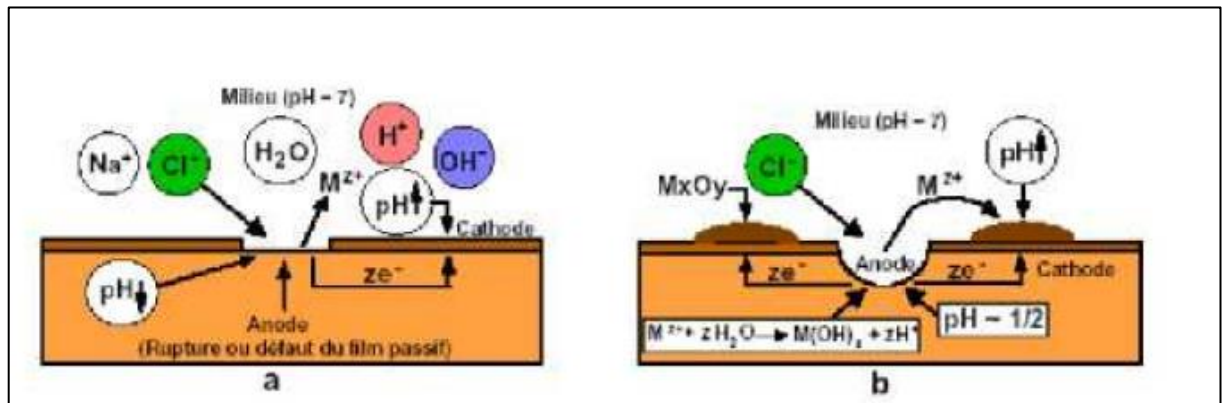


Figure (I.6) : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

I.4.2.2. Corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, la corrosion galvanique est largement indépendante des données métalliques des matériaux. Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la solution. La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquence d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle résulte de la formation d'une pile (figure I.7) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. [15]

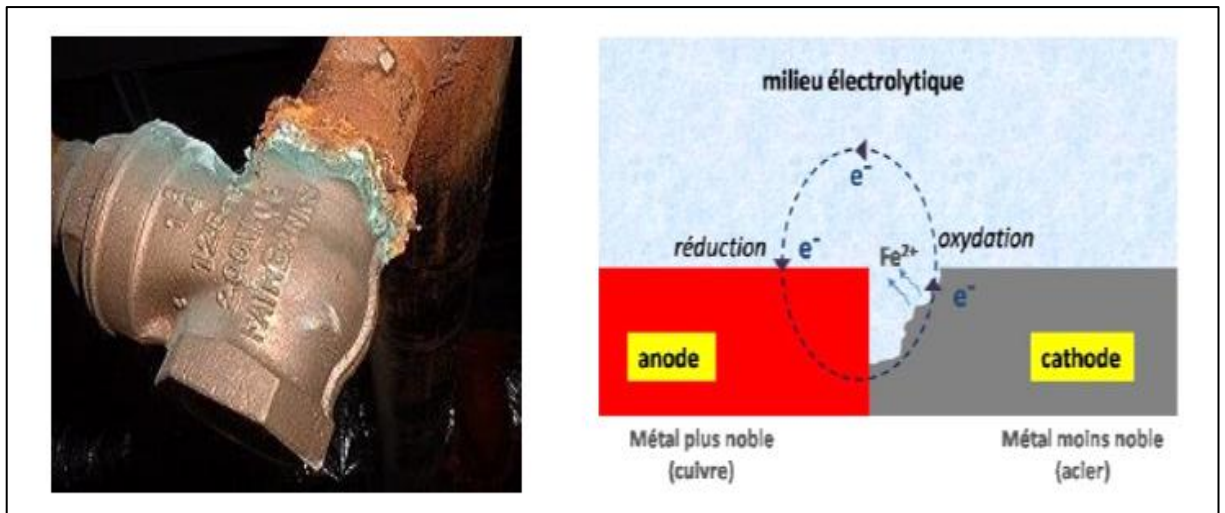


Figure (I.7) : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

I.4.2.3. Corrosion par crevasse :

Il s'agit d'une corrosion qui se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièce métallique et une autre pièce, métallique ou non, entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner.

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse) n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer.[16-17]

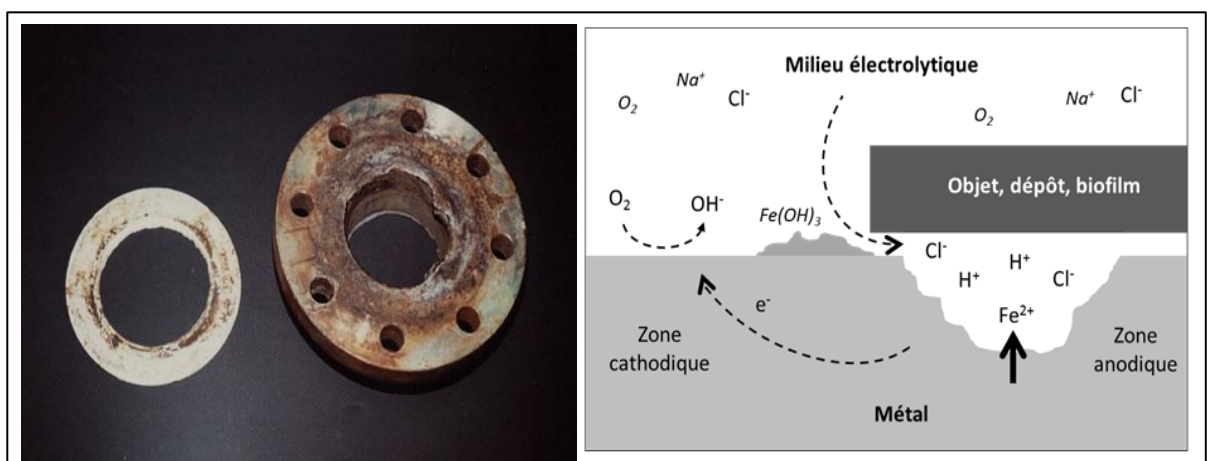


Figure (I.8) : Principe de la corrosion caverneuse.

I.4.2.4. Corrosion inter granulaire (inter cristalline) :

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique .c'est un types de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaqué soit faible, les caractéristiques mécanique du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal.

Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leurs résistance mécanique. [1-16]

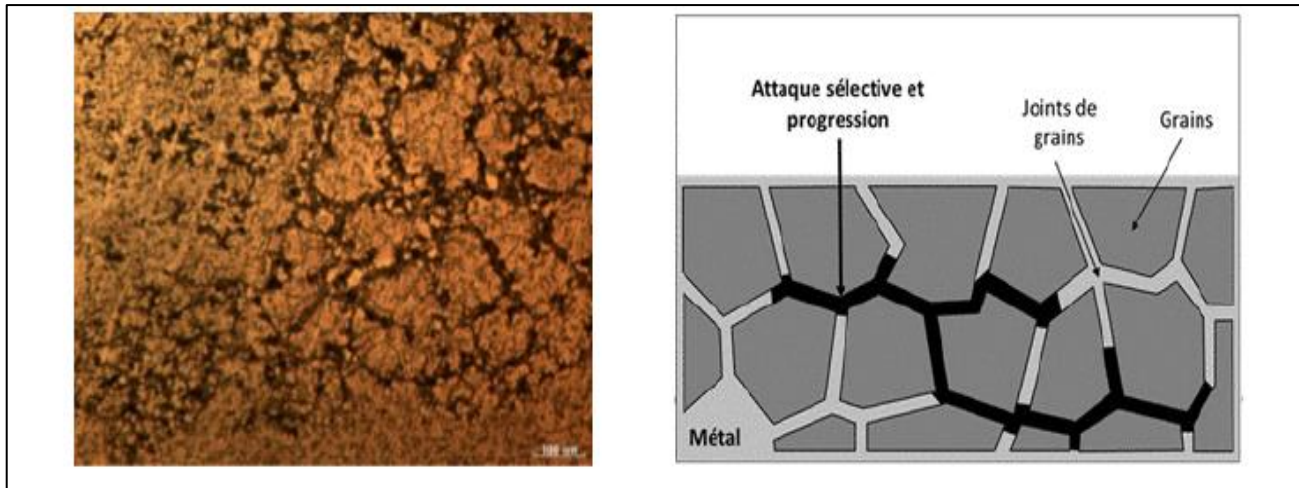


Figure (I.9) : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

I.4.2.5. Corrosion sous contrainte (C.S.C) :

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température. [18]

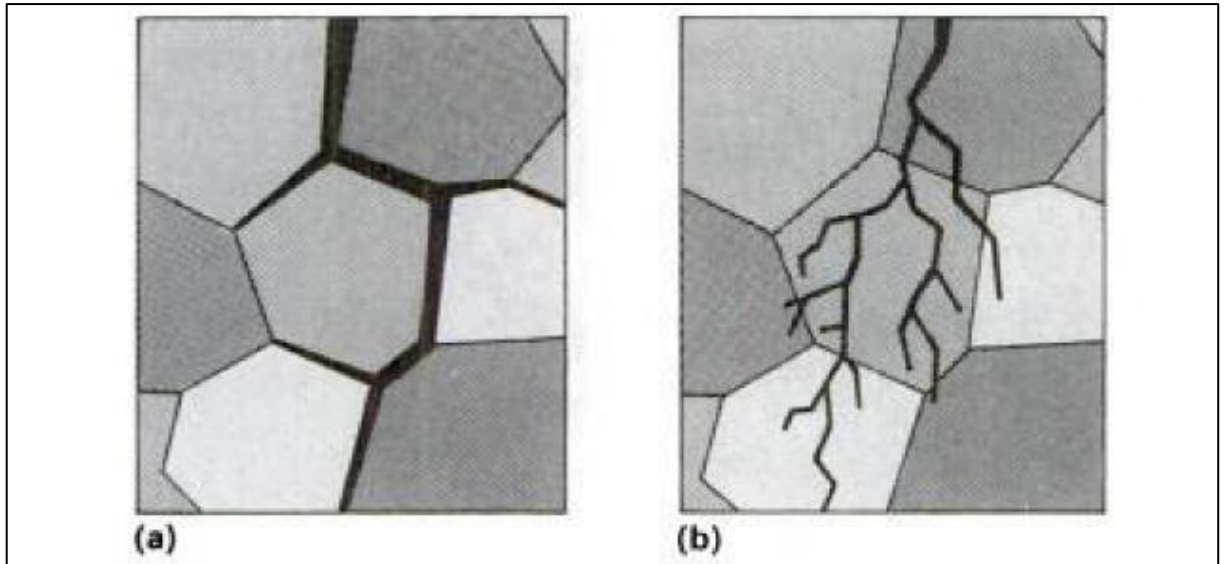


Figure (I.10) : Fissuration sous contrainte : (a) fissure inter granulaire, (b) Fissure trans granulaire

I.4.2.6. Corrosion sélective :

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonnée, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.[14]

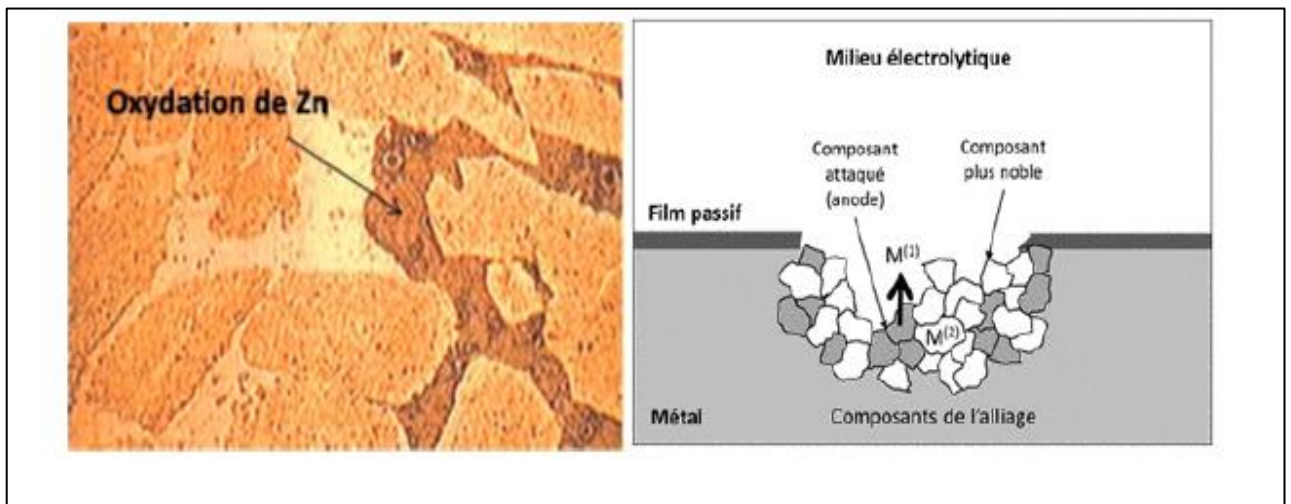


Figure (I.11) : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

I.4.2.7. Corrosion filiforme :

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides

entre 20C° et 30C°. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme.

La présence d'ions agressifs tels que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement.[19-20-21-22]

I.4.2.8. Fragilisation par l'hydrogène :

Désigne une fissuration provoquée par une contrainte de traction et la présence d'hydrogène dissous dans le métal. Parfois, l'hydrogène seul suffit à endommager un métal. Dans certains cas, la corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène ont lieu simultanément. Il n'existe alors pas de limite précise qui permette de distinguer les deux phénomènes.[1]

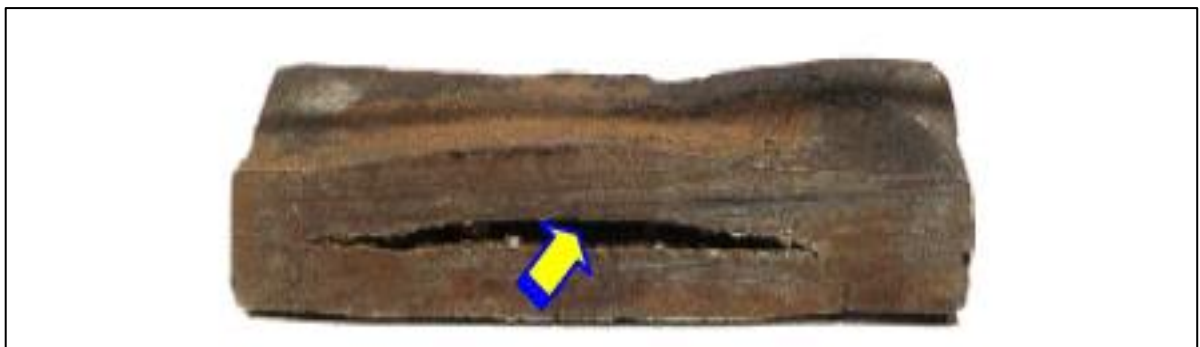


Figure (I.12) : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.

I.4.2.9. Corrosion frottement (tribocorrosion) :

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.[23]

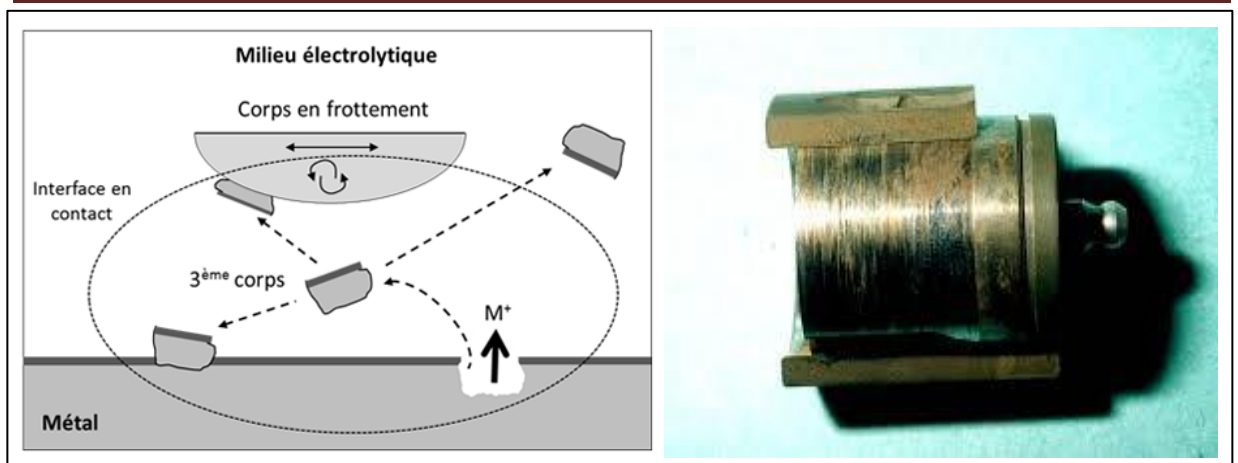


Figure (I.13) : Principe de la tribocorrosion.

I.4.2.10. Corrosion fatigue :

Apparaît sous l'action conjuguée d'un milieu corrosif et de contraintes cycliques. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance à la fatigue du métal. Les structures porteuses sont souvent soumises à des contraintes cycliques, notamment à des vibrations de basses fréquences. Dans certaines industries, l'ampleur des dégâts dus à la corrosion fatigue dépasse ainsi celle des dommages provoqués par la corrosion sous contrainte.[1]



Figure (I.14) : Exemples sur la corrosion fatigue.

I.4.2.11. Corrosion érosion :

Dûe uniquement à la perturbation de la couche continue en fonction de la diffusion de l'oxygène qui dépend elle-même de la vitesse de circulation de l'eau. Le mécanisme est uniquement électrochimique ; en l'absence de l'oxygène la couche de protection d'hydroxyde ferreux, qui est déterminée par la saturation de la couche limitée en Fe^{2+} , ne peut se créer aux vitesses élevés, en présence d'oxygène, le phénomène est plus complexe en raison de la vitesse de diffusion de l'oxygène et de la possibilité de formation d'une couche protectrice d'oxyde ferrique.

En fonction de l'accroissement de la vitesse, on peut constater une zone de corrosion acide, puis une passivation accrue et enfin l'absence de formation de toute couche protectrice. [14]

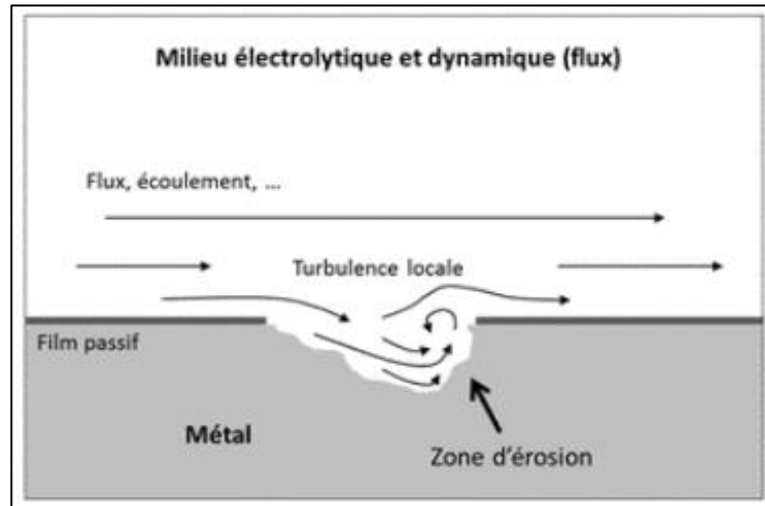


Figure (I.15) : Principe de la corrosion-érosion (généralités, exemple pour un alliage passivé).

1.5. Les facteurs de la corrosion :

On peut classer les facteurs qui influent ou favorisent la corrosion selon l'action du milieu, la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant : [24]

Tableau (I.2) : Les principaux facteurs de la corrosion. [24]

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les Conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
-Concentration du réactif	-Composition de l'alliage	-Etat de surface	-Vieillessement
-Teneur en oxygène	-Procédés d'élaboration	-Forme des pièces	-Tensions mécaniques
-PH du milieu	-Impuretés	-Emploi d'inhibiteur	-Modification des revêtements
-Température	-Traitement thermique	-Procédés d'assemblage	protecteurs
-Pression	-Traitement mécanique		

Les différents types de corrosion peuvent être accélérés ou au contraire pas l'action de paramètre d'ordre physique ou chimique :

1.5.1. L'eau :

Le milieu de la corrosion est constitué par l'eau (H₂O) qui n'a pas en elle-même un caractère corrosif. Par contre, certains éléments peuvent le lui conférer, (même lorsqu'ils sont présents dans l'eau qu'en concentration faibles) un caractère corrosif importants.

Dans le cas de l'injection d'eau, les gaz dissous constituent le facteur le plus important [28]

1.5.2. Le pH :

Le pH de l'eau dépend essentiellement de sa teneur en gaz dissous tels que le CO₂ ou le H₂S (il dépend aussi de la nature des sels dissous) dans le cas d'une eau ne contenant que du CO₂ dissous, les ions HCO³⁻, H⁺, OH⁻ et Ca²⁺, la vitesse initiale d'attaque dépend uniquement de pH. La quantité d'ion ferreux passant en solution est en première approximation égale à la moitié de la quantité de molécules de CO₂ en solution (CO₂ équilibrant, CO₂ excédentaire).[26]

En effet les eaux rencontrées sont en générales salées ce qui provoque une aggravation de la corrosion.

1.5.3. La température :

La température joue un rôle important. On peut admettre que le taux de corrosion est multiplié par 2 ou 3 par palier de 30° C dans l'eau, alors que dans les acides la corrosion est une fonction exponentielle de la température. Toutefois, pour l'eau, la solubilité de l'oxygène baisse quand la température s'élève, l'augmentation de corrosion par 2 ou 3 est obtenue pour des taux constants d'oxygène.[27]

1.5.4. La pression :

La pression ne semble pas avoir d'effet direct sur la corrosion. Elle joue simplement sur la quantité de gaz dissous (elle a un rôle non négligeable dans la corrosion).

Dans des cas particuliers (milieu agressif contenant des matières susceptibles de réagir avec les produits de corrosion pour donner des composés insolubles protecteurs) elle favorise l'attaque quand celle-ci est faible, elle la ralentit lorsque celle-ci est grande .[28]

1.5.5. La vitesse d'écoulement :

La vitesse d'écoulement influe proportionnellement selon les 2 cas suivants :

- Cas d'écoulement lamellaires : dans ce cas la vitesse de corrosion n'est pas grande car l'effluent est stable, est ainsi il n'y a pas formation de bulles d'oxygène qui provoquent la corrosion.

- Cas d'écoulement turbulent : dans ce cas la vitesse de corrosion est grande car l'effluent est turbulent donc il y a combinaison entre corrosion et érosion ce qui influe sur la vitesse de corrosion.[28]

1.5.6.Présence de bactérie :

L'interaction entre les phénomènes électrochimiques et les phénomènes bactériens a déjà été décrite, dans certains cas ; nous avons constaté que la présence de bactéries multipliait par quatre la vitesse de corrosion dans un processus strictement électrochimique.[28]

1.5.7.La nature de matériau :

Le métal peut aussi être à l'origine de certains cas de corrosion électrochimique :

- La nature du métal qui doit résister au milieu corrosif et ne pas être couplé à un métal ayant dans le même milieu un potentiel très différent. Les chances de corrosion sont accrues.
- L'hétérogénéité du métal, facteur important de corrosion.

Cette hétérogénéité peut provenir :

- De précipitation préférentielle (Surtout dans le cas d'alliage).
- D'inclusions ou d'impuretés.
- De différence de concentration en élément d'addition.
- D'écrouissages locaux.
- De différences d'états de la surface métallique, de défaut de fabrication, de fissurations.
- De différences notables de température sur une faible portion du métal.
- De tensions internes dues à l'écrouissage, aux traitements thermiques, soudures.
- De la structure et de la forme de l'installation.

Pour analyser le comportement en service d'un métal il faudra donc s'attacher à examiner le comportement de matériau de base mais aussi prendre en compte toutes les conséquences des opérations de mise en œuvre .[26]

1.6. L'impact de la corrosion sur la production :

La définition annoncée ci-dessus admet que la corrosion est un phénomène nuisible qui détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendent ainsi inutilisable pour une application prévue. On distingue deux types de pertes provoqués par la corrosion [28]

1.6.1.Perte directe :

- Remplacements des matériaux corrodés.
- Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- Coût d'emploi des matériaux plus nobles (le prix de revient de l'acier inoxydable, des alliages de Nickel et d'autres métaux modernes, sont beaucoup plus élevé que celui de l'acier ordinaire)
- Prix de revêtement et d'emploi d'inhibiteurs.

1.6.2.Perte de production :

La perte de la production pendant l'arrêt s'accompagne souvent d'un rejet de produit, préalablement fabrique, à cause de sa contamination.

L'on doit tenir compte aussi, des moyens humains et matériels à mobiliser pour intervention sur les installations.

1.6.3.Perte d'énergie :

Par exemple : nécessite l'augmentation de puissance de pompe, par obstruction ponctuelle des canalisations suite aux dépôts de rouille, engendre des dépenses énormes.

1.6.4.Cout de l'augmentation de coefficient de sécurité :

La contrainte de la corrosion conduit à calculer les installations, canalisations, réservoirs... etc. avec des surépaisseurs importantes. Un choix convenable des matériaux ainsi qu'une bonne étude entraîneraient d'importantes économies.

1.6.5.Contamination des produits :

La pureté et la qualité d'un produit risquent d'être très rapidement altérées par les produits de corrosion.

1.6.6.Epuisement de ressources naturelles :

Le quart de la production annuelle mondiale d'acier sera détruit par la corrosion.

1.6.7.Gaspillage en moyens matériels, en délais et en finance :

La rénovation et l'entretien des structures corrodées constituent pour l'ensemble des industriels, des plans de charge lourds et difficiles à gérer aussi bien sous leurs aspects financiers que techniques.

Référence bibliographique

- [1] Dieter LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [2] François COEURET, Alain STORCK, Elément de Génie Electrochimique, Technique & Documentation-LAVOISIER, (1993).
- [3] Corrosion et protection, H.Uhlig, édition Dunod Paris, 1970.
- [4] Livre chimie industrielle, Robert Perrin & Jean-Pierre Scharf, Dunod Paris 2002, 2^{ème} édition.
- [5] Jacques LECONTE, Tuyauteries (Protection contre la corrosion), Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique A, page 830.
- [6] P. Jean CUNAT, Aciers inoxydables. Propriétés Résistance à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, M 4541.
- [7] J.P. Bailon, J.M Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [8] Landolt, D., Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12,
- [9] Mr.Marec., Corrosion et protection cathodique, Ecole d'application de techniques gazières, Révision 2 de 1996.
- [10] Lamoureux, J., Précis de Corrosion, Edition Beau Chemin, Canada, 1994.
- [11] J. Benard, A .Mchel, J. Philibert, Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.
- [12] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, Circuits eau de mer traitements et matériaux, Editions TECHNIP, Paris, p.199, 1993.
- [13] Rouibah, K. Mémoire de Magistère, Contribution à l'Etude du Comportement.
- [14] CEFRACOR, Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, quatrième partie, les différentes formes de corrosion aqueuse, CEFRACOR 2003, pp 75-86.
- [15] G P. ROTHWELL, Corrosion phenomena in introduction, NPL, 2003, pp 1-9.
- [16] J. Benard, A .Mchel, J. Philibert, Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.
- [17] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique,

Paris, 1986.

[18] E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2009.

[19] GP.Rothwell. Corrosion phenomena in introduction NPL, 2003 P, P. 1-9 disponible sur: http://www.npl.co.uk/lmm/introduction_to_corrosion_phenomena.pdf.

[20] Hanane El Nadjer. Etude comparative entre les méthodes électrochimiques, polarographies et pondérales : application à l'évolution de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Mémoire de magistère, Université de Tizi Ouzou. Algérie, 2002, PP.7-22.

[21] H.Uhlic. Corrosion et protection chapitre 15 : revêtement organiques. Ed, Dunod, Paris, 1970.

[22] Christian Casenave. Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatisés. Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, 2004. N° d'ordre 904 PP. 11-23

[23] Hakim BENSABRA, Etude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques physicochimiques du béton – taux de chlorures à l'interface métal-béton. Thèse de Doctorat en Science (2013) université de Jijel.

[24] Pr. T. Lanez, Cours de corrosion, Université Kasdi Merbah - Ouargla- Faculté des sciences, 2010, page 1.

[25] KHOUKHI Faiza, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), Thèse de Magistère, 2008.

[26] Smith, C.A., The Corrosion Story, Zinc, Lead and Aluminum, Anti-Corrosion, Part 3, Vol. 24, pp.13-15, 1977.

[27] Turgoose, S., Chemical Inhibitors for Corrosion Control and Organizers, the Royal Society of Chemistry- Industrial Division and UMIST, p. 107, 1988.

[28] A. Mahdi, B. Issam, B. Abdelkader. Mémoire de fin d'études, Option : Génie Electrochimique, Université Farhat Abbas Setif, 2008/2009.

Chapitre II: Lutte contre la corrosion

II.1.Introduction:

Généralement la corrosion est très présente sur les canalisations métalliques, elle représente tout processus de dégradation des métaux et alliages faisant intervenir au moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

Durant de nombreuses années, les seules solutions possibles pour les canalisations endommagées étaient de les remplacer par d'autres ou de leur souder une nouvelle section. Ces procédures imposent généralement des arrêts de production. De plus, le travail à chaud impose lors du remplacement un interdit son utilisation dans les zones dangereuses.

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. [1]

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après : [2]

- prévention par une forme adaptée des pièces.
- prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique.

En général, le choix de la technique se porte sur une combinaison de plusieurs méthodes qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

Notre présente étude sur la corrosion sera axée exclusivement sur la protection par inhibiteurs, les autres protections ne seront pas abordées.

II.2.Les inhibiteurs de corrosion :

II.2.1.Définition :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif. [3]

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, comme son addition à un revêtement de surface de peinture, graisse, ou huile, etc. [4]

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration[5]

II.2.2. Propriétés :

- Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Il peut être utilisé comme une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment comme une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...).
- Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à faible résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.
- Être compatible avec les normes de non toxicité.
- Être peu onéreux. [6-7]

II.2.3. Utilisations :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux. [8]

II.2.4. Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application, en milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides d'acidification et de stimulation.

Dans ces milieux, la surface des métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde), elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé. [9-10]

II.3. Classification des inhibiteurs de corrosion :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);
- par domaine d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action adsorption et / ou formation d'un film) . [11-12-13]

Tableau (II.1) : Classement des inhibiteurs de corrosion. [14]

Classement des inhibiteurs		
Par réaction partielle	Par domaine d'application	Par mécanisme réactionnelle
- Anodique	- Milieu Acide	- Adsorption
- Cathodique	- Milieu Neutre	- Passivation
- Mixte	- Peintures	- Précipitation
	- Phases Gazeuses Etc.	- Elimination De L'agent Corrosif

II.3.1.Par domaine d'application :

II.3.1.1.Nature des molécules de l'inhibiteur :

a) Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [15].

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [16]

b) Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart des ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement. [17]

II.3.2.Par Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique. L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la

- L'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique)
- L'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique)
- L'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal [18].

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les

réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide) [19] ; ces mécanismes sont présentés dans la figure suivante :

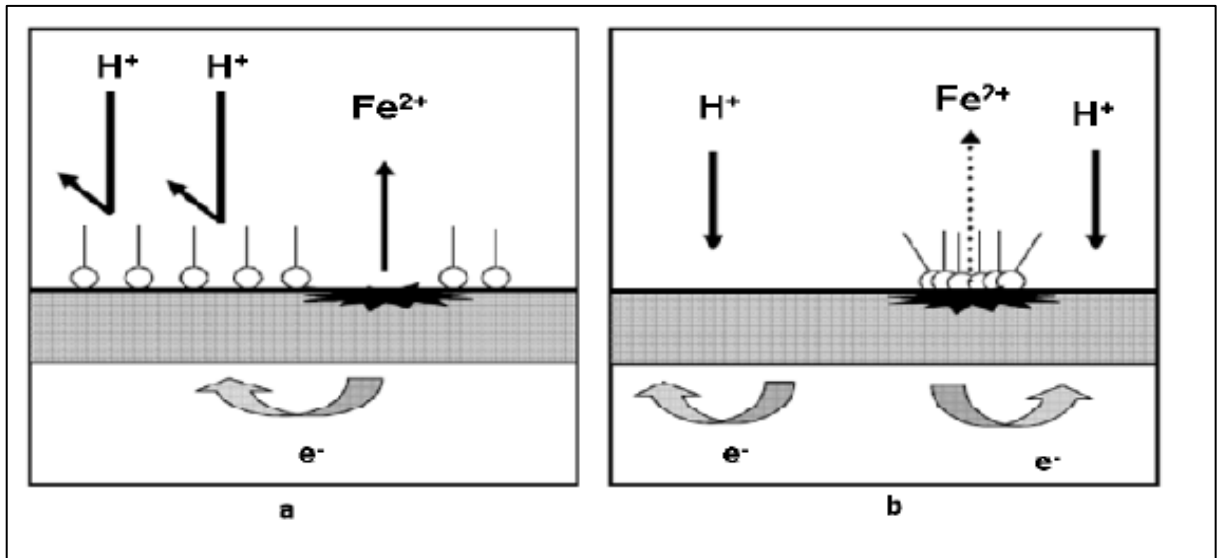


Figure (II.1) : Mécanisme d'action électrochimique

a) blocage des sites cathodiques b) blocage des sites anodiques.

II.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique agit au niveau des anodes microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. Ainsi, les inhibiteurs anodiques sont classés en tant qu'inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, le nitrite et les silicates.

II.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques :

La réduction cathodique de l'oxygène entraîne la production d'ions hydroxydes (OH^-). Les inhibiteurs cathodiques sont solubles au pH moyen de l'eau, mais ils forment une couche protectrice sur les surfaces cathodiques en produisant un composé insoluble à pH élevé et non conducteur électriquement.

Exemples d'inhibiteurs cathodiques :

- ions zinc (Zn^{2+}) ;
- polyphosphates (conjointement avec Ca^{2+}) ;

- phosphonates (conjointement avec Ca^{2+}).

Les inhibiteurs cathodiques sont en général utilisés pour renforcer l'action d'autres types d'inhibiteurs. (20)

II.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes :

Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion. [21]

Les formulations commerciales utilisées en traitement d'eau comprennent à la fois des inhibiteurs anodiques et cathodiques, ceci pour deux raisons :

- l'association des deux types réduit le dosage global nécessaire par rapport à l'emploi d'un seul inhibiteur ;
- les circuits traités uniquement avec des inhibiteurs anodiques sont sensibles à une corrosion par piqûres si le traitement est interrompu, sous-dosé ou incorrect de manière générale.[22]

Autres exemples d'inhibiteurs mixtes :

- phosphates – zinc ;
- phosphonates – zinc ;
- phosphates – polyphosphates ;
- phosphates – phosphonates.

II.3.3. Par mécanisme réactionnel :

II.3.3.1. Passivation :

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Des agents tampons, qui augmentent le pH auprès de la surface métallique, ils peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas. [22]

II.3.3.2. Précipitation :

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, bloquent partiellement la dissolution anodique. [23]

II.3.4. Pouvoir protecteur :

Quel que soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par :

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{(I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}})}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

Ou I_{corr} et $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques. [24]

II.3.5. Conclusion :

Parmi les différentes méthodes de contrôle de la corrosion, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est très populaire. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude. [25]

Les inhibiteurs sont souvent faciles à appliquer et offrent l'avantage d'application in-situ sans provoquer de perturbation importante du processus. Cependant, il y a plusieurs considérations lors du choix d'un inhibiteur: Le coût d'inhibiteur peut être parfois très élevé lorsque la matière impliquée est coûteuse ou lorsque la quantité nécessaire est énorme. La toxicité de l'inhibiteur peut provoquer des effets néfastes sur les êtres humains, et les autres espèces vivantes. La disponibilité de l'inhibiteur déterminera le choix de celui-ci et si la disponibilité est faible, l'inhibiteur est souvent coûteux [26].

Référence bibliographique

- [1] http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=3087
- [2] Dieter LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [3] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01887184/document>
- [4] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01887184/document>
- [5] <http://eprints.univ-batna2.dz/969/1/inj%20BELLOUFI%20ABDERRAHIM.pdf>
- [6] Pascale Bommerbah. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.
- [7] Christain Fiaud. Inhibiteur de corrosion. Technique de l'ingénieur, traité corrosion et vieillissement, cor 1 005. PP.1-14.
- [8] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [9] R.H.Hausler. Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layers. 6^e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985, p41.
- [10] Dabosi. I., Deslous. C., Dupart.M., Keddani. M. Corrosion inhibitions study of a carbon steel in natural chloride solution by impedance techniques. J.Electrochem. SOC., 130,4, (1983). P761.
- [11] F.Mansfeld, M.W. Kendy, W.J.Lorenz, Corrosion inhibition in natural aerated media. J.electrochem. Soc, Vol 132, n°2, 1985, pp 290-296.
- [12] J.M.Godinez.Al Varez, J.L.Mora.Mendoza, E.Rodrigues, « Inhibition ferrous metal corrosion by carboxylates » Institut mexicain de pétrole, Nace international corrosion 2004, Paper n° 04412, Houston, TX, 2004.
- [13] A.D.Mercer, Section 17, corrosion, Vol 2, corrosion control, 3rd Ed., By L.L.Shreir butter Worth, 1994.
- [14] Triki, E. Phénomènes de la corrosion, Première Ecole Maghrébine de Corrosion, Hammamet, 1990.
- [15] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H.Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [16] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/classes-d-inhibiteurs-cor1005niv10003.html>
- [17] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00690792/document>
- [18] M. Bounoughaz, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CLCOR, 17 mai 1995 pp 34-38.
- [19] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous

l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par l'influence électrochimiques », INSA Lyon, décembre 2005, pp 15-24.

[20] A short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its presentation, National Corrosion Service, NPL, 2003. PP. 1-9.

[21] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion>

[22] CEFRACOR, Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, quatrième partie, les différentes formes de corrosion aqueuse, CEFRACOR 2003, pp 75-86.

[23] Henry Leidheuser. Mechanism de corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings. Journal of coating technology Vol, 53, No. 678, 1981. PP.29-39.

[24] E. Bardal, Corrosion and Protection, Springer-Verlag London Limited 2004.

[25] G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle.

Paris : Lavoisier, Hermès Science. Publications, 2002, 303 p. (Traité Mécanique et ingénierie des Matériaux. Alliages métalliques). ISBN 2-7462-0467-3.

[26] PandianBothi Raja, Mathur GopalakrishnanSethuraman, MaterialsLetters 62(2008) 113–116.

Chapitre III : Méthodes d'analyse de corrosion

III.1. Introduction :

Ce chapitre décrit les différentes méthodes d'analyse électrochimiques et gravimétriques utilisées dans cette étude. Elles sont présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour les métaux ainsi le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal. Les méthodes d'analyse de surface (MEB, AFM) utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.[1]

III.2. Méthode gravimétrique :

Elle est connue comme la méthode la plus simple, la plus fiable et la plus ancienne. Elle est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués.

Cette méthode sert à mesurer le taux de corrosion dans les liquides et les solides. La mesure du taux de corrosion est exigée dans le Règlement sur les matières dangereuses. Selon celui-ci, une matière est considérée comme dangereuse si elle corrode l'acier de type SAE 1020 à un taux supérieur à 6,25 mm par an à une température de 55 °C. Cette méthode est basée sur la méthode 1110A de l'U.S. Environmental Protection Agency. Elle ne tend pas à obtenir une valeur précise de la corrosivité, mais cherche plutôt à savoir si la valeur obtenue est supérieure ou inférieure à la norme précisée dans le Règlement sur les matières dangereuses.[2]

La vitesse de corrosion calculés à partir de cette méthode est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{S.t} \quad \text{(III.1)}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad \text{(III.2)}$$

Où :

V : vitesse de corrosion exprimé en [mg/h.cm²],

Δm : la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps t choisis,

m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai [mg],

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai [mg],

S : Surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en [cm²],

t : temp d'immersion en [h].

L'efficacité d'inhibition (EI%) d'un inhibiteur pourrait être calculée avec la méthode de la perte de poids comme suit :

$$EI (\%) = \left(\frac{V - V_{inh}}{V} \right) * 100 \quad (III.3)$$

Où :

EI % : efficacité inhibitrice,

V : vitesse de corrosion sans inhibiteur,

V_{inh} : vitesse de corrosion avec inhibiteur.[1-2]

III.3. Méthodes électrochimiques :

Les techniques électrochimiques sont les seules à porter sur des grandeurs physiques intimement liées au déroulement même de la corrosion in-situ et en particulier à ses composantes cinétiques, de ce point de vue elles sont sans rivales. On leur reproche souvent de s'appuyer sur des descriptions simplistes des mécanismes électrochimiques de la corrosion. De grands progrès ont été réalisés dans ce domaine au cours des deux dernières décennies. Les possibilités et les limitations de l'électrochimie en corrosion sont désormais largement clarifiées rendant l'utilisation de ces techniques beaucoup plus rationnelle et donc plus sûre. [3]

III.3.1. Méthodes stationnaires :

III.3.1.1. Méthode à potentiel libre (d'abandon), courbe E=f(t) :

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Elle est également désignée par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

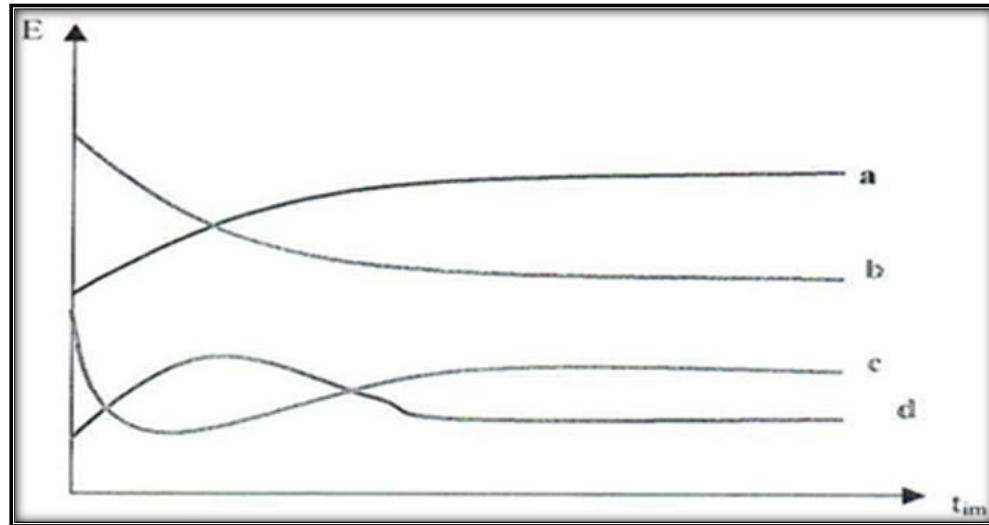
Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif :

- ✓ D'une part, il permet d'avoir des informations sur la nature des processus qui se produisent à l'interface métal/électrolyte (corrosion, formation d'une couche passive...),
- ✓ D'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune

perturbation à l'état du système étudié.[4-5-6]

Les courbes de la Figure (III.1) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps (évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion).



Figure(III.1) : Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$.

Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou passivation.

- **Courbe a** : le potentiel augmente au cours du temps (devient de plus en plus cathodique), c'est le cas d'une réaction de passivation conduisant à la formation sur la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble appelé couche protectrice.
- **Courbe b** : Le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).
- **Courbe c** : Le potentiel devient d'abord négatif (anodique) puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'un début d'attaque suivie d'une passivation.
- **Courbe d** : Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion).

III.3.1.2. Les courbes de polarisation :

III.3.1.2.1. Introduction :

La polarisation est une propriété qu'ont les ondes vectorielles (ondes qui peuvent osciller selon plus d'une orientation) de présenter une répartition privilégiée de l'orientation des

vibrations qui les composent

III.3.1.2.2. Principe :

Son principe consiste à imposer un courant dans une cellule électrochimique constituée de 3 électrodes : électrode de travail, électrode de référence, électrode auxiliaire. Cette dernière joue un double rôle, elle ferme le circuit et laisse passer le courant, une réaction se déroule sur l'électrode de travail qui va prendre un potentiel E différent de celui à l'abandon cela indique que l'électrode est polarisée. [7]

Les courbes intensités potentielles $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation Figure (III.2).

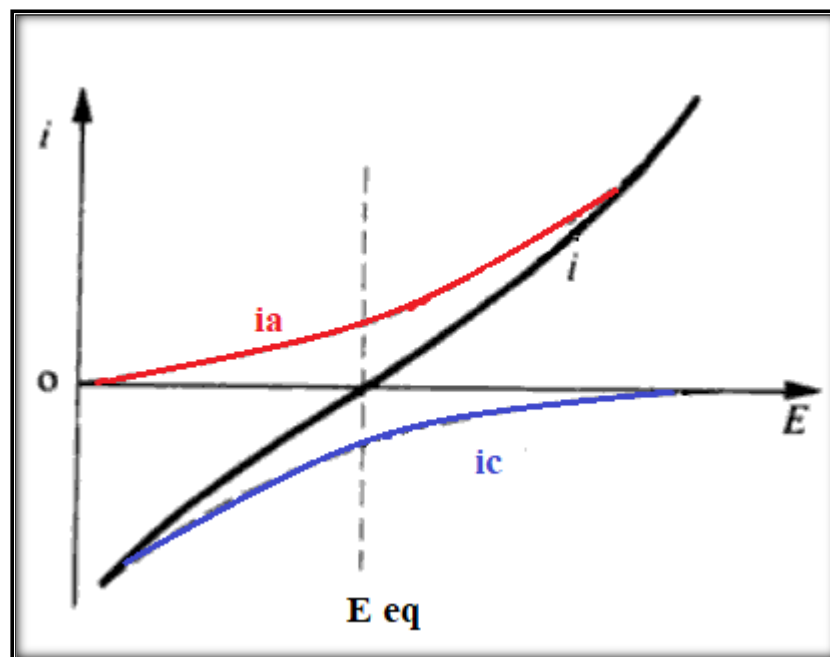


Figure (III.2) : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir des informations sur :

- Le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion.
- Le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode ...).
- L'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail.[4]

Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface,

l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

III.3.1.3. Les droites de Tafel :

Les droites de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [8]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (III.4)$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée. [7]

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (III.5)$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (III.6)$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303\beta_a \quad (III.7)$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (III.8)$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (III.9)$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

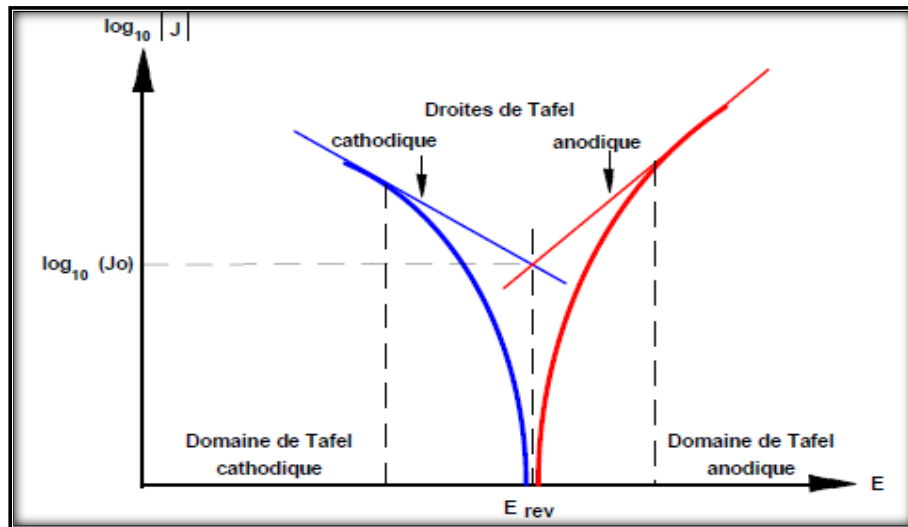


Figure (III.3) : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr})

III.4. Méthode d'analyse de surface :

Il existe une grande variété méthodes électrochimiques qui peuvent être réalisées pour comprendre les processus de corrosion. Cependant, les informations obtenues sont souvent complexes et l'interprétation peut être incertaine. Il n'y a généralement pas d'aperçu direct de ce qui se passe à un niveau microscopique ou moléculaire à la surface de l'électrode. Pour ces raisons, on a besoin des techniques spectroscopiques et microscopiques, dont beaucoup sont utilisées dans la science des surfaces. Comme elles ne sont pas électrochimiques, elles donnent un type d'information différent qui complète l'information électrochimique.[9]

III.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief.

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour *scanning electron microscopy*) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope.

L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet . [11]

Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons sont :

- Des électrons secondaires,
- Des électrons rétrodiffusés,
- Des rayons X.

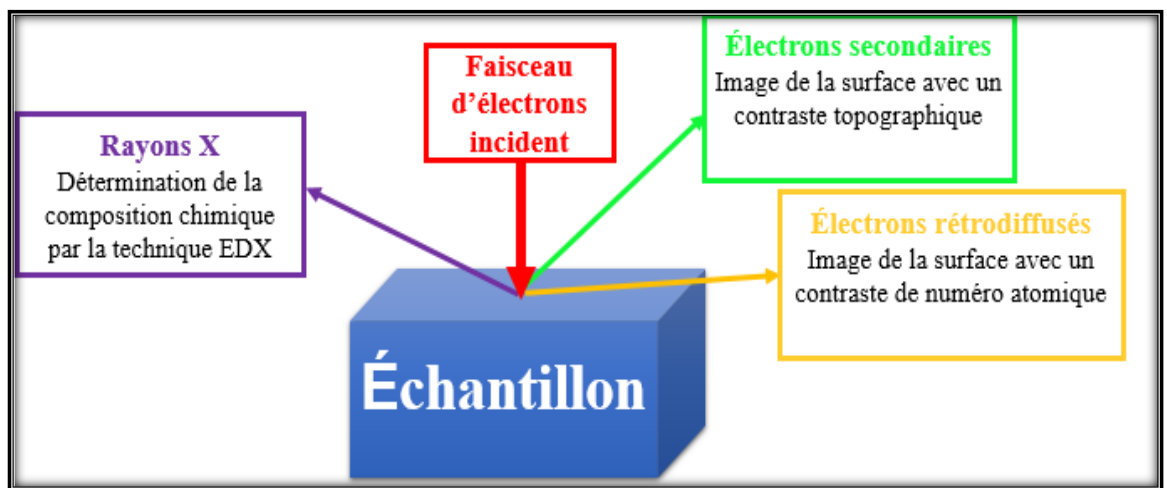


Figure (III.4) :Schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage.

Ils sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau cela est illustré ci-dessous :

III.4.1.1. Images en électrons secondaires :

Les électrons secondaires Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires Les électrons secondaires sont caractérisés à la sortie de l'échantillon par : une zone d'émission peu supérieure à la zone d'impact primaire, une faible énergie cinétique, et une **information topographique** de l'échantillon.

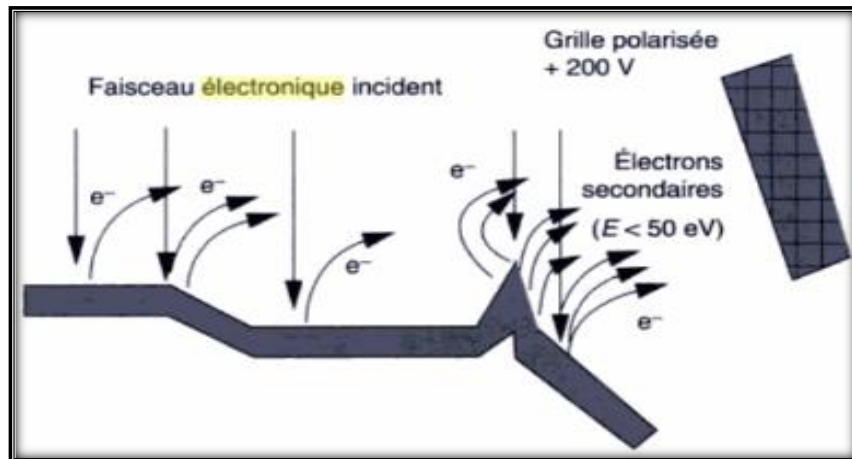


Figure (III.5) : Origine de contraste topographique.

III.4.1.2. Image en électrons rétrodiffusés :

Les électrons rétrodiffusés (*back-scattered electrons* en anglais) sont des électrons résultant de l'impact d'un faisceau d'électrons, dit primaire, et d'un échantillon qui sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons primaires sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et ont réagi de façon quasi élastique avec eux.

III.4.1.3. Microanalyse élémentaire par spectrométrie des rayons X :

L'analyse des rayons X émis par l'échantillon permet de caractériser la composition chimique de matériau analysé par la technique EDX (Energie Dispersive X-ray).[11-12]

III.4.2. Microscopie à force atomique (AFM) :

Aussi appelé microscope à force de balayage, c'est une méthode permettant de voir la topographie d'une surface en trois dimensions (3D) à l'échelle nanométrique et de la mesurer. L'AFM peut imager tous les matériaux, qu'ils soient durs ou mous, synthétiques ou naturels indépendamment de leurs opacités ou de leurs conductivités. L'échantillon est généralement imagé dans l'air, mais peut être aussi imagé dans des environnements liquides et dans certains cas sous vide.

Le principe de l'AFM illustré dans la figure(III.10) est basé sur l'effet tunnel qui consiste à balayer la surface a étudié avec une pointe très fine (elle peut être de diamant, de tungstène, ou d'oxyde de silicium) à une distance de quelques Angströms et de mesurer la force d'interaction entre l'atome du bout de la pointe et chacun des atomes de la surface dans une atmosphère appropriée pour l'analyse .La force entre les derniers atomes de la sonde et des atomes de surface détermine la position des atomes de l'échantillon. De plus, la force n'est pas déterminée seulement par les deux atomes en face, mais aussi dans une moindre

mesure par les atomes voisins comme l'indique schématiquement la Figure (III.10).[13-14-15]

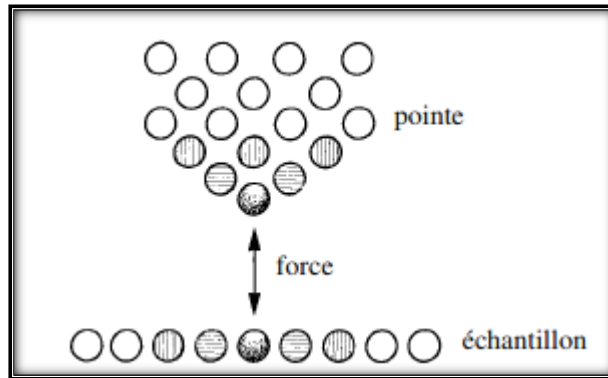


Figure (III.6) : La force exercée entre l'atome au bout de la pointe et l'échantillon (AFM).

III.5. Isothermes d'adsorption :

Comme leurs noms l'indiquent, les isothermes n'ont de sens qu'à une température constante. Elles ne sont pas des modèles dynamiques car elles ne dépendent pas du temps. Les isothermes communément employées sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Freundlich. Les isothermes permettent de déterminer la capacité d'adsorption du solide pour un soluté donné; elles permettent donc de mettre en évidence si une purification est réalisable ou non. Elles permettent également d'estimer approximativement la quantité de solide nécessaire pour atteindre un rendement de traitement. Les isothermes sont des courbes mettant en relation la quantité de polluants adsorbée par unité de masse de matériau (q_e) et la concentration de polluants restant en solution (C_e). [16]

III.5.1. Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est en général un modèle d'adsorption très simple qui décrit de manière assez précise l'adsorption d'une couche mono moléculaire d'un soluté sur une matrice solide. Ce dernier est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée liée à un nombre limité de sites d'adsorption. En outre, cet isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- Tous les sites sont identiques (possédant la même énergie),
- Il y'a pas d'interactions entre les molécules voisines adsorbées,

- Les molécules sont adsorbées sur un nombre fini de sites bien définis,
- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique.[17-18]

Cet isotherme est exprimé par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1+K C_{inh}} \quad (III.15)$$

Avec :

θ : taux de recouvrement,

K : constante d'adsorption,

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

III. 5. 2 Isotherme de Freundlich

Cette relation établie pour l'adsorption des gaz a été, et est encore, très utilisée pour décrire l'adsorption des solutés sur des solides. Elle est destinée à décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes en considérant qu'elle résulte de l'adsorption sur un grand nombre de petites surfaces homogènes décrites, quant à elles, par la relation de Langmuir. Elle s'écrit :

$q_e = k_f (C_e)^{1/n}$ (I.10) avec $n > 1$ où

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L),

k_f et n sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible, indiquant simplement que k_f dépend du nombre total des sites d'adsorption et que n est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption. L'application de cette formulation se fait par passage au logarithme :

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

La représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ devrait être une droite [19]

Référence bibliographique

- [1] P.A. Schweitzer, P.E, « Corrosion and Corrosion Protection Handbook», deuxième édition, Marcel Dekker, 1989.
- [2] <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA108Cor21.pdf>
3 <https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02325362/document>
- [3] Lipiar K. M. O. Goni and Mohammad A. J. Mazumder, « Green Corrosion Inhibitors », 2019.
- [4] C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion», 1990.
- [5] B.Normand, N.Pébère, C. Richard, M. Wery, « Prévention et lutte contre la corrosion», Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 2004.
- [6] K.Chaoenkitamorn, P.Trong Tue, K.Kawai, O.Chailapakul, Y. Takamura, «ElectrochemicalImmunoassayUsing OpenCircuit PotentialDetectionLabeledbyPlatinumNanoparticles», 2018, Vol: 18.
- [7] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des matériaux », première édition, Press polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [8] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, « Sels fondus à haute température », PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [9] M. Christopher. Brett, O. Ana Maria. Brett, « Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications », Oxford University Press, 1993.
- [10] J. Lynch, « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Manuel pratique de caractérisation », Edition Technip, 2001.
- [11] <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-microscope-electronique-balayage-7783/>
- 12 A. Ul-Hamid, « A Beginner's Guide to Scanning Electron Microscopy », Springer, 2018.
- [13] G.Haugstad, « Atomic Force Microscopy Understanding Basic Modes and Advanced Applications », Wiley, 2012.
- [14] E. Peter, W. Paul, « Atomic Force Microscopy », Oxford University Press, 2010.

[15] H. Jörg Mathieu, E. B. René Gras, « Analyse et technologie des surfaces, Couches minces et tribologie », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Première édition, 2003.

[16] file:///C:/Users/Netinfo-TALI/Videos/Captures/511.pdf

[17] Claud. K. W. Friedli, « Chimie générale pour ingénieur », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Première édition, 2002.

[18] G. Crini, P.M. Badot, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique », Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.

[19] file:///C:/Users/Netinfo-TALI/Videos/Captures/511.pdf

Chapitre IV : Exemples des inhibiteurs naturels :

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre on va donner quelques exemples des travaux effectués par des scientifiques dans le cadre de la protection des quelque matériaux par des inhibiteurs naturels tel que le *Saraca Ashoka Buteamonosperma*, *Buteamonosperma*.....etc. pour voir leur efficacité contre la corrosion.

IV 2.Saraca Ashoka Buteamonosperma

Est une espèce de plantes dicotylédones de la famille des fabaceae, sous famille des caesalpinioideae, originaire du sous-continent indien

IV. 2.1.Saraca Ashoka:[1]

D’après les résultats obtenus par Saxena et all ;[1] il a été constaté que l’ inhibiteur étudié agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte et que les mécanismes de réaction anodique et cathodique sont toujours contrôlés par le transfert de charge. Ainsi, les principaux composants de l'extrait de Saraca ont été simplement adsorbés sur la surface de l'acier et ont diminué le taux de corrosion de l'acier doux. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-1, y compris le potentiel de corrosion(E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la pente anodique et cathodique des plaques (β_a et β_c) et l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$)

Tableau (IV.1) : Paramètres de polarisation pour l'acier doux dans du $H_2SO_4(0,5M)$ sans et avec différentes concentrations de l'extrait d'ashoka de Saraca [1].

Concentration d'inhibiteur (mg/L)	E_{corr} (V vs.SCE)	i_{corr} (A.Cm-2)	β_a (V/Dec)	β_c (V/Dec)	Efficacité ($\eta\%$)
0	-0.465	0.008909	141.66	164.25	0
25	-0.489	0.001851	91.44	122.91	79.22
50	-0.482	0.001254	79.15	106.23	86.01
75	-0.471	0.0008547	51.54	104.25	90.37
100	-0.452	0.0004025	57.44	117.86	95.48

Il a été constaté aussi que l'extrait de Saraca Ashoka contient de nombreux composés organiques, qui peuvent non seulement être adsorbés sur la surface de l'acier par interaction électrostatique, mais aussi former une forte liaison de coordination avec le fer par l'existence

d'hétéroatomes et de cycles aromatiques. La combinaison de la physisorption et de la chimisorption fait que les composants actifs de l'extrait de Saraca Ashoka sont fortement adsorbés sur la surface de l'acier, ce qui empêche l'acier de se corroder, ce qui peut être vérifié par la réduction des valeurs de densité du courant de corrosion. Le tableau (IV.1) montre que la densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de Saraca Ashoka ainsi que ce composé peut former un film protecteur en empêchant le transfert des charges et des ions.

IV. 2. 2. Buteamonosperma:[2]

Dans une étude d'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'extrait de Buteamonosperma ; les auteurs [2] ont étudié l'effet de la concentration sur le comportement de polarisation analysé avec une vitesse de balayage de 1mVs dans l'acide sulfurique H₂SO₄(0,5M). Les tracés de Tafel enregistrés pour différentes concentrations d'inhibiteurs représentés sur la figure (IV.1) ont montré que les pentes de Tafel anodique et cathodique sont presque non affectés par l'ajout de l'extrait de Butaemonosperma. Ces résultats indiquent que l'inhibiteur étudié agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), de la pente anodique de Tafel (β_a), de la pente cathodique de Tafel (β_c), la densité du courant de corrosion (I_{corr}) et l'efficacité d'inhibition obtenu sont présentés dans le tableau (IV.2)

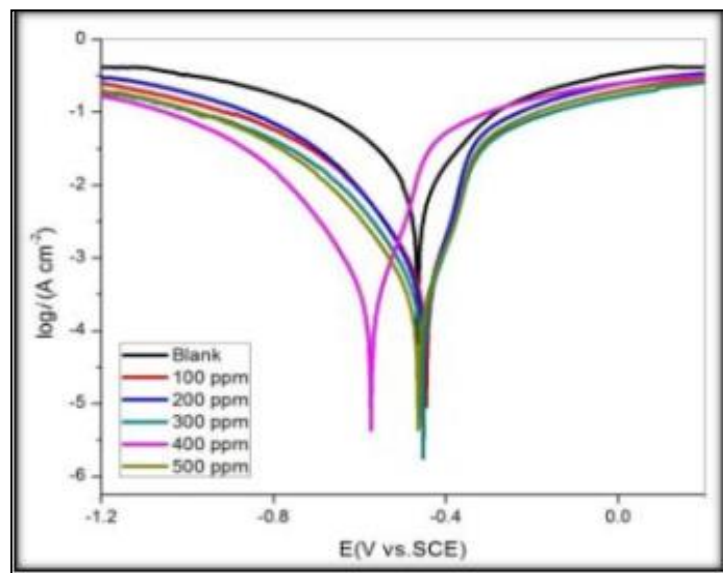


Figure (IV.1) : Courbes de polarisation Tafel pour l'acier doux dans (0,5M) H₂SO₄ avec différentes concentrations d'extrait de Buteamonosperma [2]

Tableau (IV.2) : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans du H₂SO₄(0,5M) sans et avec différentes concentrations d'extrait de Buteamonosperma [2]

Concentration de l'inhibiteur (ppm)	E corr (v)	Icorr (A)	β_a (V/Dec)	β_c (V/Dec)	Efficacité ($\eta\%$)
0	-0.465	0.008909	141.663	164.257	0
100	-0.445	0.0003677	55.276	117.79	95.87
200	-0.451	0.0003328	49.298	113.71	96.26
300	-0.453	0.0002230	50.387	115.300	97.49
400	-0.574	0.0001977	50.95	111.64	97.78
500	-0.464	0.0001836	49.43	117.43	97.94

D'après les résultats des études effectuée par l'utilisation des deux inhibiteurs ci-avant [1] [2], on peut dire que les 2 extraits « Saraca Ashoka » et «Buteamonosperma» agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ (0,5M) à très faible concentration, et que l'extrait de Buteamonosperma représente une meilleure efficacité pour l'inhibition de l'acier doux dans une solution de (0.5M) H₂SO₄avec une valeur de 97.94% par rapport à l'extrait de Saraca Ashoka qui a atteint une valeur de 95,48%.

IV.3. La plante d'ortie : [3]

Une étude sur l'exploitation d'un extrait de l'ortie comme inhibiteur de corrosion de l'acier a été effectuée par bouabdelli [3]. L'ortie ou l'*UrticaDioica*L est une plante vivace qui peut mesurer jusqu'à 1,50 m de haut. Les feuilles sont opposées, pointues avec des dentures triangulaires sur les bords. Les fleurs apparaissent dès le mois de juin jusqu'à octobre. Elles sont de couleur verte et très petite. Les résultats d'inhibition de la corrosion illustré sur le tableau VI.3 révèlent que :

- L'efficacité inhibitrice (η) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 89,84 % pour 4 g. L⁻¹ en inhibiteur.

• Les valeurs des pentes de Tafel cathodique (b_c) varient légèrement par rapport au témoin (H_2SO_4 0,5 M). Ceci indique que ce composé agit seulement par simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier sans modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène.

Tableau IV. 3. Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif H_2SO_4 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'extrait de l'ortie [3]

Concentration (g.L ⁻¹)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (mV _{ESS})	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p (ohm.cm ²)	θ	$\eta(\%)$
0	0,797	- 778,69	266,22	107,29	41,72	-	-
0,4	0,518	- 767,17	259,89	77,73	50,22	0,3501	35,01
0,8	0,346	- 754,31	254,90	66,60	66,35	0,5659	56,59
1,2	0,158	- 752,59	203,07	38,97	89,97	0,8018	80,18
2,0	0,100	- 747,79	188,29	40,50	144,92	0,8745	87,45
4,0	0,081	- 739,73	196,35	34,17	156,23	0,8984	89,84
6,0	0,142	- 747,79	207,87	64,14	155,13	0,8218	82,18

IV. 4. Bupleurum Montanum : [4]

La plante *Bupleurum Montanus* a été l'objet d'une étude effectuée par **farhani kaouakeb** [4] sur la comportement à la corrosion de l'acier A283. Cette plante forme un genre qui comprend près de 100 espèces de plantes herbacées annuelles ou vivaces aux feuilles simples, aux gaines foliaires hypertrophiées et aux fleurs en petites ombelles.

D'après leurs résultats d'inhibition de la corrosion qui sont présentés dans le tableau IV.4 et le tableau IV.5 ; l'extrait de *Bupleurum Montanum* peut former un film protecteur en empêchant le transfert des charges et des ions. D'autre part, L'addition de l'extrait augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge et atteint une valeur maximale de l'ordre de 500.4 ($\Omega.cm_2$) à une concentration de 1000ppm.

Tableau.(IV 4). Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'extrait de Bupleurum Montanum à 10°C [4]

Concentration (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	$-\beta_c$ (mV)	β_a (mV)	Θ	EI%
0	430.9	0.1227	137.3	69.3	-	-
200	452.7	0.0640	132.9	68	0.4784	47.84
600	460.6	0.0378	126	54.2	0.6919	69.19
1000	497.1	0.0141	145.6	119.5	0.8850	88.50

Tableau. (IV.5) Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'extrait de Bupleurum Montanum[4]

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
0	74.03	339.6	–
200	91.01	311.2	18.65
600	133.4	267.2	44.50
1000	500.4	200.9	85.20

Reference bibliographique

- [1] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, A. Kuma, « Use of Saraca Ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ .Journal of molecular liquids ;258.
- [2] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, « Use of Buteamonosperma Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ », 2017, Vol : 12
- [3] <http://dspace.univ-tebessa>.
- [4]<http://dspace.univ-bouira.dz:8080/jspui/handle/123456789/9470>

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons essayé d'apporter des éclaircissements sur le problème de la corrosion rencontrée dans divers domaines de la vie courante. C'est un phénomène qui peut prendre plusieurs formes dont tout dépend d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. C'est pourquoi, on doit connaître les conditions dans lesquelles se produisent les phénomènes de corrosion pour utiliser les moyens d'y faire face.

Pour résoudre ce problème, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ils couvrent un large domaine d'utilisation et présentent l'avantage dans la facilité d'utilisation et leurs faibles coûts.

Des études ont été initiées antérieurement des plantes *Saraca Ashoka* *Buteamonosperma* et la ***Buteamonosperma*** qui ont été testés comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans une solution acide H_2SO_4 (0,5M). D'autre part, **l'huile de graine de figue de barbarie et alo vera** ont été testés aussi comme inhibiteur de corrosion de l'acier ordinaire toujours avec une solution d'acide 0.5M H_2SO_4 . Les résultats obtenus ont montré que ces extraits sont dotés d'un pouvoir protecteur intéressant.

Nous espérons que ce modeste travail théorique nous a permis d'acquérir des connaissances intéressantes dans le domaine de la protection des métaux et alliages d'une part et de consolider nos prévisions quant à l'utilité de l'emploi de tel plante luxuriante dans nos régions intérieures d'autre part. Des perspectives se dégagent en vue d'approfondir les essais expérimentaux et ainsi pouvoir valoriser une richesse naturelle locale.

Résumé :

L'utilisation d'inhibiteurs est une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Or, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basée sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement pour la protection des métaux. L'objectif de notre travail a pour objectif de faire une étude théorique sur quelque inhibiteur vert et voir leurs effets sur la protection des aciers doux et ordinaire.

Mots-clés : Acide, Inhibiteurs verts, Corrosion, Acide sulfurique.

ملخص

يعد استخدام المثبطات أحد أكثر الطرق شيوعًا لحماية المعادن ضد التآكل. ومع ذلك ، فإن معظم هذه المثبطات سامة أو متسرطنة وتضر بالبيئة. اهتم العديد من الباحثين بالعثور عليه طرق جديدة لمنع التآكل تعتمد على المستخلصات النباتية أكثر صديقة للبيئة لحماية المعادن. يهدف عملنا إلى إجراء دراسة نظرية على بعض الموانع الخضراء ومعرفة تأثيرها على حماية الفولاذ الخفيف والعادي.

الكلمات المفتاحية : حامض ، مثبطات خضراء ، تآكل ، حامض الكبريتيك.

Abstract :

The use of inhibitors is one of the most common methods to protect metals against corrosion. However most of these inhibitors are toxic or carcinogenic and harmful to the environment. Several researchers have been interested in finding novel corrosion inhibition pathways based on plant extracts more environmentally friendly for the protection of metals.

The objective of our work aims to make a theoretical study on some green inhibitor and see their effects on the protection of mild and ordinary steels.

Keywords: acid green inhibitors corrosion sulfuric acid