

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj



Faculté des sciences et des technologies

Domaine des sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de master

Thème

Étude de l'efficacité d'un adsorbant naturel sur la corrosion

Présenté par :
BEHLOUL Houria

Encadré par :
Pr. BOUZID Abderrezak
DR. BELAKHDAR Amina

Promotion : Septembre 2019/2020

Jury de soutenance :

Président : Ferkous Hanna, MCB, Université de Skikda.

Encadreur : Bouzid Abderrezak, Professeur, Université de Bordj Bou Arréridj.

Co-Encadreur : Belakhdar Amina, Doctorante, Université Bordj Bou Arréridj.

Examineur 1 : Chikouche Imane, MCA, Université Bordj Bou Arréridj.

2019-2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وما أوتيتم من العلم الا قليلا

صَدَقَ اللهُ الْعَظِيمُ

Remerciement

Je tiens à remercier *ALLAH* le tout puissant, qui ma donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude, et qui ma donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à exprimer d'abord les grands remerciements et mes profondes reconnaissances à mon encadreur *Pr. Bouzid Abderrezak* de m'avoir encadrée, orientée, aidée et conseillée durant toute la période du travail.

Je remercie également mon co-encadreure *Dr. Belakhdar Amina* pour le suivi continuél tout le long de la réalisation de ce mémoire, pour tout le savoir qu'elle a pu me transmettre, et elle n'a pas cessé de me donner ses conseils et ses remarques.

J'aimerais aussi gratifier et remercier *Dr. Ferkous Hanna*, qui a eu l'amabilité de répondre à mes questions et de m'avoir conseillé et aidé pour la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements aux membres de jurys pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, un remerciement très chaleureux à mes amis en particulier, ceux de ma promotion.

Merci à tous et toutes.

Dédicace

Au nom de dieu clément et miséricordieux

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne pour leur soutien, patience, et soucis durant mon étude

A la personne qui m'a appris que le courage et la volonté sont les deux armes de la vie et qui est toujours disponible et prêt à nous aider je lui confirme mon attachement et mon profond respect « mon père »

A celle qui est toujours devant moi pour ma peine et ma joie et qui m'a encouragé durant tous mes études, qu'elle trouve ici mon amour et mon affection « ma mère »

A mes frères : Laid, Abdelkader, Hamza, Khalil

A ma sœur : Djamila

Pour leurs conseils et leurs encouragements

Et a tout ma famille

A mes amies : Douaa, Fatima

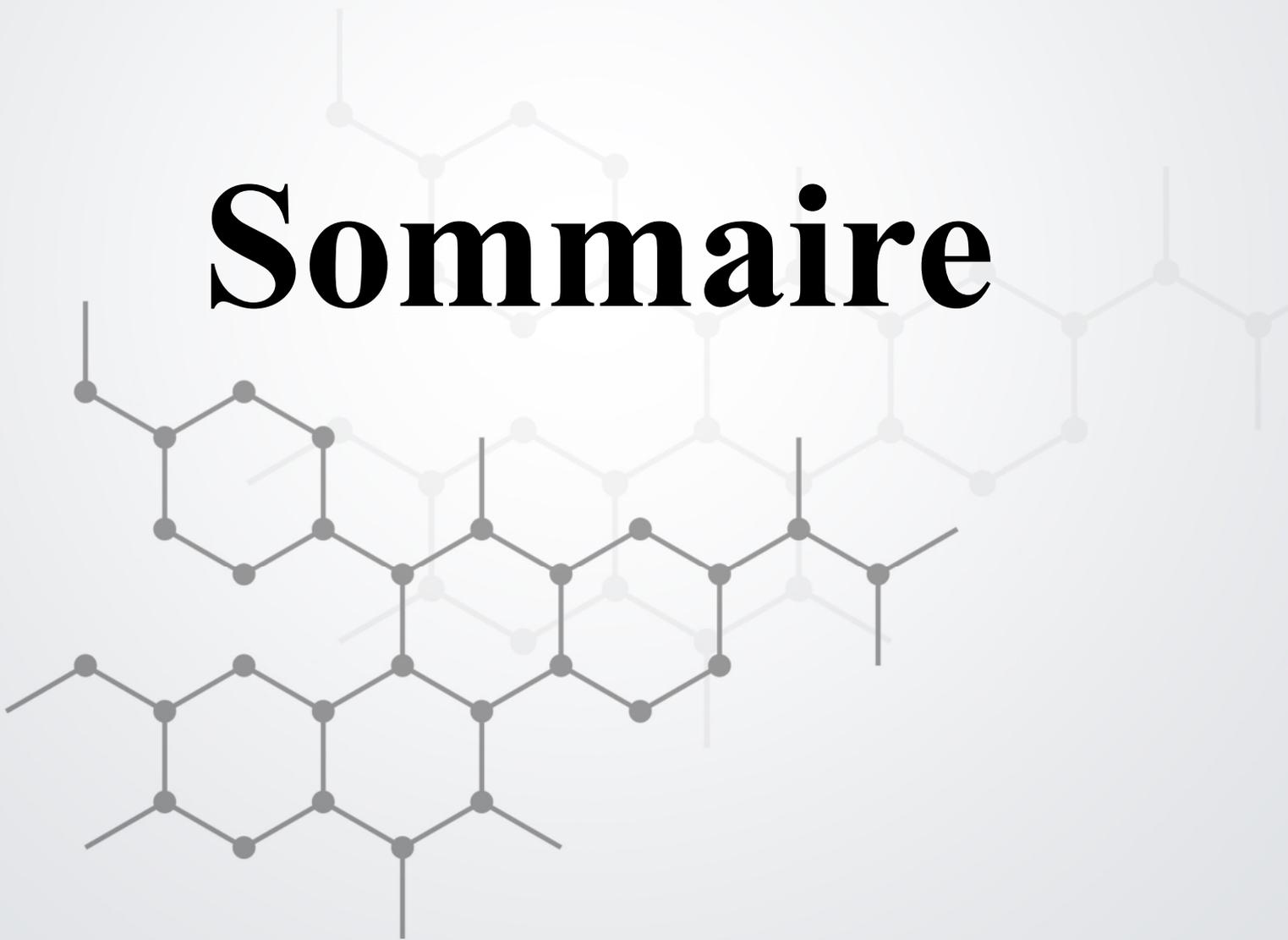
En souvenir de notre sincère et profonde amitié veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect et mon affection la plus sincère

Une spéciale dédicace à la personne qui m'a énormément aidé et qui était toujours là pour me soutenir pour qui je porte beaucoup du respect ma copine Belaid Zina

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici la traduction de ma gratitude et ma reconnaissance.

Behloul Houria

Sommaire



Sommaire	Page
<i>LISTE DES FIGURES</i>	
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	
<i>NOTATIONS</i>	
<i>INTRODUCTION GENERAL</i>	<i>1</i>
<i>CHAPITRE I : Etude bibliographique sur la corrosion</i>	
I.1. Introduction	4
I.2. Définition	4
I.3. Classification de la corrosion	4
I.4. Types de corrosion	5
➤ I.4.1. La corrosion chimique	5
➤ I.4.2. La corrosion électrochimique	5
➤ I.4.3. Différences entre la corrosion chimique et la corrosion électrochimique	5
➤ I.4.4. La Biocorrosion	6
I.V. Morphologie de corrosion	7
I.5.1. La corrosion uniforme (généralisée)	7
I.5.2. La corrosion localisée	8
➤ I.5.2.1. La corrosion galvanique	9
➤ I.5.2.2. La corrosion par piqûres	10
➤ I.5.2.3. La corrosion sélective	11
➤ I.5.2.4. La corrosion érosion	11
➤ I.5.2.4. La corrosion sous contrainte	12
I.6. Facteurs de corrosion	13
I.7. Aspect thermodynamique de la corrosion	13
➤ I.7.1. L'Equation de Nernst	13

➤ I.7.2. Diagramme de Pourbaix	15
I.8. Aspect électrochimique de la corrosion	17
➤ I.8.1. Equation de BUTLER-VOLMER	17
Références	21
<i>CHAPITRE II : Prévention contre la corrosion par inhibiteur</i>	
II.1. Introduction	23
II.2. Définition	23
➤ II.2.1. Inhibiteur de corrosion vert	24
II.3. Propriétés d'inhibiteur	24
II.4. Utilisations des inhibiteurs	24
II.5. Clases des inhibiteurs	25
➤ II.5.1. Inhibiteurs organiques	26
➤ II.5.2. Inhibiteurs minéraux	27
II.5.3. Classification par mécanismes d'action électrochimique	27
➤ II.5.3.1. Les inhibiteurs anodiques	27
➤ II.5.3.2. Les inhibiteurs cathodiques	28
➤ II.5.3.3. Inhibiteurs mixtes	29
II.5.4. Classification par mécanisme d'interface	29
➤ II.5.4.1. Inhibition par adsorption	29
➤ II.5.4.2 Inhibition par passivation	30
➤ II.5.4.3. Inhibition par précipitation	30
II.6. Les applications des extraits des plantes sur différents métaux	30
➤ II.6.1. Les applications sur l'acier doux	30

➤ II.6.2. Les applications sur l'aluminium	32
➤ II.6.3. Les applications sur le cuivre	34
➤ II.6.4. Les applications sur l'acier inoxydable	35
II.7. Pouvoir inhibitrice	36
II.8. Conclusion	36
Références	38
<i>CHAPITRE III : Méthodes d'analyse de corrosion</i>	
III.1. Introduction	41
III.2. Méthode gravimétrique	41
III.3. Méthodes électrochimiques	42
III.3.1. Méthodes stationnaires	42
III.3.1.1. Méthode à potentiel libre (d'abandon), courbe E=f(t)	42
III.3.1.2. Les courbes de polarisation	43
➤ III.3.1.2.1. Introduction	43
➤ III.3.1.2.2. Principe	44
III.3.1.3. Les droites de Tafel	45
III.4. Méthode d'analyse	46
III.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	46
➤ III.4.1.1. Images en électrons secondaires	47
➤ III.4.1.2. Image en électrons rétrodiffusés	48
➤ III.4.1.3. Microanalyse élémentaire par spectrométrie des rayons X	48
III.4.2. Microscopie à force atomique (AFM)	48
III.5. Isothermes d'adsorption	49
➤ III.5.1. Isotherme de Langmuir	49

Références	51
<i>Chapitre IV : les inhibiteurs de corrosion à base de plante</i>	
IV.1. Introduction	53
IV.2. Etude de l'effet de l'extrait de l'inhibiteur de Saraca Ashoka sur la corrosion de l'acier doux dans (0.5M) H₂SO₄	53
IV.2.1. Résultats et discussion	54
➤ IV.2.1.1. Caractérisation de FT-IR	54
➤ IV.2.1.2. Mesures de perte de poids	55
IV.2.1.3. Méthodes électrochimiques	57
➤ IV.2.1.3.1. Le potentiel à l'abandon	57
➤ IV.2.1.3.2. Mesures de la polarisation	57
IV.2.1.4. Analyse de surface	60
➤ IV.2.1.4.1. Microscope électronique à balayage	60
➤ IV.2.1.4.2. Microscope à force atomique	61
IV.3. Etude de l'effet de l'extrait de l'inhibiteur de Butea monosperma sur la corrosion de l'acier doux dans (0.5M) H₂SO₄	62
IV.3.1. Résultats et discussion	63
➤ IV.3.1.1. Caractérisation de IR	63
➤ IV.3.1.2. Mesures de perte de poids	64
IV.3.1.3. Mesures électrochimiques	65
➤ IV.3.1.3.1. Mesures de la polarisation	65
IV.3.1.4. Analyse de surface	66
➤ IV.3.1.4.1. Microscope électronique à balayage	67
➤ IV.3.1.4.2. Microscope à force atomique	68

Sommaire

IV.4. Conclusion	69
Références	70
Conclusion générale	70

Liste des figures



Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	La corrosion par l'interface environnement/matériau	4
I.2	Le phénomène de la biocorrosion aqueuse	7
I.3	La corrosion uniforme d'un pont en acier	8
I.4	Types de corrosion (a) corrosion localisée et (b) corrosion uniforme	8
I.5	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	10
I.6	La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif	10
I.7	Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).	11
I.8	Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion	12
I.9	La corrosion sous contrainte	12
I.10	Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) pour le système Fe-H ₂ O	16
I.11	Diagrammes simplifiés de potentiel-pH pour le fer à 25 °C montrant les zones d'immunité, de passivité et de corrosion	17
I.12	: L'allure de la courbe de polarisation obtenue pour un mélange de Ox et Red	19
II.1	Classification des inhibiteurs	25
II.2	Mécanisme d'action de l'inhibiteur organique par adsorption	26
II.3	Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques et leurs mécanismes d'action	28
II.4	Illustration de l'effet des inhibiteurs cathodiques et leurs mécanismes d'action	29
II.5	Effet de l'ajout de l'inhibiteur mixte	29
III.1	Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$	43
III.2	Courbe intensité-potentielle : $I=f(E)$	44

Liste des figures

III.3	Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)	46
III.4	Schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage	47
III.5	Origine de contraste topographique	47
III.6	La force exercée entre l'atome au bout de la pointe et l'échantillon (AFM)	48
IV.1	(a) Image de la plante Saraca ashoka. (b) La structure chimique de l'Epicatechin.	53
IV.2	Spectre FTIR de l'extrait de Saraca Ashoka.	54
IV.3	Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extrait d'Ashoka de Saraca sur acier doux dans (0,5M) H ₂ SO ₄ à 298,15 K°.	56
IV.4	Potentiel d'abandon en fonction pour l'acier doux dans (0,5M) H ₂ SO ₄ (par rapport à la SCE) en l'absence et en présence d'extrait de Saraca Ashoka.	57
IV.5	Courbes de polarisation Tafel pour l'acier doux dans du H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec différentes concentrations d'extrait de Saraca Ashoka.	58
IV.6	Images MEB d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) de H ₂ SO ₄ sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) de H ₂ SO ₄ en présence d'extrait de Saraca Ashoka.	60
IV.7	Images AFM d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) H ₂ SO ₄ sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) H ₂ SO ₄ en présence de l'extrait de Saraca Ashoka [c].	61
IV.8	(a) Image de la plante. (b) Constituant chimique du Buteamonosperma.	62
IV.9	Spectres IR de l'extrait de Butea monosperma.	63

Liste des figures

IV.10	Courbes de polarisation Tafel pour l'acier doux dans (0,5M) H ₂ SO ₄ avec différentes concentrations d'extrait de Butea monosperma.	65
IV.11	Images MEB d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) H ₂ SO ₄ sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) H ₂ SO ₄ saturé avec l'inhibiteur Butea monosperma	67
IV.12	Images AFM d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) H ₂ SO ₄ sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) H ₂ SO ₄ saturé avec l'inhibiteur de Butea monosperma [c].	68

Liste des tableaux



Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Les différences générales entre la corrosion chimique et la corrosion électrochimique	6
I.2	Les types de corrosion localisée	9
I.3	Les principaux facteurs de la corrosion	13
IV.1	Les données de la perte de poids pour l'acier doux dans (0,5M) H ₂ SO ₄ sans et avec différentes concentrations d'extrait de Saraca Ashoka à 25 C°.	55
IV.2	Paramètres de polarisation pour l'acier doux dans du H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec différentes concentrations de l'extrait d'ashoka de Saraca.	59
IV.3	Paramètres de corrosion pour l'acier doux dans du H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec diverses concentrations de Butea monosperma.	64
IV.4	Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans du H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec différentes concentrations d'extrait.	66

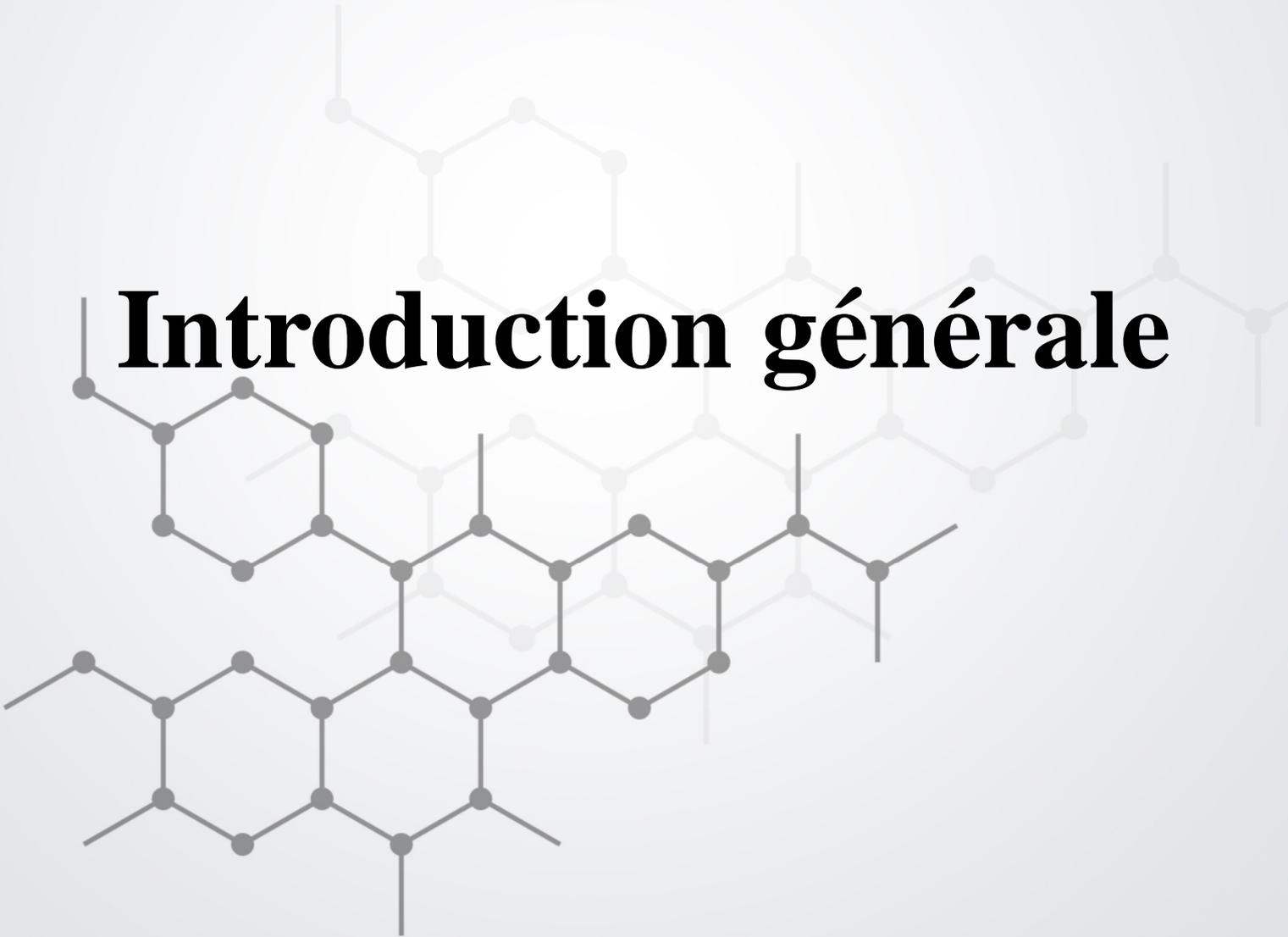
Liste des notations



Notations

- CSC** : Corrosion sous contrainte.
- FEM** : Force électromotrice.
- ΔG** : Energie libre.
- IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- E** : Potentiel.
- I** : Densité de courant.
- SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.
- MEB** : Microscope électronique à balayage.
- DRX** : Diffraction des rayons X.
- FT-IR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- η** : Surtension.
- I_{corr}** : Taux de corrosion du métal sans inhibiteur.
- $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$** : Taux de corrosion du métal avec inhibiteur.
- AFM** : Microscopie à force atomique.
- EI** : Efficacité d'inhibition.
- Ba** : Pente de Tafel anodique.
- Bc** : Pente de Tafel cathodique.
- E_{corr}** : Potentiel de corrosion.
- EDX** : Energie Dispersive X-ray.
- Θ** : Taux de recouvrement.
- OCP** : Open circuit potential.

Introduction générale



Le phénomène de la corrosion est aussi vieux que l'histoire des métaux, il a été considéré comme étant une menace qui les détruits. Donc la corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de Delarive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion.

La corrosion est un phénomène spontané qui progresse lentement. Elle entraîne d'importantes pertes de matériaux, d'énergie, d'argent, de produits, de production et d'accidents graves. Elle nécessite une maintenance accrue. En outre, la corrosion peut également contribuer à la pollution de l'environnement.

L'une des méthodes de lutte contre la corrosion est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion qui réduisent son taux au niveau souhaité avec un impact environnemental minimal. Le domaine des inhibiteurs de corrosion subit des changements spectaculaires du point de vue de la compatibilité environnementale. Les agences environnementales de divers pays ont imposé des règles et des réglementations strictes pour l'utilisation et le rejet des inhibiteurs de corrosion.

Historiquement, les inhibiteurs ont été très bien acceptés dans les industries en raison de leurs excellentes propriétés anticorrosives. Cependant, beaucoup d'entre eux sont toxiques et peuvent causer d'une part des dommages réversibles (temporaires) ou irréversibles (permanents) sur les organes du corps humain, ils peuvent aussi perturber un processus biochimique ou un système enzymatique du corps, et d'autre part ils endommagent l'environnement.

En observant la nature, on peut trouver beaucoup de ressources (substances) avec une grande variété de structures chimiques. Alors, pourquoi se précipiter pour synthétiser des produits chimiques nocifs alors que la nature qui nous entoure regorge de plus sûrs ? Les plantes peuvent nous fournir les produits chimiques nécessaires pour inhiber le processus de corrosion. La plupart des substances présentes dans la nature sont sans danger et peuvent être extraites par des procédés simples et peu coûteux. La communauté scientifique a réalisé de nombreuses recherches qui ont testé différents extraits pour des applications d'inhibition de la corrosion. Les exemples sont nombreux, tels que le henné, l'olive, la vanilline, le miel naturel, le khella, l'oignon, ficus, l'opuntia, de nombreuses huiles extraites de différentes plantes, et bien d'autres encore. Un grand nombre de ces substances naturelles ont prouvé leur capacité à

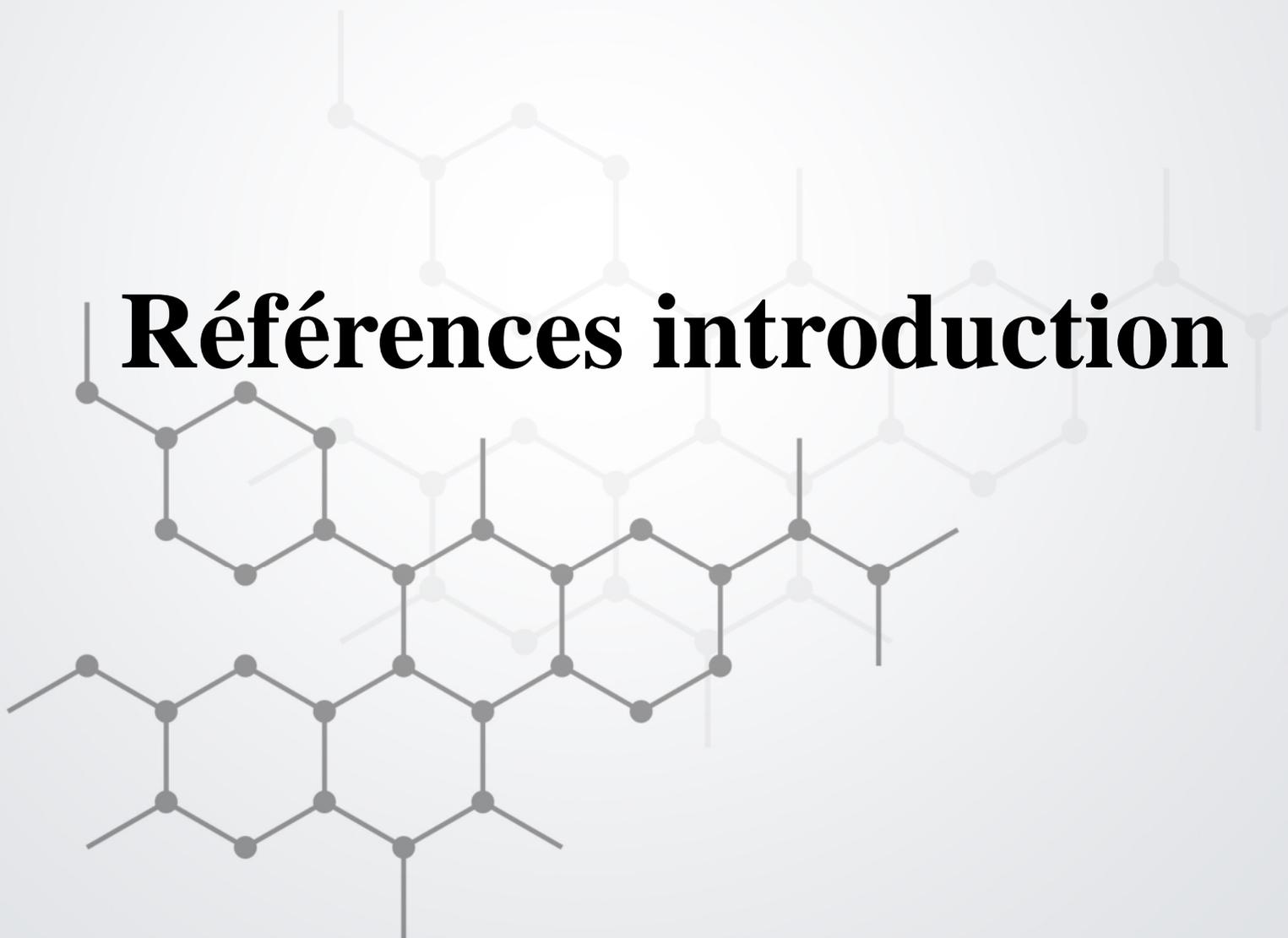
agir comme inhibiteurs de la corrosion de différents métaux et alliages dans différents milieux agressifs. Ils sont donc plus efficaces, plus économique et plus sûrs pour l'environnement et pour la santé humaine.

Ce mémoire vise, l'étude de l'efficacité d'un adsorbant naturel sur la corrosion par les techniques électrochimiques stationnaire et non stationnaires : la gravimétrie, la polarisation, l'impédance électrochimique.

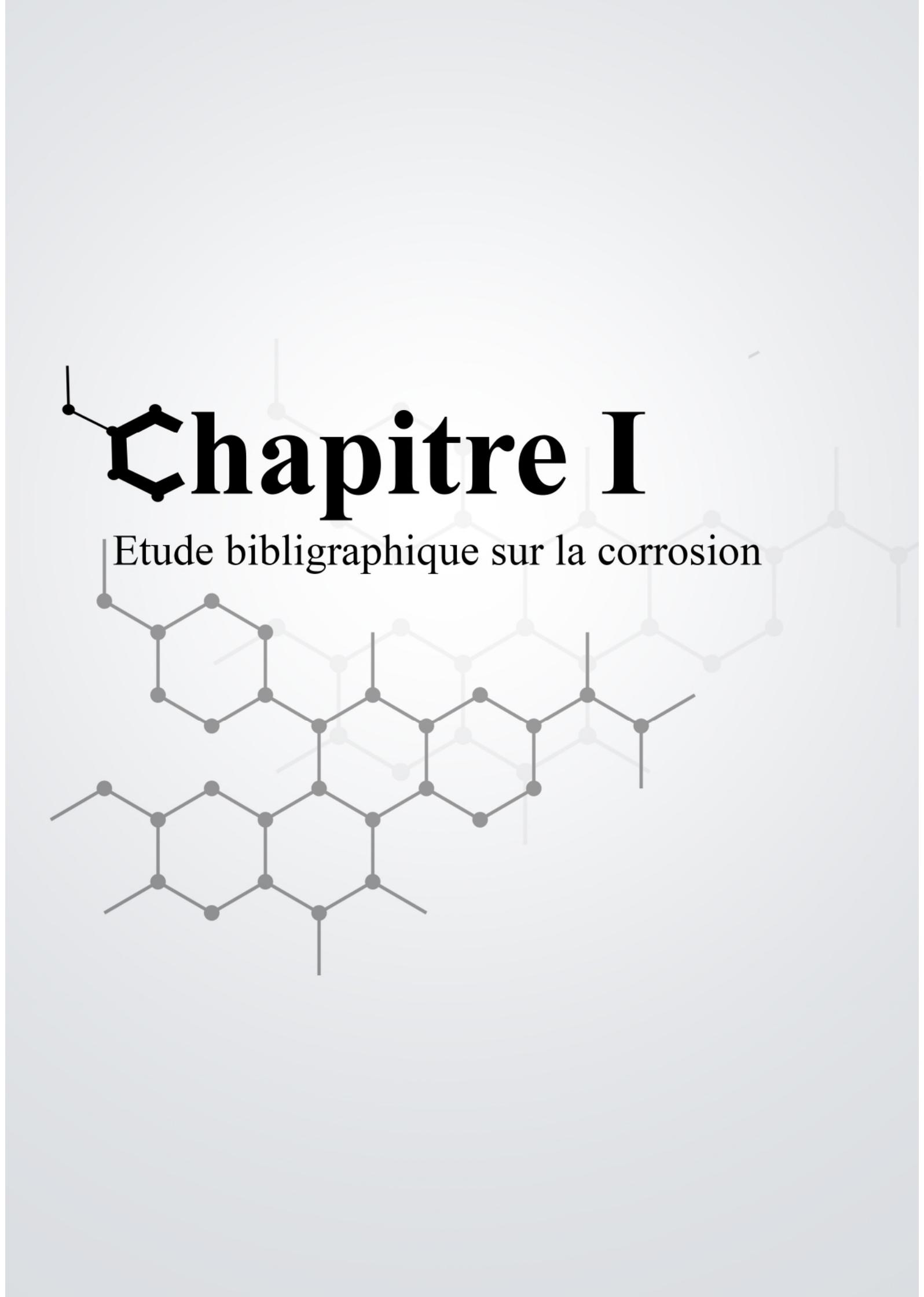
Ce mémoire est structuré comme suit :

- Chapitre I : consacré à une étude bibliographique sur les notions fondamentales de la corrosion.
- Chapitre II : traite des rappels théoriques sur les inhibiteurs de corrosion, leurs propriétés, leurs types etc....
- Chapitre III : aborde les différentes techniques d'analyse pour l'étude de corrosion.
- Chapitre IV : contient des études de l'efficacité de deux inhibiteurs à base de plantes sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de l'acide sulfurique.
- Conclusion générale.

Références introduction



- [1] Z. Ahmed, « Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control », Première édition, Elsevier, 2006.
- [2] G.S. Frankel, H. S. Isaacs, J.R. Scully, J.D. Sinclair, « Corrosion Science a Retrospective and current status in Honor of Robert P. Frankenthal », The Electrochemical Society, 2002.
- [3] Evert. D.D. Durning, « Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Historie », troisième édition, Elsevier, 2018.
- [4] V. S. Sastri, « Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice », Willey, 2011.
- [5] S.K. Sharma, « Green Corrosion Chemistry and Engineering », Wiley-VCH, Première édition, 2012.



Chapitre I

Etude bibliographique sur la corrosion

I.1. Introduction :

La corrosion c'est l'un des phénomènes les plus étudiés car elle a un effet néfaste sur les métaux. Il existe plusieurs manuels qui permettent de mieux comprendre ce phénomène. Dans le chapitre suivant nous allons faire une analyse bibliographique sur la corrosion ainsi ses aspects thermodynamique et électrochimique. [1]

I.2. Définition :

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer [2], c'est un phénomène de surface qui désigne la détérioration globale, partielle, superficielle ou structurelle d'un matériau ou d'un métal résultant de l'exposition et de l'interaction avec son environnement. [3]

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible qui provoque la destruction non voulue du matériau aussi bien que la réduction de ces propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. [2]

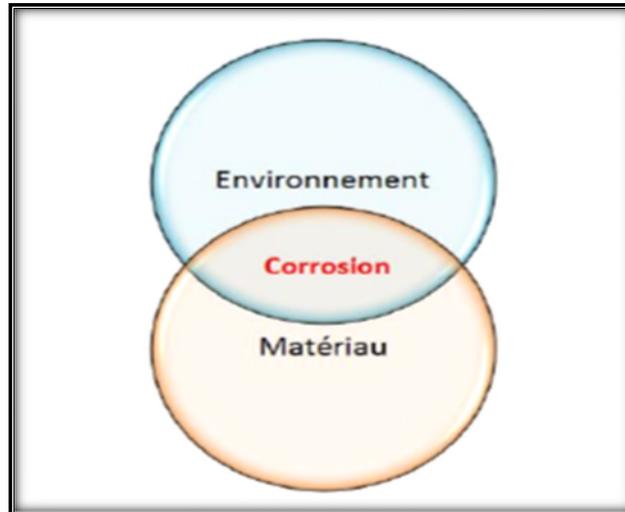


Figure (I.1) : La corrosion par l'interface environnement/matériau.

I.3. Classification de la corrosion :

Le concept de la corrosion des matériaux métalliques peut être divisée en deux groupes principaux :

1. La corrosion humide : elle est due à la présence de vapeur d'eau et de l'humidité, elle est considérée comme une corrosion aqueuse, et incluse dans la catégorie de la corrosion électrochimique.

2. La corrosion sèche : elle est due à l'oxydation des métaux par la présence de gaz chimiques dans l'environnement en l'absence de vapeur d'eau et d'humidité. [4]

I.4. Types de corrosion :

I.4.1. La corrosion chimique : [5-6]

Il s'agit d'une réaction entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Les processus d'oxydoréduction s'effectuent dans le domaine atomique en une seule étape en absence de l'électrolyte sans intervention de passage de courant électrique. La réaction qui se produit est de la forme suivante :



I.4.2. La corrosion électrochimique : [5-7-4]

Elle se produit généralement dans un environnement humide par l'existence d'une hétérogénéité entre la phase solide et la phase liquide l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile ou un courant électrique circule entre l'anode et la cathode, au cours desquelles non seulement des éléments peuvent être ajoutés ou retirés à une espèce chimique, mais aussi au moins une espèce subit un changement du nombre d'électrons de valence.

Au cours de la corrosion électrochimique d'un métal M de valence n qui se corrode deux réactions simultanées ont lieu :

- Une réaction anodique d'oxydation :



- Une réaction cathodique de réduction :



I.4.3. Différences entre la corrosion chimique et la corrosion électrochimique :

Les différences entre la corrosion chimique et la corrosion électrochimique sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau (I.1) : les différences générales entre la corrosion chimique et la corrosion électrochimique. [4]

La corrosion chimique	La corrosion électrochimique
Elle se produit à l'état sec	Elle se produit dans des conditions humides en présence de l'humidité ou l'électrolyte
Implique l'attaque chimique directe par l'environnement	Implique la mise en place d'un grand nombre de minuscules cellules galvaniques
Suit le mécanisme d'adsorption	Suit le mécanisme des réactions électrochimiques
Même les surfaces métalliques homogènes se corroderont	Seules les surfaces métalliques hétérogènes ou homogènes à contact bimétallique se corroderont
Les produits de corrosion s'accumulent dans le même endroit où la corrosion se produit	Dans les produits électrochimiques, la corrosion se produit à l'anode et se rassemblent à la cathode
C'est une corrosion uniforme	La corrosion par piqûres est la plus fréquente, surtout lorsque la zone anodique est petite
C'est un processus lent et uniforme	C'est un processus rapide et non uniforme.

I.4.4. La Biocorrosion :

La bio corrosion, appelée encore corrosion bactérienne est une corrosion associée à l'action des bactéries, ce phénomène ne peut pas exister sans microorganismes, en revanche, la présence de microorganismes ne conduit pas nécessairement à des phénomènes de biodétérioration. Les microorganismes ne créant pas la corrosion, mais peuvent créer des conditions défavorables à la tenue du matériau métallique.

Même sous l'effet des bactéries, la réaction de dissolution du métal ne change pas et reste de nature électrochimique. la réaction partielle anodique est une oxydation :



Et la réaction partielle cathodique correspondant à la réduction d'une espèce chimique présente à l'interface métal/solution.

La corrosion bactérienne intervenant fréquemment dans un milieu aqueux plus ou moins acidifié et plus ou moins aéré.

Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm. [8,9]

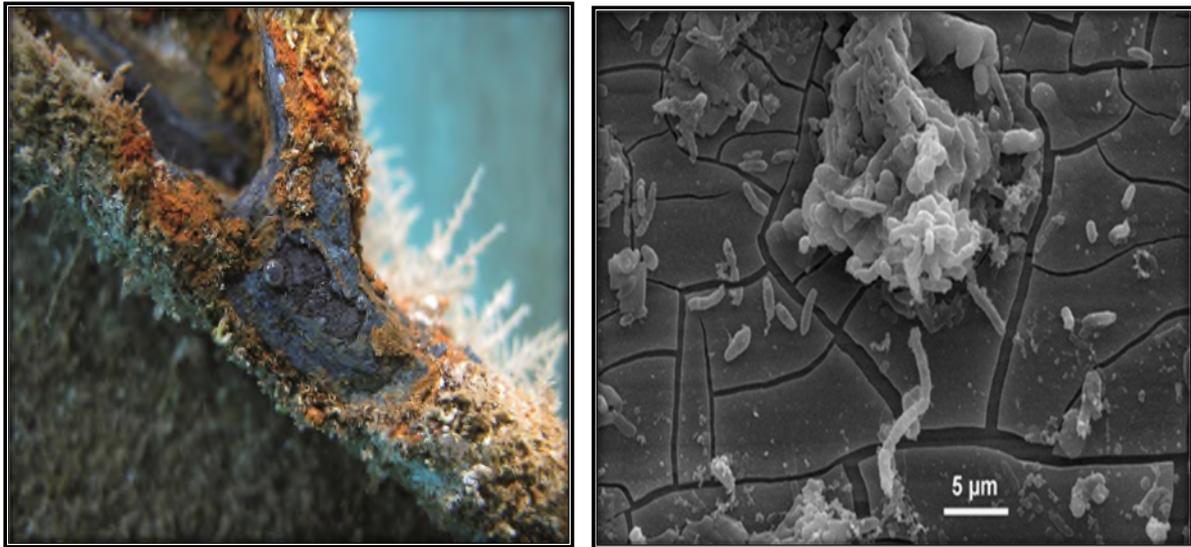


Figure (I.2) : Le phénomène de la biocorrosion aqueuse.

I.5. Morphologie de corrosion :

Les types de corrosion les plus courants seront examinés dans deux grandes catégories :

- La corrosion uniforme (généralisée),
- La corrosion non uniforme (localisée).

I.5.1. La corrosion uniforme (généralisée) :

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau. 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. [10]

C'est la forme de corrosion la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci, elle est

responsable de la plupart des pertes matérielles, souvent en laissant derrière elle un tartre ou un dépôt. [4,8]



Figure (I.3) : La corrosion uniforme d'un pont en acier.

I.5.2. La corrosion localisée :

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion générale. [11]

Il existe de nombreux types de corrosion localisée, qui dépendent principalement du type de métal et des caractéristiques de l'environnement corrosif. [4]

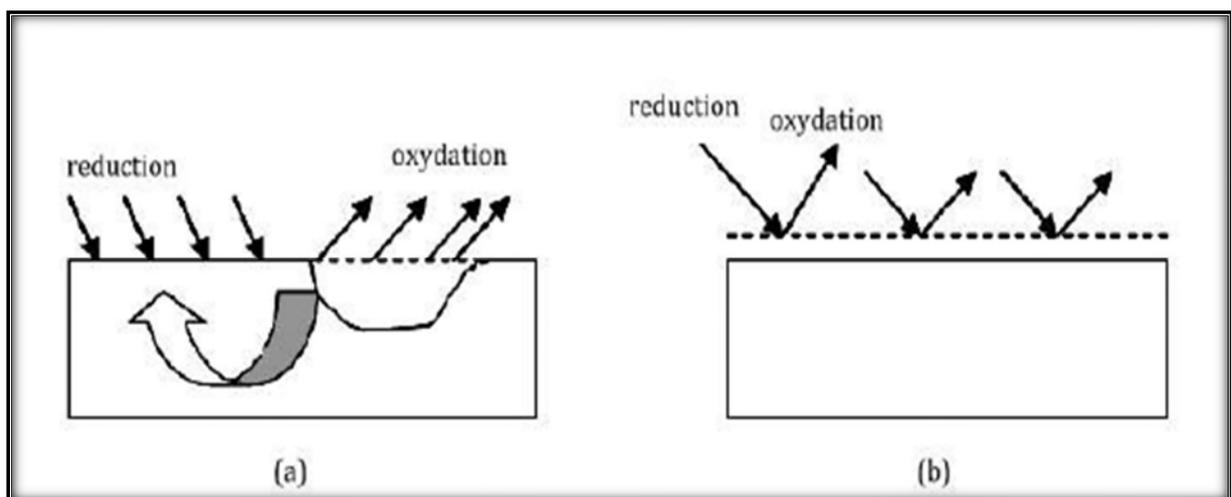


Figure (I.4) : Types de corrosion (a) corrosion localisée et (b) corrosion uniforme.

On distingue plusieurs formes de corrosion localisée, schématisées de la manière suivante :

Tableau (I.2) : les types de corrosion localisée [12].

La corrosion localisée	
Microscopique	Macroscopique
Corrosion galvanique Corrosion par piqure Corrosion par crevasse Corrosion érosion Corrosion filiforme	Corrosion fatigue Corrosion sélective Corrosion sous contrainte

Certains types de ces corrosions sont décrits ci-dessous :

I.5.2.1. La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique est un type de corrosion courant qui se produit lorsque deux métaux ou alliages de compositions différentes sont couplés électriquement et exposés à un électrolyte. En d'autres termes, la corrosion galvanique se produit lorsqu'un contact métallique est établi entre un métal plus noble et un moins noble par un électrolyte approprié établissant un circuit.

Le couplage électrique se produit lorsque deux métaux sont immergés dans une solution conductrice de l'électricité, ce qui entraîne un flux d'électrons dû à la formation d'une différence potentielle. Le métal moins noble ou plus réactif dans l'environnement particulier qui a un potentiel d'électrode plus négatif devient l'anode, et se met donc en solution (il se corrode). [4]

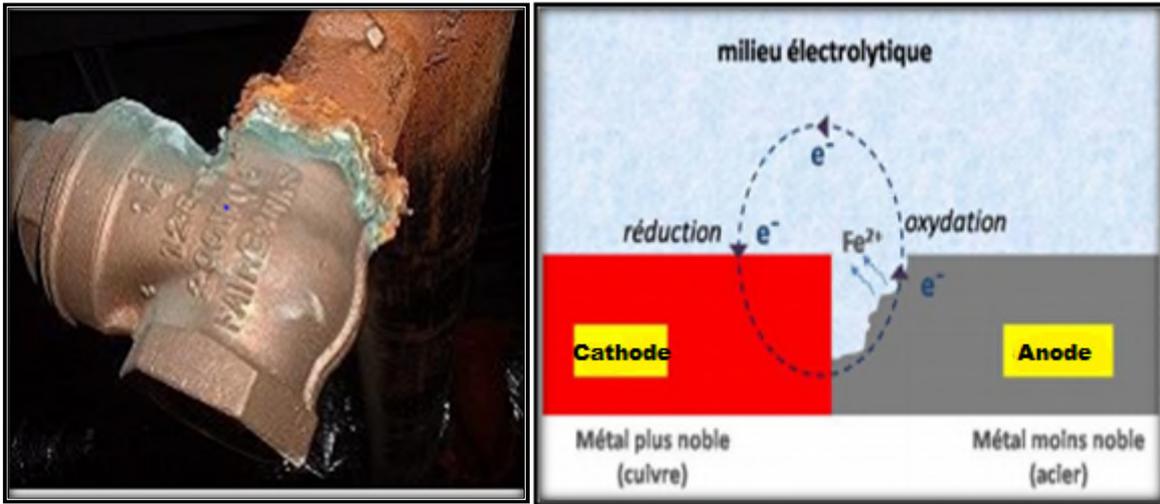


Figure (I.5) : Corrosion galvanique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

I.5.2.2. La corrosion par piqûres :

Cette forme de corrosion est extrêmement localisée et se manifeste par des trous sur une surface métallique. La formation initiale de piqûres est difficile à détecter en raison de la petite taille, mais il faut un temps prolongé pour la détection visuelle. La corrosion par piqûres peut être due à la rupture d'un film protecteur (film d'oxyde passif ou revêtement organique) [11]. Cette forme de corrosion peut être trouvée sur l'aluminium et l'acier, et c'est le plus problématique dans des conditions de pH presque neutre avec des anions corrosifs, tels que le Cl^- ou SO_4^{2-} présent dans l'environnement. [4]

Selon le schéma de la Figure (I.6), on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation. [8]

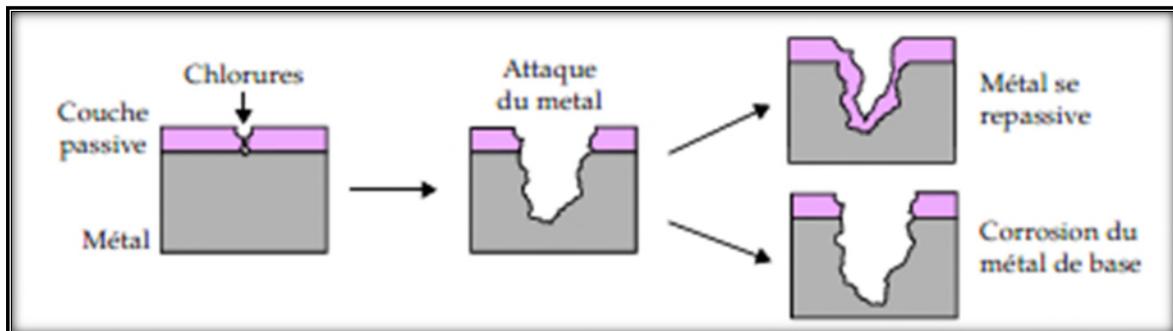


Figure (I.6) : La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif.

I.5.2.3. La corrosion sélective :

La corrosion sélective se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si l'alliage est homogène, ou de l'une de ses phases si l'alliage est polyphasé. [9]

Cette forme de corrosion est observée dans les alliages dont un élément est nettement moins noble que le ou les autres. Le mécanisme de corrosion implique que l'élément le moins noble est retiré du matériau. Il en résulte un matériau poreux dont la résistance et la ductilité sont très faibles. Les régions qui sont corrodées de manière sélective sont parfois recouvertes de produits de corrosion ou d'autres dépôts, et comme l'élément conserve exactement sa forme d'origine, les attaques peuvent être difficiles à découvrir. Une détérioration grave du matériau peut donc se produire sans avertissement. [13]

L'exemple le plus courant de corrosion sélective est la dézincification (dissolution sélective du zinc) du laiton (alliage cuivre-zinc), dans laquelle le zinc est éliminé de l'alliage et le cuivre reste. [5]

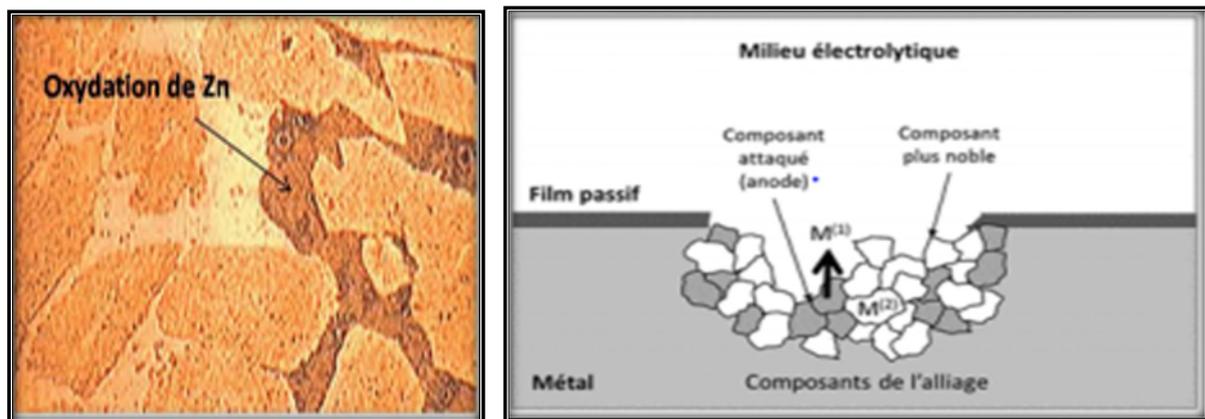


Figure (I.7) : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

I.5.2.4. La corrosion érosion :

Cette corrosion résulte du mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure interviennent. On assiste à l'apparition de sillons, de surfaces ondulées, de trous... avec un aspect directionnel caractérisé.

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux « mous » (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables) ; les phénomènes de turbulence peuvent en effet détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées de matériaux par ailleurs très résistants en conditions statiques. [9]

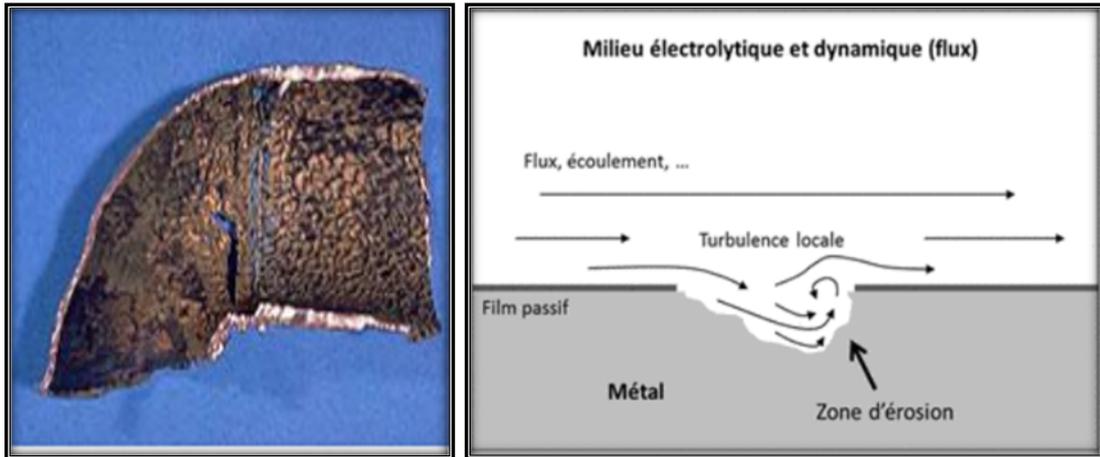


Figure (I.8) : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

I.5.2.4. La corrosion sous contrainte :

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. [8]

Ce type d'attaque se produit dans certains milieux, les conditions nécessaires à la corrosion sous contrainte sont les suivantes :

1. Environnement approprié,
2. Effort de traction,
3. Métal sensible,
4. Des valeurs de température et de pH appropriées. [14]

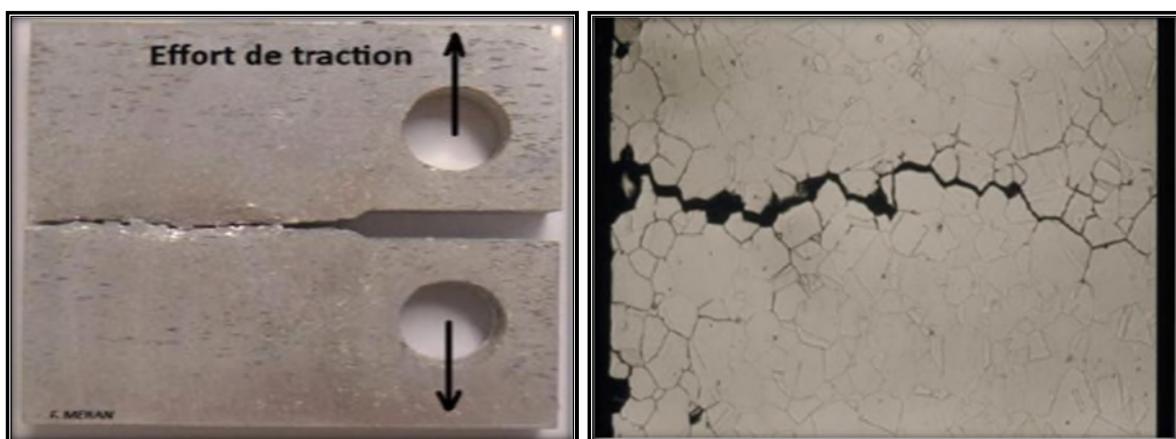


Figure (I.9) : La corrosion sous contrainte.

I.6. Facteurs de corrosion :

Le tableau suivant schématise les principaux facteurs qui interviennent dans les différents phénomènes de corrosion.

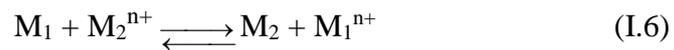
Tableau (I.3) : Les principaux facteurs de la corrosion. [15]

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH -Température -Pression.	-Composition chimique de métal ou de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique.	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs.

I.7. Aspect thermodynamique de la corrosion :

I.7.1. L'Equation de Nernst : [16]

L'équation de Nernst exprime la FEM d'une cellule dans termes d'activités des produits et réactifs dans la réaction cellulaire. Considérons une réaction générale d'une cellule :



M1 et M2 représentent des électrodes métalliques.

Le changement d'énergie libre (ΔG) d'une réaction est donnée par la différence d'énergie molaire libre de produits et de réactifs :

$$\Delta G = \sum ni \Delta G (i) - \sum nj \Delta G (j) \quad (I.7)$$

Par conséquent, le changement d'énergie libre pour la réaction (I.6) peut être exprimé comme suit :

$$\Delta G = (G_{M_2} + G_{M_1^{n+}}) - (G_{M_1} + G_{M_2^{n+}}) \quad (I.8)$$

Si les substances sont dans leur état standard, l'expression ci-dessus devient :

$$\Delta G^\circ = (G^\circ_{M2} + G^\circ_{M1^{n+}}) - (G^\circ_{M1} + G^\circ_{M2^{n+}}) \quad (I.9)$$

Les énergies libres de tout métal, tel que M_1 à son état standard sont exprimés par l'équation suivante :

$$G_{M1} - G^\circ_{M1} = RT \ln a_{M1} \quad (I.10)$$

Où :

- a_{M1} : est l'activité du métal M_1 ,
- R : est la constante universelle des gaz, et est égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- T : est la température absolue en degrés Kelvin, K° , soit $(273,16 + t \text{ C}^\circ)$.

En soustrayant l'équation (I.9) de l'équation (I.8), on obtient :

$$\Delta G - \Delta G^\circ = (G_{M2} - G^\circ_{M2}) + (G_{M1^{n+}} - G^\circ_{M1^{n+}}) - (G_{M1} - G^\circ_{M1}) - (G_{M2^{n+}} - G^\circ_{M2^{n+}}) \quad (I.11)$$

En remplaçant à partir de l'équation (I.10), on obtient :

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln a_{M2} + RT \ln a_{M1^{n+}} - RT \ln a_{M1} - RT \ln a_{M2^{n+}}$$

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{a_{M2} a_{M1^{n+}}}{a_{M1} a_{M2^{n+}}} \right] \quad (I.12)$$

Où :

- a : sont des valeurs d'activité,
- ΔG : est l'énergie libre correspondante de cette réaction,
- ΔG° est le changement d'énergie libre pour la réaction comportant des états standards (activités unitaires).

Comme : $\Delta G = -nFE$, et aussi $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, à partir de ces équations respectivement,

l'équation ci-dessus (I.12) devient :

$$E - E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{M1} a_{M2^{n+}}}{a_{M2} a_{M1^{n+}}} \right] \quad (I.13)$$

D'où :

$$E - E^\circ = -\frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{produits}}}{a_{\text{réactives}}} \right] \quad (\text{I.14})$$

Supposons que :



$$\begin{aligned} E_M &= E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [a_M^{z+} \times z a_e^z] \\ &= E_M^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [a_M^{z+}] \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

Parce que a_M et $a_{e^-} = 1$.

$$E_M = E_M^\circ - \frac{0.059}{2} \log [a_M^{z+}] \quad (\text{I.17})$$

L'équation (I.13) est une forme générale de l'équation de Nernst. Cependant, la convention de l'IUPAC sur les signes exige que le signe moins ci-dessus soit remplacé par un signe plus. L'équation de Nernst est réécrite pour se conformer à la convention de l'IUPAC, comme suit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{produit des activités à l'état oxydé}}{\text{produit des activités à l'état réduit}} \right] \quad (\text{I.18})$$

I.7.2. Diagramme de Pourbaix :

Les diagrammes de potentiel-pH, également appelés diagrammes de Pourbaix, sont des représentations graphiques de la stabilité d'un métal et de ses produits de corrosion en fonction du potentiel et du pH (acidité ou alcalinité) de la solution aqueuse. Le potentiel est indiqué sur l'axe vertical et le pH sur l'axe horizontal. Ces diagrammes sont construits à partir de calculs basés sur l'équation de Nernst et les données de solubilité de divers composés métalliques. Le diagramme potentiel-pH pour un système Fe-H₂O est présenté à la figure (1.10).

Dans le diagramme, les lignes horizontales représentent des réactions de transfert d'électrons pures qui dépendent uniquement du potentiel, mais qui sont indépendantes du pH :

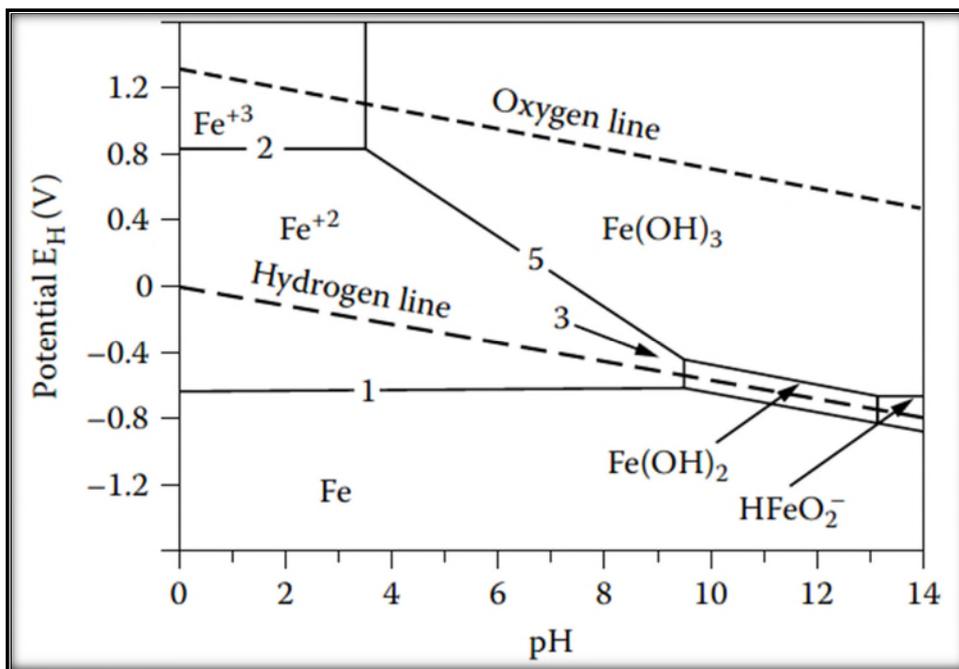
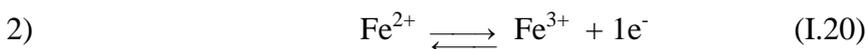
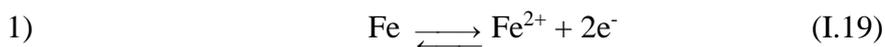
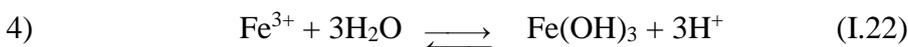


Figure (I.10) : Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) pour le système Fe-H₂O.

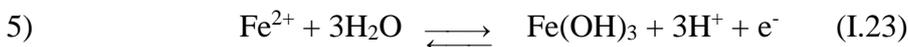
Ces lignes traversent le diagramme jusqu'à ce que le pH soit suffisamment élevé pour faciliter la formation d'hydroxydes, représentés par des lignes verticales, réduisant ainsi la concentration en ions Fe²⁺ et Fe³⁺.

Les lignes verticales de la figure (I.10) correspondent aux réactions :



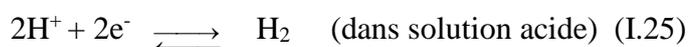
Il n'y a pas de transfert d'électrons et les réactions dépendent uniquement du pH.

Les lignes inclinées de la figure (1.10) représentent les équilibres impliquant à la fois le transfert d'électrons et le pH ; par exemple :

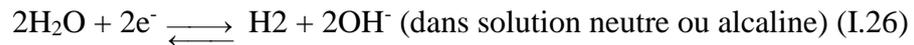


L'hydrogène et l'oxygène sont également indiqués dans le diagramme par les lignes pointillées.

La ligne de l'hydrogène représente les équilibres :



Ou bien :



Le diagramme potentiel-pH montre trois zones bien définies :

1. Zone d'immunité : dans ces conditions de potentiel et de pH, le fer reste sous forme métallique.
2. Zone de corrosion : dans ces conditions de potentiel et de pH, le fer se corrode, formant du Fe^{2+} ou du Fe^{3+} ou du HFeO_2^- .
3. Zone passive : dans ces conditions de potentiel et de pH, des couches protectrices de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se forment sur le fer et il n'y a pas de corrosion supplémentaire du fer.

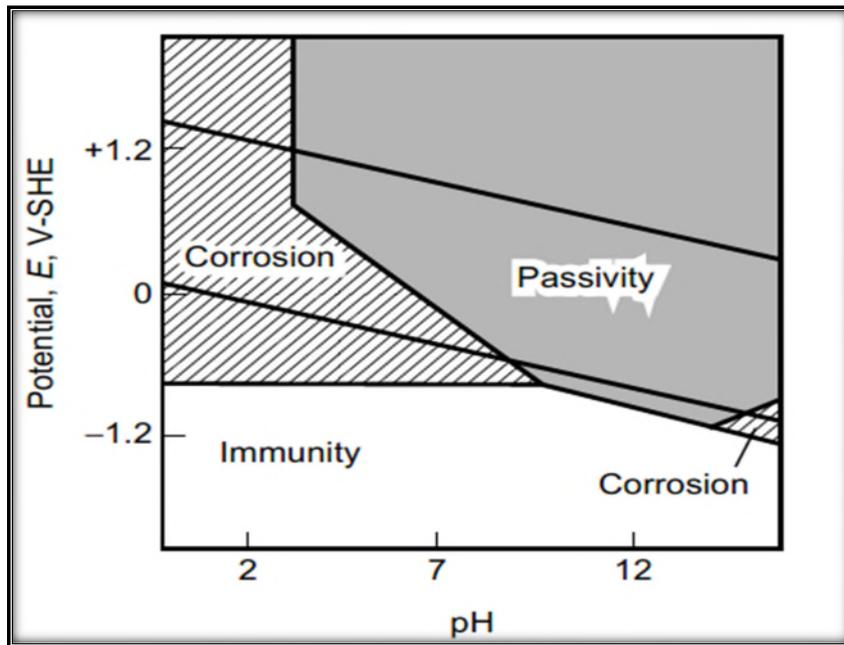


Figure (I.11) : Diagrammes simplifiés de potentiel-pH pour le fer à 25 °C montrant les zones d'immunité, de passivité et de corrosion.

Ces diagrammes peuvent être utilisés pour :

- Prévoir la direction spontanée des réactions,
- Estimation de la stabilité et de la composition des produits de corrosion,
- Prévoir les changements environnementaux qui empêcheront ou réduiront la corrosion. [14]

I.8. Aspect électrochimique de la corrosion :

I.8.1. Equation de BUTLER-VOLMER :

La cinétique d'une transformation chimique peut être exprimée en fonction de la constante de vitesse « K ». Dans l'équilibre réactionnelle redox :



Où :

- K_a : constante de vitesse anodique associé à la réaction d'oxydation,
- K_c : constante de vitesse cathodique associé à la réaction de réduction.

L'intensité de courant détecté est de formule :

$$i = nFSV = nFS(V_a - V_c) \quad (\text{I.28})$$

- V_a : Vitesse de la réaction d'oxydation.
- V_c : Vitesse de la réaction de réduction.
- n : nombre d'électrons échangés ;
- F : constante de faraday.
- S : surface d'électrode.

Il est possible d'exprimer les vitesses anodique et cathodique en fonction de la concentration des espèces Ox et Red présents au voisinage d'électrode au temps « t »

$$V_a = K_a C_{\text{Red}}(0,t) \quad (\text{I.29})$$

$$V_c = K_c C_{\text{OX}}(0,t) \quad (\text{I.30})$$

Et :

$$K_a = K^\circ e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \quad (\text{I.31})$$

$$K_c = K^\circ e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E^\circ)\right)} \quad (\text{I.32})$$

- K° : est la constant de vitesse standard de la réaction électrochimique exprimé en (m.S^{-1})
- α :coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$)

En remplaçant, la relation du courant vitesse devient :

$$i = nFS (K_a C_{\text{Red}}(0,t) - K_c C_{\text{OX}}(0,t)) \quad (\text{I.33})$$

D'où :

$$i = nFSK^{\circ} \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^{\circ})\right)} C_{\text{Red}}(0,t) - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E^{\circ})\right)} C_{\text{Ox}}(0,t) \right] \quad (\text{I.34})$$

Le courant anodique : $i_a = nFSK^{\circ} e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^{\circ})\right)} C_{\text{Red}}(0,t)$ (I.35)

Le courant cathodique : $i_c = nFSK^{\circ} e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E^{\circ})\right)} C_{\text{Ox}}(0,t)$ (I.36)

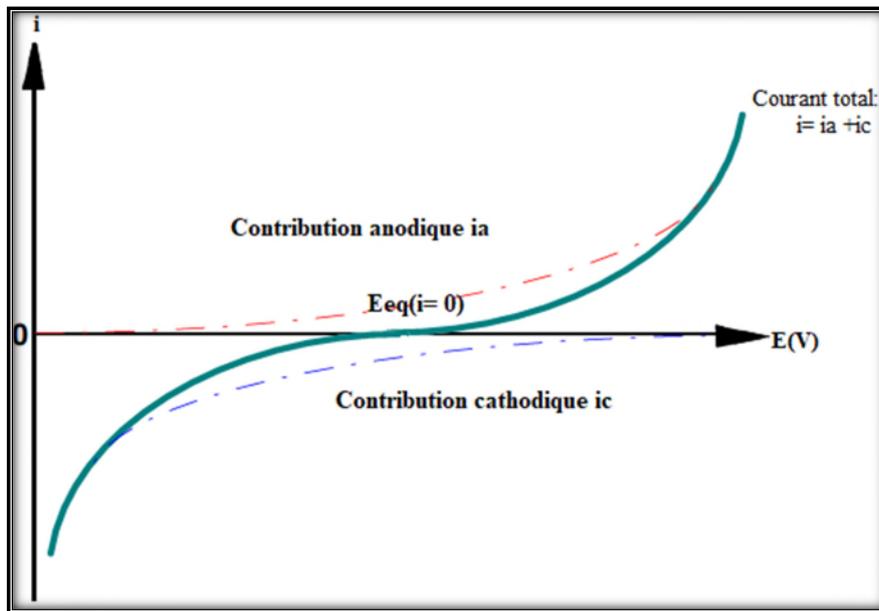


Figure (I.12) : L'allure de la courbe de polarisation obtenue pour un mélange de Ox et Red.

La relation de Butler Volmer est la relation qui existe entre le potentiel et la surtension. Cette dernière est exprimée par la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre.

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{I.37})$$

Donc :

$$E = \eta + E_{eq} \quad (\text{I.38})$$

En faisons apparaitre le terme de surtension dans l'expression du courant établi précédemment :

$$i = nFSK^{\circ} \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\eta + E_{eq} - E^{\circ})\right)} C_{Red}(0,t) - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}(\eta + E_{eq} - E^{\circ})\right)} C_{Ox}(0,t) \right]$$

$$i = nFSK^{\circ} \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_{eq} - E^{\circ})} C_{Red}(0,t) - \left(e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \cdot e^{\frac{-\alpha nF}{RT}(E_{eq} - E^{\circ})} \right) C_{Ox}(0,t) \right)$$

À partir de la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right) \Rightarrow \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right) = e^{\left(\frac{nF}{RT}(E_{eq} - E^{\circ})\right)}$$

$$i = nFSK^{\circ} \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right)^{(1-\alpha)} C_{Red}(0,t) - \left(e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \cdot \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right)^{(-\alpha)} \right) C_{Ox}(0,t) \right) \quad (I.39)$$

L'expression du courant échangé i_0 :

$$i_0 = nFSK^{\circ} (C_{Red})^{\alpha} (C_{Ox})^{(1-\alpha)} \quad (I.40)$$

À partir de cette relation :

$$\frac{i_0}{nFSK^{\circ}} = (C_{Red})^{\alpha} \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right)^{(1-\alpha)}$$

$$\frac{i_0}{nFSK^{\circ}} = (C_{Ox})^{(-\alpha)} \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right)^{(-\alpha)}$$

$$i = nFSK^{\circ} \left[\left(e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \frac{i_0}{nFSK^{\circ}(C_{Red})^{\alpha}} \right) C_{Red}(0,t) - \left(e^{\frac{-\alpha nF}{RT}\eta} \frac{i_0}{nFSK^{\circ}(C_{Ox})^{(-\alpha)}} \right) C_{Ox}(0,t) \right] \quad (I.41)$$

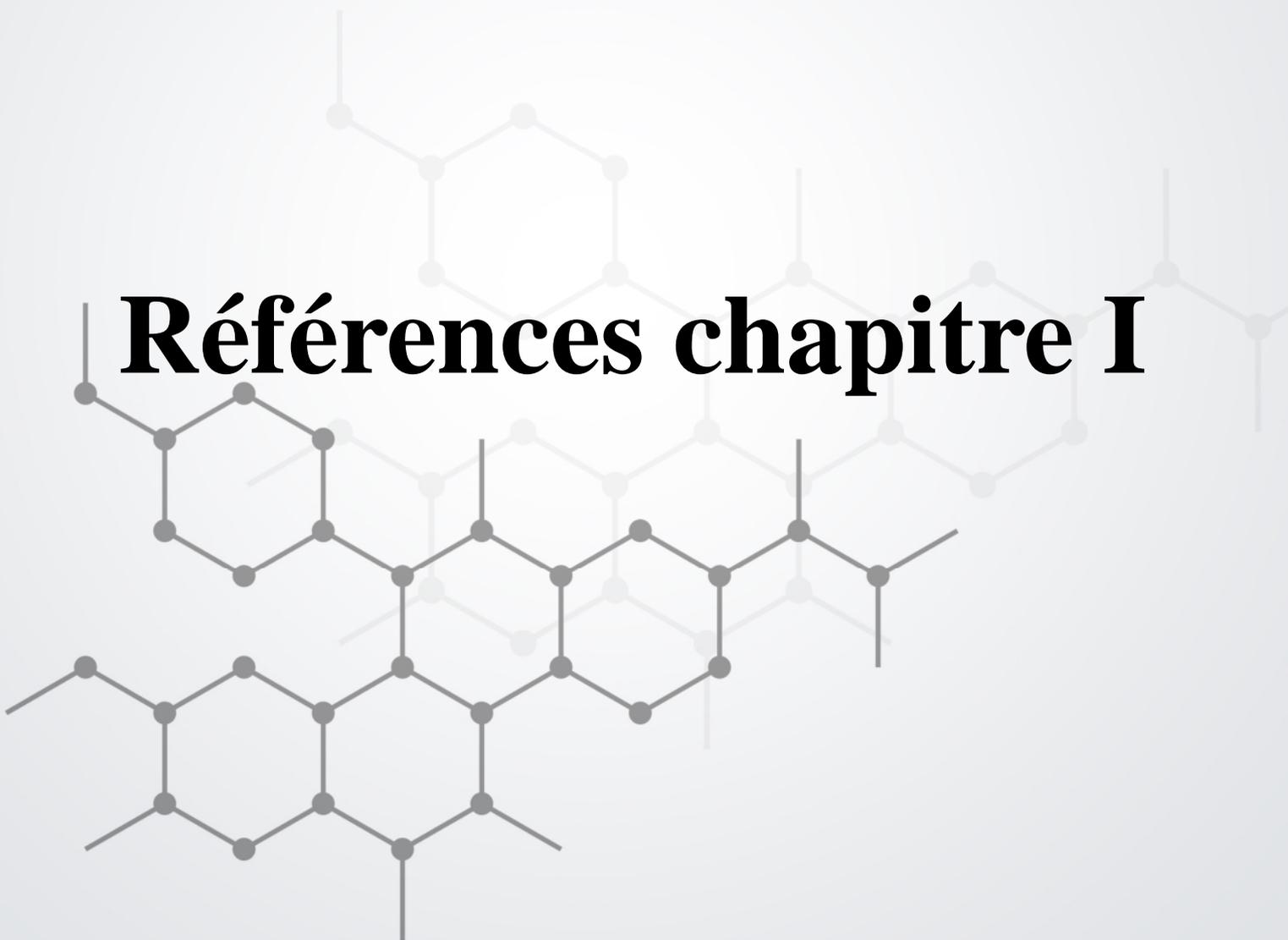
Et finalement:

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} \frac{C_{Red}(0,t)}{C_{Red}} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right)} \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Ox}} \right]$$

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta\right)} \right] \quad (I.42)$$

Cette expression est la relation de Butler Volmer. [17]

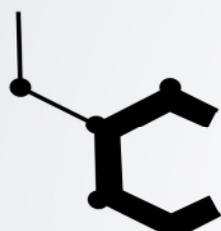
Références chapitre I



- [1] W. Plieth, « Electrochemistry for Materials Science », première édition, Elsevier, 2008.
- [2] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des matériaux », première édition, Press polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [3] K. C. R. Ferreira, R. F. B. Cordeiro, J. C. Nunes, H. Orofino, M. Magalhães, A. G. Torres, E. D'Elia, « Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Aqueous Brown Onion Peel Extract », 2015, vol: 11.
- [4] V. Cicek, « Corrosion Engineering », première édition, Wiley-Scrivener, 2014.
- [5] E. Mattsson, « Basic corrosion technology for scientists and engineers », Deuxième édition, The institute of materials, 2001.
- [6] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, R. G. Buchheit, « Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering », Marcel Dekker, 2003.
- [7] N. Perez, « Electrochemistry and Corrosion Science », Deuxième édition, Springer, 2004.
- [8] M. Hélie, « Matériaux métalliques phénomènes de corrosion », Ellipses Marketing, 2015.
- [9] A. Sylvian, B. Gérard, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels », Press polytechniques et universitaires Romandes, 2010.
- [10] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, « Circuits eau de mer traitements et matériaux », Editions Technip, 1993.
- [11] N. Perez, « Electrochemistry and corrosion science », Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [12] J.R. Davis, « Corrosion understanding the basics », ASM International, Première édition, 2000.
- [13] E. Bardal, « Engineering materials and processes corrosion and protection », Première édition, Springer, 2004.
- [14] P.A. Schweitzer, « Corrosion Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods », Première édition, CRC Press, 2010.
- [15] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, « Corrosion et inhibition des puits et collectes », Editions Technip, 1981.

[16] Z. Ahmed, « Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control », Première édition, Elsevier, 2006.

[17] V. Yann, L. Frédéric, « De l'oxydoréduction à l'Electrochimie », Première édition Ellipses, 2008.



Chapitre II

Prévention contre la corrosion par inhibiteur



II.1. Introduction :

La corrosion est un processus destructif et silencieux. Elle pose des problèmes pour les industries et la collectivité. Plus grave encore, elle peut causer des dommages pour l'environnement et même des pertes en vie humaine car elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination ...). [1]

La corrosion peut être minimisée en adoptant certaines méthodes de prévention. Les méthodes pratiques disponibles pour la protection du métal contre la corrosion sont diverses :

- Choix judicieux des matériaux
- Protection par revêtement
- Protection par inhibiteurs
- Protection électrochimique. [2]

Ces méthodes peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison. La protection par inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes la mieux connue et l'une des plus utiles en raison de son faible coût et de sa méthode pratique. Un effort intensif est en cours pour développer de nouveaux inhibiteurs d'origine végétale en raison de la toxicité de certains autres. [3]

Ce chapitre présente une révision sur l'importance des inhibiteurs de corrosion. Il décrit les classes et mécanismes d'action des inhibiteurs, les applications des inhibiteurs verts, et le calcul de l'efficacité inhibitrice.

II.2. Définition :

Le mot "inhiber" est dérivé du mot latin "inhibere", qui signifie arrêter. Un inhibiteur de corrosion est une substance qui réduit le taux de corrosion lorsqu'elle est ajoutée à l'environnement corrosif à une concentration appropriée, sans que les concentrations des espèces corrosives présentes soient modifiées de manière significative. Un inhibiteur est, en règle générale, efficace lorsqu'il est présent en petites concentrations.

Pour des raisons économiques et de facilité d'application, les inhibiteurs de corrosion restent la technique de prévention de la corrosion la plus courante. [4.5.6]

II.2.1. Inhibiteur de corrosion vert :

C'est une molécule extraite des plantes, elle ne contient pas de métaux lourds ou d'autres composés toxiques ; elle a un double effet se traduisant par une bonne capacité à protéger les métaux et en même temps avec aucun effet négatif sur l'environnement.

Les inhibiteurs de corrosion verts sont :

- ✓ Peu coûteux,
- ✓ Facilement disponibles,
- ✓ Favorables pour l'environnement,
- ✓ Écologiquement acceptables,
- ✓ Renouvelables. [7, 8]

II.3. Propriétés d'inhibiteur :

Un inhibiteur de corrosion doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- Etre non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ;
- Etre stable à la température d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre compatible avec les normes de non toxicité.
- Etre peu onéreux ;

Et aussi peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage...). [9]

II.4. Utilisations des inhibiteurs :

- Milieu acide :
Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Milieu neutre :
Ils servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.

➤ Phases gazeuses :

Ils sont destinés à la protection temporaire des matériaux métalliques placés dans cette atmosphère pour les conditions de stockages ou de transport ;

➤ Industrie pétrolière :

Ils sont ajoutés dans les environnements acides pour éviter la corrosion des équipements de forage.

➤ Traitement des eaux :

Ils sont utilisés pour traiter les eaux sanitaires, les eaux des procédés industriels, les eaux de chaudières, etc.

➤ Peintures :

Ils sont utilisés comme additifs pour assurer la protection des métaux [9, 2]

II.5. Clases des inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels, Il existe plusieurs possibilités pour les classer, celles-ci se distinguent de diverses manières par :

- La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodique ou mixtes),
- Le mécanisme d'interface et principe d'action (adsorption, précipitation ou passivation). [10]

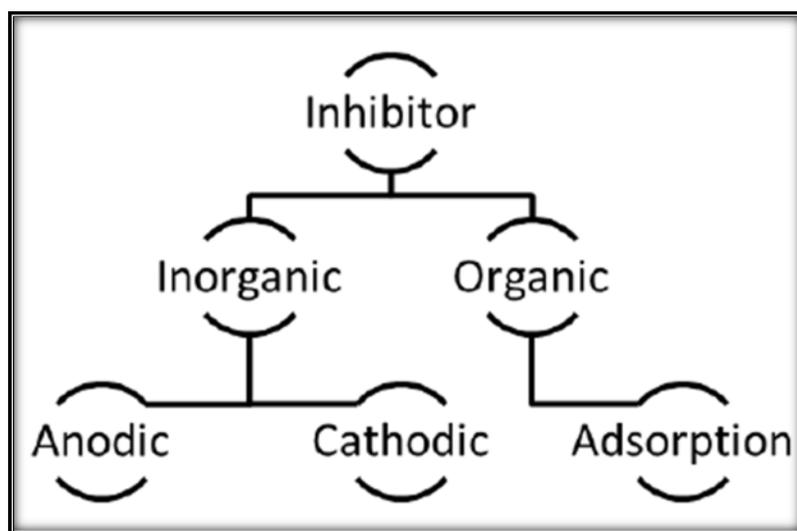


Figure (II.1) : Classification des inhibiteurs.

II.5.1. Inhibiteurs organiques :

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs agissent parfois comme inhibiteurs cathodiques ou anodiques ou comme inhibiteurs cathodiques et anodiques en même temps. Mais en règle générale, ils agissent par un processus d'adsorption de surface, appelé formation de film.

Naturellement, on trouve des molécules présentant une forte affinité pour les surfaces métalliques, des composés présentant une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque pour l'environnement. Ces inhibiteurs forment un film hydrophobe protecteur par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal, ce qui constitue une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersables dans le milieu qui entoure le métal. [11] La figure (II.2) montre le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques, lorsqu'ils sont adsorbés à la surface du métal et forment un film protecteur sur celui-ci.

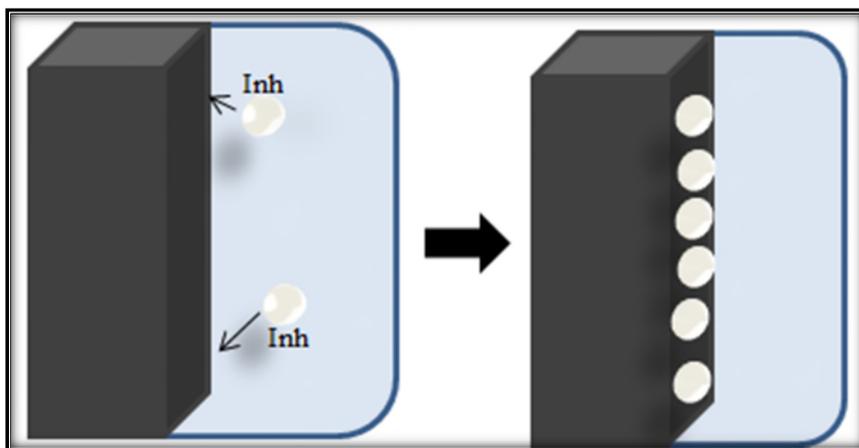


Figure (II.2) : Mécanisme d'action de l'inhibiteur organique par adsorption.

L'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion organiques est liée à la présence d'au moins d'un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, ces centres actifs sont des hétéroatomes tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Parmi les composés organiques parfois utilisés, on peut citer :

- ✓ Les amines, triazoles,
- ✓ Les carboxylates, oxadiazole
- ✓ Les Composés thiourée, thiazoles,
- ✓ Les phosphonates. [12]

II.5.2. Inhibiteurs minéraux :

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés dans des milieux neutre, alcalin et rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et les cations qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limités, car la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.[13]

II.5.3. Classification par mécanismes d'action électrochimique :

La présence d'un inhibiteur de corrosion réduit la vitesse de corrosion en affectant la vitesse des réactions électrochimiques partielles impliquées. Selon la réaction partielle qui est le plus souvent ralentie, on distingue trois types d'inhibiteurs :

- ✓ Les inhibiteurs anodiques ;
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques ;
- ✓ Les inhibiteurs mixtes. [2]

II.5.3.1. Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques suppriment la réaction anodique, en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif et réduisant la densité de courant. Ils sont donc également appelés inhibiteurs de passivation. Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques produits par Me^{n+} sur l'anode, formant généralement des hydroxydes insolubles adsorbées sur la surface du métal sous forme de film de protection insoluble et imperméable aux ions métalliques, réduisant ainsi le taux de corrosion. La figure (II.3) montre le mécanisme d'action d'un inhibiteur anodique.

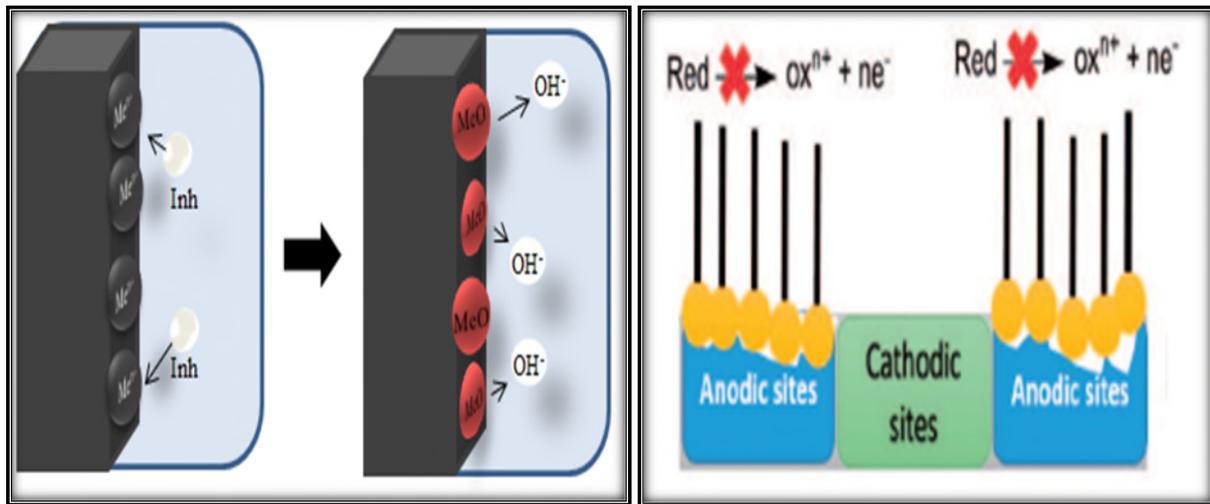


Figure (II.3) : Illustration de l'effet des inhibiteurs anodiques et leurs mécanismes d'action.

Bien que ce type de contrôle soit affecté, il peut être dangereux car des attaques locales peuvent se produire, si certaines zones sont laissées sans protection par l'épuisement de l'inhibiteur. Si de tels inhibiteurs sont utilisés à très faibles concentrations, ils provoquent une stimulation de la corrosion telle que des piqûres et pour cette raison ces inhibiteurs sont désignés comme dangereux. [11, 1]

II.5.3.2. Les inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques réduisent la corrosion en déplaçant le potentiel de corrosion vers le sens négative, cela se fait en formant une barrière de précipités insolubles sur le métal, qui le recouvre et bloque les sites cathodiques. Ainsi, ils limitent le contact du métal avec l'environnement, même s'il est complètement immergé, empêchant ainsi la réaction de corrosion de se produire. De ce fait, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, il est donc beaucoup plus sûr que l'inhibiteur anodique. La figure (II.4) montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour arrêter le processus de corrosion. [11, 1]

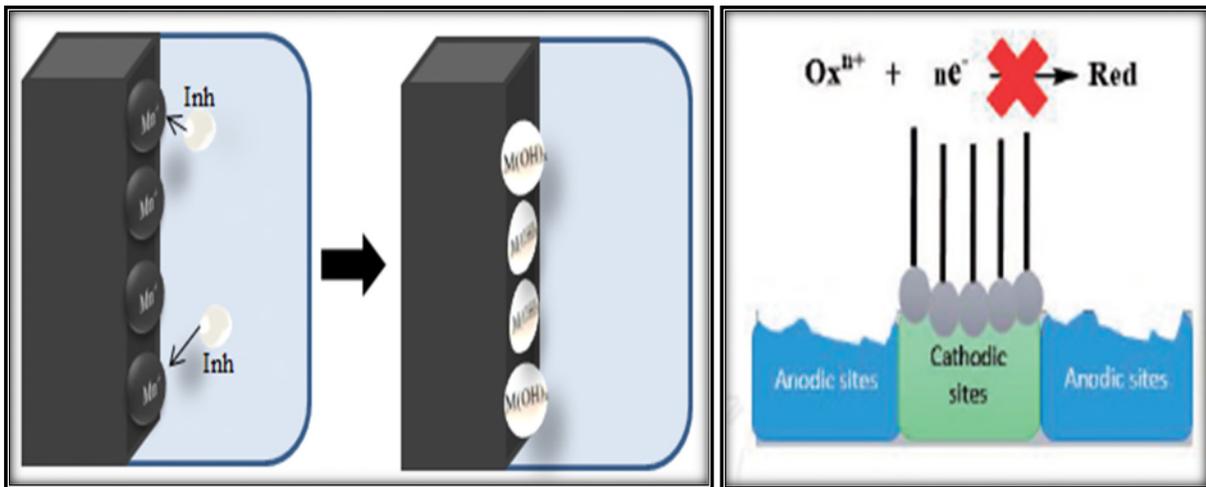


Figure (II.4) : Illustration de l'effet des inhibiteurs cathodiques et leurs mécanismes d'action.

II.5.3.3. Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes peuvent diminuer la vitesse de réaction cathodique et anodique en même temps car ils affectent la réaction d'oxydation et de réduction, avec peu de changement dans le potentiel de corrosion. [7]

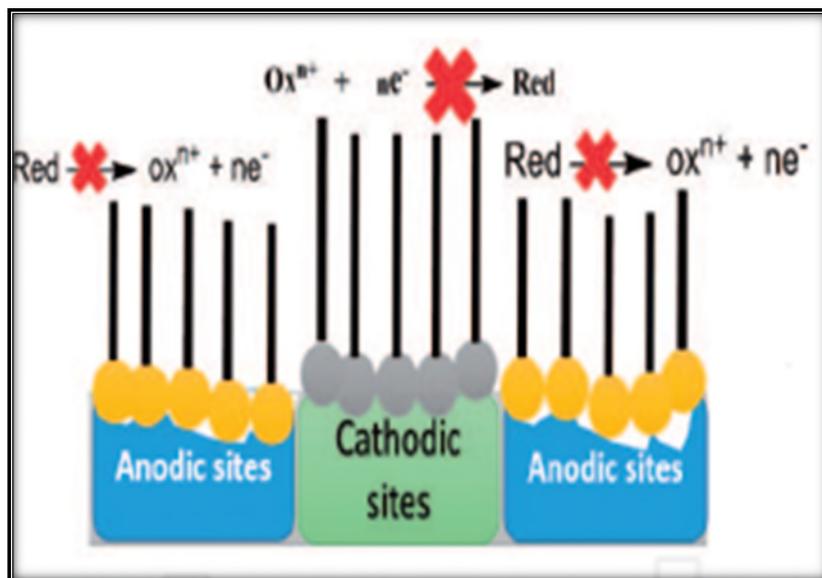


Figure (II.5) : Effet de l'ajout de l'inhibiteur mixte.

II.5.4. Classification par mécanisme d'interface :

Les inhibiteurs de corrosion agissent par différents mécanismes décrits ci-dessous.

II.5.4.1. Inhibition par adsorption :

La vitesse de corrosion diminue suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.[2]

II.5.4.2 Inhibition par passivation :

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion .Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui varient le pH près de la surface métallique. [2]

II.5.4.3. Inhibition par 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 l'oxygène à la surface et en plus. [2]

II.6. Les applications des extraits des plantes sur différents métaux :

II.6.1. Les applications sur l'acier doux :

R. Karthik et coll [14] Ont étudié l'effet de l'extrait de feuille de *Tiliacora acuminata* (TALE) sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl (1M), en utilisant les méthodes suivantes :

- ✓ La perte de masse ;
- ✓ La Polarisation potentiodynamique ;
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats obtenus ont montré que (TALE) est un excellent inhibiteur de corrosion cela est confirmé par les résultats de la technique de perte de masse, L'efficacité d'inhibition de (TALE) augmente avec l'augmentation de la température de 308 à 333 K et des concentrations d'inhibiteur où la valeur maximale de l'efficacité atteint 93,02 % à la concentration la plus élevée de 320 ppm à la température de 333 K°, les mesures de polarisation démontrent que le (TALE) agit comme un inhibiteur de type mixte, et la spectroscopie d'impédance électrochimique confirme la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier doux, cette couche est adsorbée sur la surface conforme l'isotherme de Langmuir le MEB révèle que l'inhibiteur est adsorbé sur la surface du métal.

P. Muthukrishnan et coll [15] ont examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait de feuille *d'Hyptis suaveolens* (HSLE) comme inhibiteur de corrosion dans (1M) H₂SO₄ à l'aide des techniques suivantes :

- ✓ La perte de masse ;
- ✓ La Polarisation potentiodynamique ;

- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- ✓ Les techniques d'étude de surface : MEB, DRX, FT-IR.

Les résultats obtenus montrent que (HSLE) agit comme un bon inhibiteur de la corrosion, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de (HSLE) pour atteindre une valeur maximale de 95 % mais l'efficacité d'inhibition diminue avec la température, d'après les résultats de la polarisation potentiodynamique (HSLE) agit comme un inhibiteur de type mixte. L'adsorption de l'inhibiteur étudié sur l'acier doux obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La nature du film protecteur formé à la surface de l'acier doux a été confirmée par les techniques FT-IR, DRX et MEB.

M.R. Gholamhosseinzadeh et coll [16] L'effet du *Médicament rosuvastatine* sur le comportement de corrosion de l'acier doux dans des solutions de HCl (1M) et de H₂SO₄ (0,5M) a été étudié en utilisant :

- ✓ Les techniques électrochimiques ;
- ✓ Les techniques infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).

Les résultats obtenus à partir de mesures de polarisation potentiodynamique et d'SIE ont montré que l'adsorption de médicament sur l'acier doux dans des solutions acides suivait l'isotherme de Langmuir. L'efficacité d'inhibition maximale 92 % a été atteinte à une concentration de 600 ppm de rosuvastatine dans les deux solutions ou l'EI augmenté avec l'augmentation de concentration, les mesures de polarisation potentiodynamique ont indiqué que l'inhibiteur était de type mixte.

H. Ashassi-Sorkhabi et coll [17] ont examiné l'effet d'inhibition de l'extrait de *Pelure de grenade* (PDE) sur la corrosion de l'acier doux en solution d'acide chlorhydrique HCl. Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour évaluer la performance d'inhibition de (PDE).

Les résultats ont révélé que (PDE) agit comme un inhibiteur de corrosion non toxique, bon marché et facile à préparer pour la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique. L'efficacité de l'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. L'action d'inhibition a été attribuée à l'adsorption des composés organiques constitutifs des (PDE) présents dans la solution, sur la surface de l'acier doux.

V. O. Njoku et coll [18] ont choisi l'extrait de feuilles de *Baphia nitida* (BN) comme un inhibiteur vert pour la corrosion de l'acier doux en milieu acide H₂SO₄ (1M) et du HCl (2M) à différentes températures en utilisant la technique de perte de poids.

Les résultats ont montré que l'extrait de feuilles est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide et de meilleures performances ont été obtenues dans des solutions de HCl (2M). On a constaté que l'efficacité de l'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et la diminution de la température.

II.6.2. Les applications sur l'aluminium :

L'extrait de planches *Terminalia Glaucescens* (TG) a été étudié en tant qu'inhibiteur vert pour un alliage d'aluminium (6063) immergé dans une solution acide H₂SO₄ (0,3M) et marine (3,5 %) NaCl respectivement par O.D. Olakolegan et coll [19]. À l'aide des méthodes suivantes :

- ✓ L'examen phytochimique de l'extrait a été effectué pour confirmer sa bioactivité ;
- ✓ Polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance (SIE) ;
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour d'examiner la morphologie de l'alliage en l'absence et en présence d'inhibiteur ;
- ✓ Le FT-IR pour déterminer le groupe fonctionnel présent dans l'extrait d'inhibiteur.

Les résultats ont montré qu'une quantité considérable des agents bioactifs présents dans (TG) ce qui est une indication de son pouvoir d'inhibition. La diminution du taux de corrosion à mesure que la concentration des extraits augmente à la fois dans les solutions acides et salines, ce qui est en accord avec les mesures de l'EIS. La morphologie de la surface dans l'acide et le sel ont montré une détérioration plus prononcée due à l'attaque agressive du milieu corrosive contrairement aux alliages inhibés.

R.S. Nathiya, et V.Raj [20] ont réalisé une étude intensive sur l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de *Dryopteris cochleata* comme inhibiteur vert pour la corrosion de l'aluminium dans le H₂SO₄ (1M), deux extraits de solvants différents (méthanol et l'eau) des feuilles de *Dryopteris cochleata* ont été étudiées en utilisant la perte de poids, des mesures électrochimiques. La caractérisation de l'extrait de plante a été effectuée en utilisant le FT-IR. La DRX et le MEB ont confirmé l'adsorption moléculaire des extraits (DCME) et (DCWE) sur la surface de l'aluminium. L'extrait méthanolique (DCME) est un meilleur inhibiteur que

l'extrait aqueux. Les études de polarisation ont montré que les extraits agissent comme un inhibiteur de type mixte.

L'inhibition de la corrosion de l'aluminium à l'aide d'un extrait de feuilles de *Carica papaya* dans H₂SO₄ (1M) a été étudiée par B.kasuga et coll [21] en utilisant l'analyse gravimétrique à diverses concentrations et températures : 303 K°, 313 K° et 323 K°. La caractérisation a été effectuée à l'aide du (MEB) et (FT-IR).

Les résultats montrent que l'extrait de feuilles de *Carica papaya* a prouvé une bonne capacité d'inhibition due à son adsorption sur la surface du métal par l'isotherme d'adsorption de Langmuir, l'extrait a créé une barrière de corrosion à l'interface métal(aluminium)/solution (acide). La différence dans les images MEB de la surface de l'aluminium avec inhibiteur était plus lisse que la surface sans inhibiteur est également une preuve de l'adsorption de l'inhibiteur ainsi que de son activité.

B.Kasuga et coll [22] ont examiné l'extrait *d'Hibiscus sabdariffa (HS)* comme inhibiteur de corrosion vert pour l'aluminium pur dans le H₂SO₄ (0,5M) qui a été évaluée en utilisant des tests gravimétriques et des techniques électrochimiques. Il a été constaté que *Hibiscus sabdariffa* est un bon inhibiteur de l'Al pur, son efficacité augmentant avec la concentration de l'inhibiteur et diminuant avec la température. (HS) diminue les valeurs de densité de courant anodique et cathodique, se comportant ainsi comme un type mixte d'inhibiteur, étant physiquement absorbé sur la surface du métal selon un isotherme d'adsorption de type Langmuir.

R.H.B. Beda et coll [23] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) par *la caféine* à l'aide d'une technique de perte de masse.

Il a été constaté que *la caféine* agissait comme un inhibiteur efficace pour la corrosion de l'aluminium dans le HCl (1M). L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur mais diminue avec l'augmentation de la température. L'efficacité d'inhibition maximale (74 %) été atteinte à 10⁻² M pour T = 303K°.

II.6.3. Les applications sur le cuivre :

F. Mounir et coll [24] ont testé *L'huile d'argan cosmétique* (CAO) comme inhibiteur de la corrosion du cuivre dans H_3PO_4 (2M) contenant (0,3M) de NaCl. Les techniques utilisées dans ce travail étaient :

- ✓ La perte de masse ;
- ✓ La polarisation potentiodynamique ;
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Il a été constaté que l'efficacité d'inhibition augmentait avec la teneur en inhibiteur pour atteindre (97%) pour la CAO à 7g/L. L'efficacité d'inhibition E (%) obtenue par les méthodes gravimétriques et électrochimiques sont en bon accord. Le (CAO) se comporte comme un inhibiteur de type mixte en bloquant les site anodique et cathodique.

A.S. Fouda et coll [25] ont examiné l'influence de l'extrait de *ceratonia siliqua* sur la corrosion du cuivre dans l'acide nitrique aqueux (1M) par des techniques de perte de poids, de polarisation potentiodynamique, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de modulation de fréquence électrochimique. La morphologie de la surface a été analysée à l'aide du MEB et la DRX.

Les résultats ont indiqué que l'extrait de plante se comporte comme un inhibiteur cathodique. Et qu'il est un inhibiteur efficace pour la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. À mesure que la température augmente, le pourcentage d'inhibition diminue. Le degré de couverture de la surface de l'inhibiteur adsorbé a été déterminé par une technique de perte de poids, et il a été constaté que les résultats obéissaient à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'inhibition de la corrosion de l'extrait phénolique de *Gnetum africana* sur le cuivre dans de NH_4OH (1M) a été étudiée d'après A. O. Aliyu¹ et E. Onyedikachi¹ [26] en utilisant des techniques de polarisation gravimétrique (perte de poids) et potentiodynamique.

Il a été constaté que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint (87,83 %), tandis que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de *Gnetum africana*. L'inhibition a été réalisée par chimisorption dans la nature et l'absorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La polarisation potentiodynamique suggère que l'extrait de *Gnetum africana* agit comme un inhibiteur de type mixte.

A.S. Fouda et coll [27] ont testé l'efficacité de l'extrait de *Thymus vulgarise* (TVE) comme inhibiteur de corrosion non toxique pour le cuivre et le laiton dans (1M) HNO₃ par des techniques de :

- ✓ La perte de masse ;
- ✓ Et électrochimiques.

Les résultats ont indiqué que l'adsorption était un processus spontané et exothermique. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait dans la solution de HNO₃ et diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption de l'extrait sur les surfaces de cuivre et de laiton dans la solution acide s'est avérée obéir à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats du (MEB) ont montré la formation d'un film protecteur sur les surfaces en cuivre et en laiton en présence de (TVE). Les résultats obtenus à l'aide de différentes techniques étaient en bon accord.

II.6.4. Les applications sur l'acier inoxydable :

M. Boudalia et coll [28] Huile essentielle *d'Artemisia herba-alba* (AHAO) a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable dans du H₃PO₄ (1M) en utilisant :

- ✓ Les mesures de polarisation;
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ;
- ✓ La microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus ont montré que le L'huile essentielle *d'Artemisia herba-alba* réduit la vitesse de corrosion et ainsi c'est un inhibiteur de type mixte. L'efficacité de l'inhibition a augmenté avec une concentration d'inhibiteur pour atteindre 88% à 1 g/L d'huile à 298 K. Diagrammes de Nyquist obtenus des études d'impédance fournissent des résultats confirmant l'effet anticorrosion de la plante. L'adsorption de l'inhibiteur étudié sur l'acier inoxydable obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les études de (MEB) fournissent la preuve confirmant la protection de l'acier inoxydable par l'inhibiteur vert. Les résultats obtenus par ces méthodes utilisées sont en bon accord.

L'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable AISI 304 dans le HCl (1M) par l'extrait aqueux de *graines de coriandre* a été étudiée d'après S. F. Abd El-Azizen et coll [29] en utilisant des techniques de perte de poids, de polarisation potentiodynamique, de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et de modulation électrochimique de fréquence. Les valeurs de l'efficacité d'inhibition obtenues dépendent de la concentration de

l'extrait et de la température. En général, on a constaté que l'inhibition augmentait avec la concentration d'inhibiteur, mais diminuait avec la température. Un mécanisme physique d'adsorption a été proposé pour l'inhibition avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir

M. Shahidi et coll [30] ont examinés l'effet de *la vanilline* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable AISI 304 dans une solution de H₂SO₄ à (0,5M) a été étudié par polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La vanilline offre des possibilités intéressantes pour l'inhibition de la corrosion en raison de son utilisation sûre et de sa grande solubilité dans l'eau. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de la vanilline sur l'acier inoxydable dans une solution de H₂SO₄ à (0,5 M) suivait l'isotherme de Langmuir.

II.7. Pouvoir inhibitrice :

il peut y avoir plusieurs inhibiteurs destinés à une application spécifique, il est nécessaire d'avoir un moyen de comparer les performances de chacun. Cela peut être fait en déterminant l'efficacité de l'inhibiteur selon la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{(I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}})}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

D'où :

- E (%) : Efficacité des inhibiteurs en pourcentage ;
- I_{corr} : Taux de corrosion du métal sans inhibiteur ;
- I_{corr}^{inh} : Taux de corrosion du métal avec inhibiteur. [31]

II.8. Conclusion :

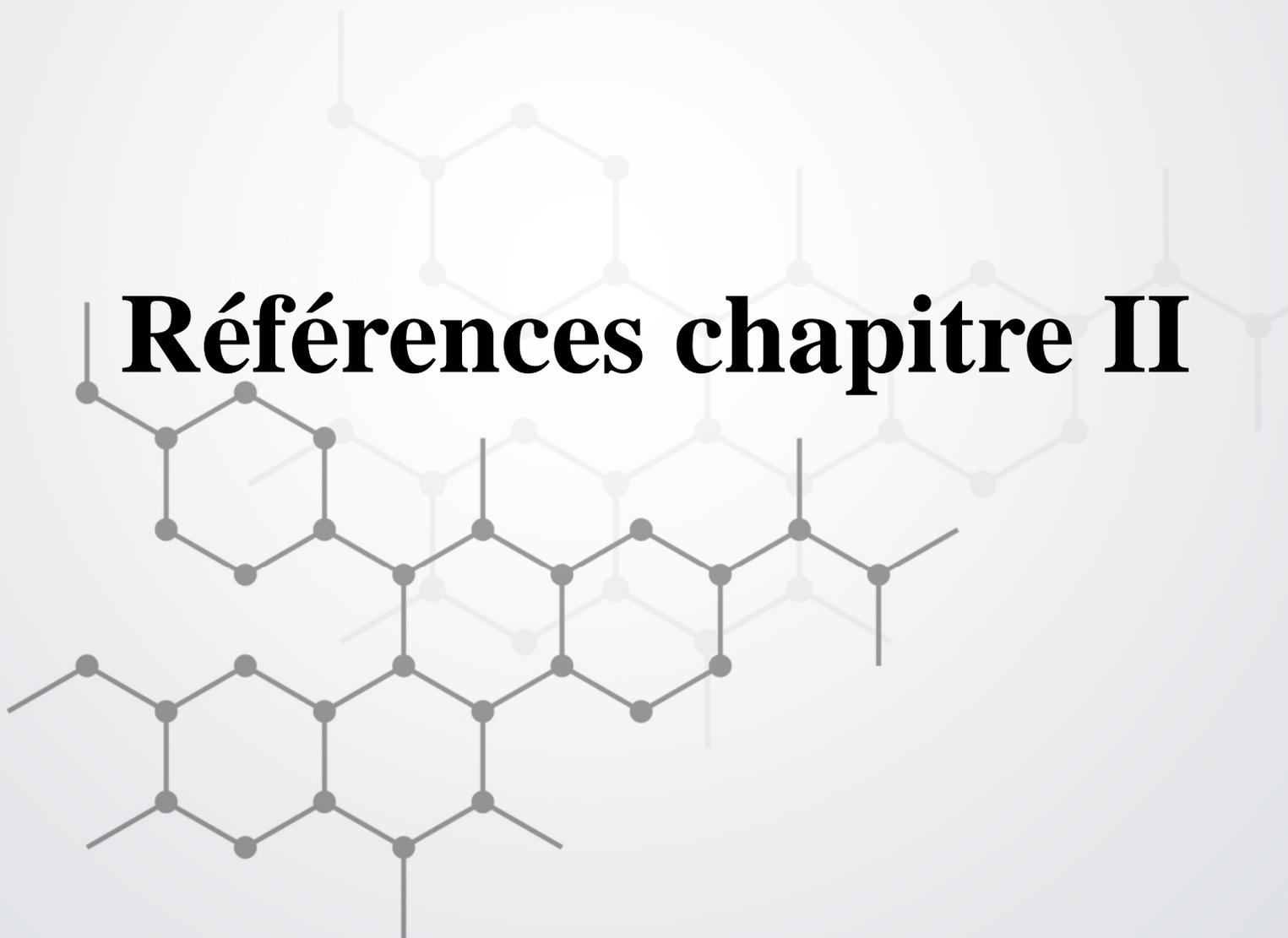
Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif, et qui protège le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. [9]

Ces dernières années, la recherche sur la corrosion s'est orientée vers le développement "d'inhibiteurs de corrosion verts", ayant une bonne efficacité d'inhibition et présentant un faible risque de pollution environnementale. Les efforts visent à trouver des substances organiques d'origine naturelle ou des matières organiques biodégradables comme un remplacement approprié des inhibiteurs de corrosion toxiques. Il a été observé que les

extraits de plantes qui ont été utilisés comme inhibiteurs, avaient une efficacité très prometteuse.

Les inhibiteurs sont une excellente méthode de prévention de la corrosion et sont faciles à appliquer. [32]

Références chapitre II



- [1] A. Singh « Corrosion inhibitors », intechOpen, Première édition, 2019.
- [2] D. Landolt, « Corrosion and surface chemistry of metals», première édition, Press polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [3] M. E. Khadija, M.A. Shima, A.A. Hamedh, « Green methods for corrosion control », intechOpen, 2017.
- [4] V. Christian, « Corrosion of aluminium », Elsevier, Première édition, 2004.
- [5] E. Mattsson, « Basic corrosion technology for scientists and engineers », Deuxième édition, The institute of materials, 2001.
- [6] V. Cicek, « Corrosion Engineering », première édition, Wiley-Scrivener, 2014.
- [7] A. Said, « Green inhibitors to reduce the corrosion damage», intechOpen, 2020.
- [8] Lipiar K. M. O. Goni. Mohammad A. J. Mazumder, « Green Corrosion Inhibitors », 2019.
- [9] A. Sylvian, B. Gérard, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels », Press polytechniques et universitaires Romandes, 2010.
- [10] M. Aliofkhazraei, « Developments in Corrosion Protection », Intech, Première édition, 2014.
- [11] Camila G. Dariva, Alexandre F. Galio, « Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications », intechOpen, 2014.
- [12] B.Normand, N.Pébère, C. Richard, M. Wery, « Prévention et lutte contre la corrosion », Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 2004.
- [13] A. Karima, « Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux », Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2017.
- [14] R. Karthik, P. Muthukrishnan, Shen-Ming Chen, B. Jeyaprabh, P. Prakash, «Anti-Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid solution by using Tiliacora acuminate leaves Extract », 2015, vol: 10.
- [15] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, P. Prakash, « Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of Hyptis Suaveolens leaves », 2014, vol: 5.

- [16] M.R. Gholamhosseinzadeha, H. Aghaiea, M. Shahidi Zandib, M. Giahic, « Rosuvastatin drug as a green and effective inhibitor for corrosion of mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions », 2019, vol: 8.
- [17] H. Ashassi-Sorkhabi, S. Mirzaee, T. Rostamikia, and R. Bagheri, « Pomegranate (*Punica granatum*) Peel Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution », 2015.
- [18] V. O. Njoku, E. E. Oguzie, C. Obi, and A. A. Ayuk, « *Baphia nitida* Leaves Extract as a Green Corrosion Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media », 2014.
- [19] O.D. Olakolegana, Seun S. Owoeyeb, E. A. Oladimejia, Olajide T. Sanyab, « Green synthesis of *Terminalia Glaucescens* Planch (Udi plant roots) extracts as green inhibitor for aluminum (6063) alloy in acidic and marine environment », 2019, vol: 32.
- [20] R.S. Nathiya, Vairamuthu Raj, « Evaluation of *Dryopteris cochleata* leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1 M H₂SO₄ », 2017, vol: 26.
- [21] B. Kasuga, E. Park, R. L. Machunda, « Inhibition of Aluminium Corrosion Using *Carica papaya* Leaves Extract in Sulphuric Acid », 2018, Vol: 6.
- [22] L.B. Molina-Ocampo, M.G. Valladares-Cisneros, J.G. Gonzalez-Rodriguez, « Using *Hibiscus Sabdariffa* as Corrosion Inhibitor for Al in 0.5 M H₂SO₄ », 2015, vol: 10.
- [23] R. H. B. Beda, P. M. Niamien, E. B. Avo Bilé, and A. Trokourey, « Inhibition of Aluminium Corrosion in 1.0 M HCl by Caffeine: Experimental and DFT Studies », 2017.
- [24] F. Mounir, S. El Issami, Lh. Bazzi, A. Chihab Eddine, O. Jbara, M. Hilali, R. Salghi, L. Bazzi, « Application of Cosmetic Argan Oil as green Corrosion Inhibitor for Copper in phosphoric acid medium », 2014, vol: 5.
- [25] A.S. Fouda, K. Shalabi, A.A. Idress, « *Ceratonia siliqua* extract as a green corrosion inhibitor for copper and brass in nitric acid solutions », 2015, vol: 8.
- [26] A. O. Aliyu and Ebere Onyedikachi, « Corrosion Inhibition Effect of Phenolic Extract of *Gnetum africana* on Copper in 1.0 mol/dm³ Ammonium Hydroxide », 2014, vol: 4.
- [27] A.S. Fouda, K. Shalabi, A.A. Idress, « *Thymus Vulgaris* Extract as Nontoxic Corrosion Inhibitor for Copper and Brass in 1M HNO₃ Solutions », 2014, vol: 9.
- [28] M. Boudaliaa, R.M. Fernández-Domeneb, M. Tabyaouia, A. Bellaouchoua, A. Guenboura J. García-Antónb, « Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of *Artemisia herba alba* medium using plant extract », 2019, vol: 8.
- [29] A.S. Fouda, S.M. Rashwan, and H.A. Abo-Mosallam, « Aqueous Extract of Coriander Seeds as Green Corrosion Inhibitor for 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions », 2014, vol: 58.

- [30] M. Shahidi, E. Sasaei, M.Ganjehkaviri and M.R. Gholamhosseinzadeh, « Investigation of the Effect of Vanillin as a Green Corrosion Inhibitor for Stainless Steel Using Electrochemical Techniques », 2012, vol: 9.
- [31] P.A. Schweitzer, « Corrosion Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods », Première édition, CRC Press, 2010.
- [32] S.K. Sharma, « Green Corrosion Chemistry and Engineering », Wiley-VCH, Première édition, 2012.



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.

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 a pour but d'évaluer les pertes par corrosion dans les installations et les équipements et donne une estimation directe sur la vitesse de corrosion. Son principe repose à peser un échantillon de métal à étudier, puis à l'immerger dans une solution corrosive et ensuite à le retirer du milieu corrosif après un intervalle de temps prédéterminé. L'échantillon de métal est ensuite pesé à nouveau après avoir nettoyé tous les produits de corrosion.

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 :

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

Où :

EI % : efficacité inhibitrice,

V : vitesse de corrosion sans inhibiteur,

Vinh : vitesse de corrosion avec inhibiteur. [1-2-3]

III.3. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques présentent des outils puissants pour l'étude et la compréhension des mécanismes de corrosion. A ce titre nous aborderons les méthodes dites stationnaires. Ces méthodes sont des techniques qui utilisent un courant continu.

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). [4]

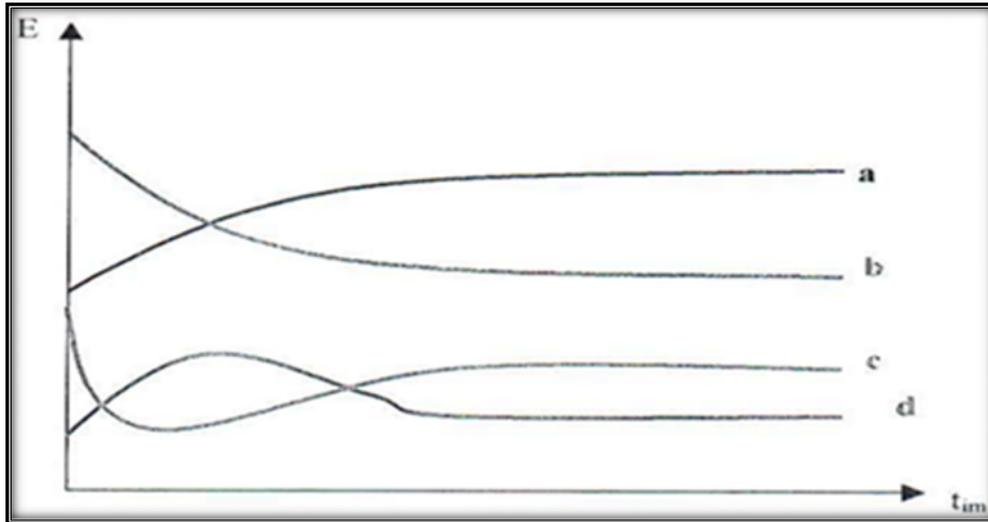


Figure (III.1) : Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$.

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). [4]

III.3.1.2. Les courbes de polarisation :

III.3.1.2.1. Introduction :

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier et repéré par rapport à l'électrode de référence. [4]

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).

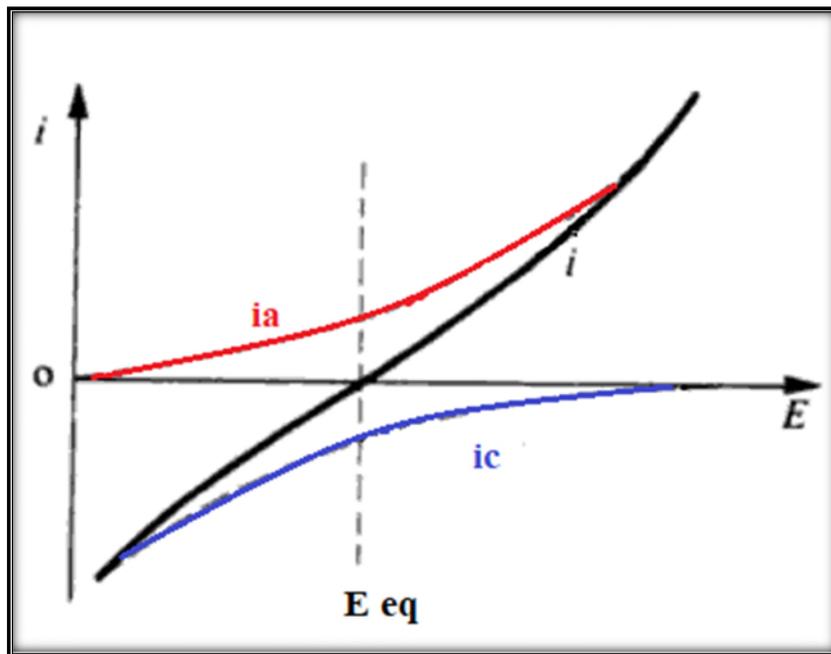


Figure (III.2) : Courbe intensité-potentielle : $I = f(E)$.

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 :

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

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 :

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

Le logarithme donne :

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

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

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

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

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

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

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.

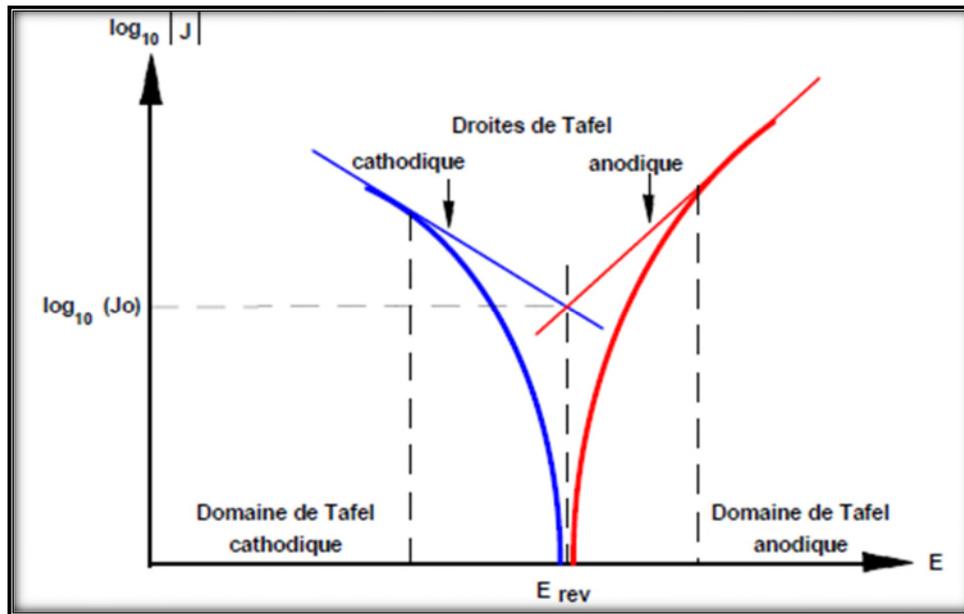


Figure (III.3) : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).

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 de 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 de 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) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet d'avoir des informations sur la topographie et la composition chimique de la surface d'un matériau, la fonction première du microscope électronique à balayage est d'agrandir de petites caractéristiques de dimensions inférieures à 1 nm ou des objets autrement invisibles à la vue de l'homme jusqu'à un million de fois de leur taille originale, cette méthode est basée sur l'interaction des matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0,5 et 35 KV capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon.

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

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

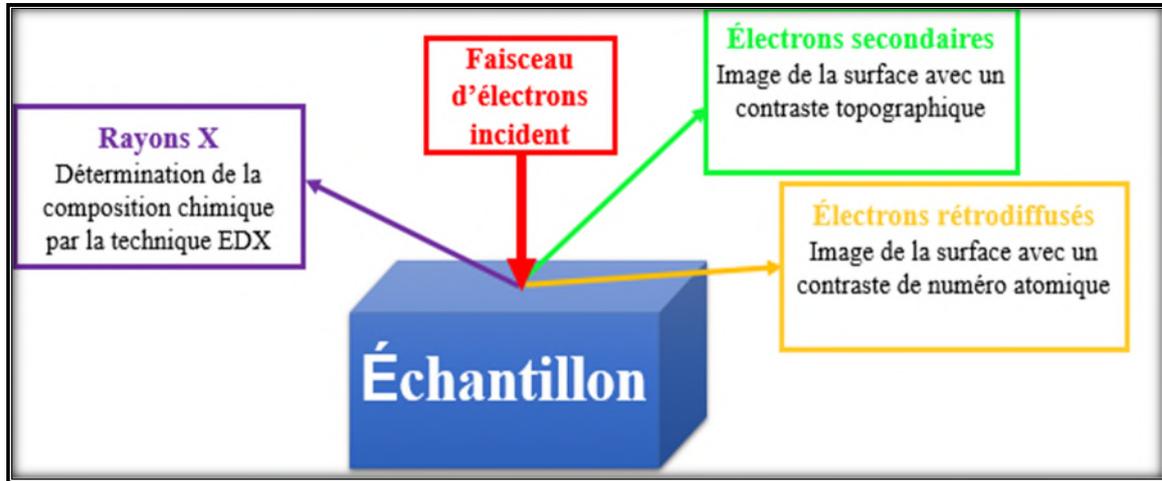


Figure (III.4) : Schéma explicatif du principe de la microscopie électronique à balayage.

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 images en électrons secondaires sont caractéristiques de la topographie de l'échantillon. Elles sont utilisées pour décrire la morphologie et la texture des échantillons et permettent aussi de décrire des détails d'une dizaine de nanomètres de la morphologie de l'échantillon de quelques millimètres de diamètre.

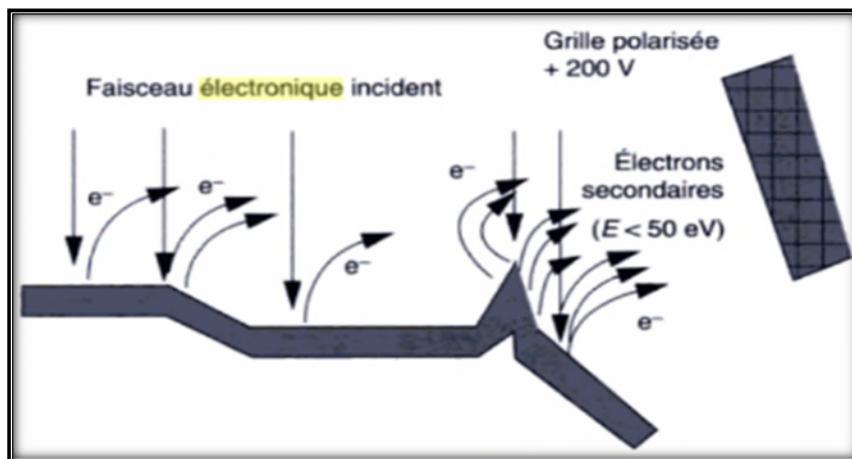


Figure (III.5) : Origine de contraste topographique.

III.4.1.2. Image en électrons rétrodiffusés :

Les images en électrons rétrodiffusés sont utilisées pour décrire la répartition mutuelle de différentes phases présentes dans un matériau et détecter des hétérogénéités chimiques.

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). [10-11]

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 étudiée 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).[12-13-14]

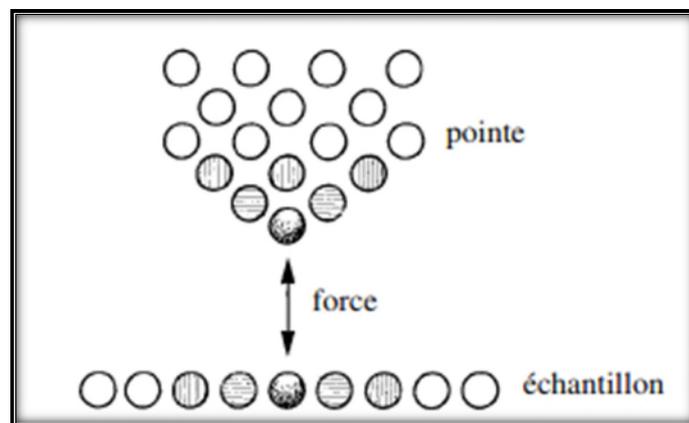


Figure (III.6) : La force exercée entre l'atome au bout de la pointe et l'échantillon (AFM).

III.5. Isothermes d'adsorption :

Pour une température donnée, la relation entre la quantité d'espèces adsorbées et son activité dans un liquide en contact avec la surface est appelée isotherme d'adsorption.

La quantité d'espèces adsorbées i est généralement exprimée par la couverture de surface θ_i , qui décrit la fraction des sites de surface occupée par les espèces :

$$\theta_i = N_i / N_o \quad \text{(III.13)}$$

Où :

θ_i : taux de recouvrement de surface par l'espèce i ,

N_i : correspond au nombre de sites occupés par les espèces adsorbées,

N_o : le nombre total de sites par unité de surface.

Pour une espèce en solution, tel un inhibiteur de corrosion, la concentration " c_i " remplace généralement l'activité, ce qui donne :

$$\theta_i = f(c_i) \quad \text{(III.14)}$$

Les isothermes d'adsorption sont généralement étudiées pour comprendre le mode d'adsorption des inhibiteurs, le type d'isotherme d'adsorption le plus courant pour l'inhibition de la corrosion est :

- Isotherme de Langmuir. [7-15]

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 monomoléculaire 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. [16-17]

Cet isotherme est exprimé par l'équation suivante :

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

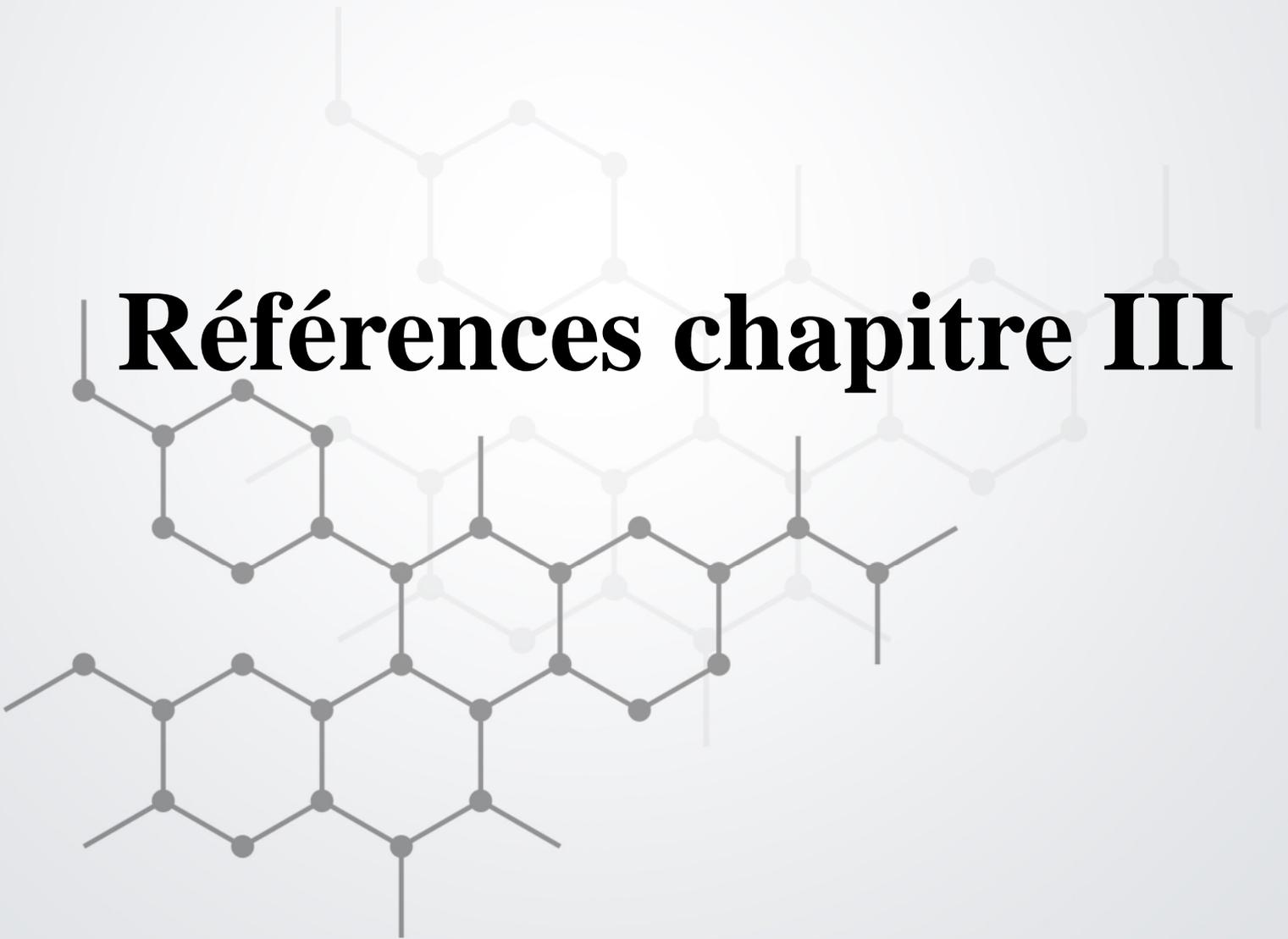
Avec :

θ : taux de recouvrement,

K : constante d'adsorption,

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

Références chapitre III

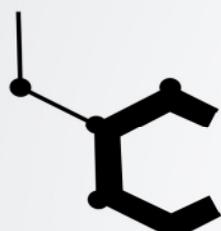


- [1] P. A. Schweitzer, P.E, « Corrosion and Corrosion Protection Handbook », deuxième édition, Marcel Dekker, 1989.
- [2] L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj, A. Bezzar, O. Benali, « La perte de masse dans l'inhibiteur de la corrosion d'un acier », 2013, Vol : 14.
- [3] Lipiar K. M. O. Goni and Mohammad 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. Charoenkitamorn, P. Trong Tue, K. Kawai, O. Chailapakul, Y. Takamura, « Electrochemical Immunoassay Using Open Circuit Potential Detection Labeled by Platinum Nanoparticles », 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] A. Ul-Hamid, « A Beginner's Guide to Scanning Electron Microscopy », Springer, 2018.
- [12] G. Haugstad, « Atomic Force Microscopy Understanding Basic Modes and Advanced Applications », Wiley, 2012.
- [13] E. Peter, W. Paul, « Atomic Force Microscopy », Oxford University Press, 2010.
- [14] H. Jörg Mathieu, E. B. René Gras, « Analyse et technologie des surfaces, Couches minces et tribologie », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Première édition, 2003.
- [15] M. K. Nazal, « Marine Algae Bioadsorbents for Adsorptive Removal of Heavy Metals », IntechOpen, 2019.

Références

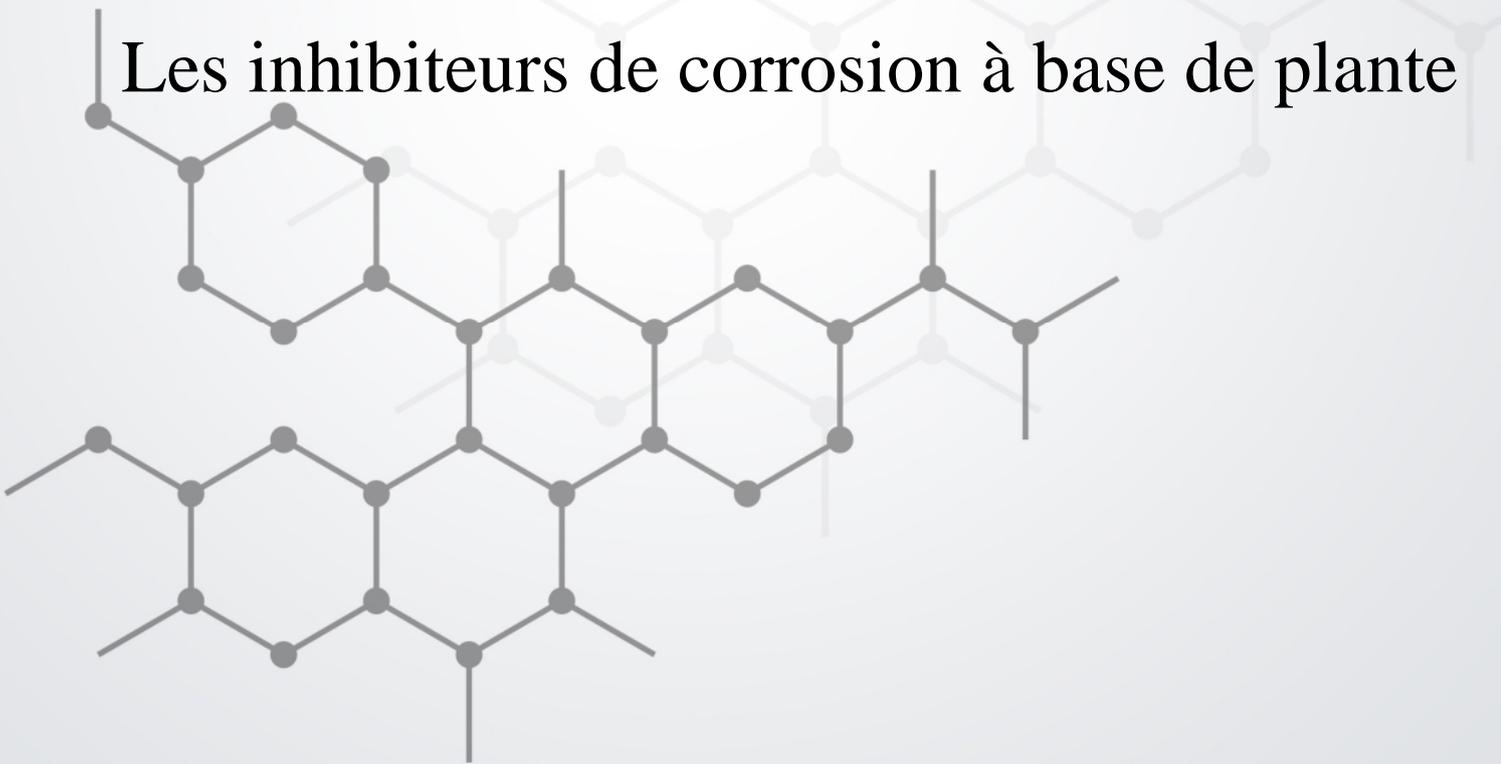
[16] Claud. K. W. Friedli, « Chimie générale pour ingénieur », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Première édition, 2002.

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



Chapitre IV

Les inhibiteurs de corrosion à base de plante



IV.1. Introduction :

Ce chapitre a pour but de démontrer l'efficacité de deux inhibiteurs naturels « Saraca Ashoka » et « Butea monosperma » sur la corrosion de l'acier doux en (0.5M) de H_2SO_4 en utilisant les méthodes gravimétrique, électrochimiques et les méthodes d'analyse de surface.

IV.2. Etude de l'effet de l'extrait de l'inhibiteur de Saraca Ashoka sur la corrosion de l'acier doux dans (0.5M) H_2SO_4 :

Dans des recherches récentes sur l'effet de l'extrait de graines *Saraca ashoka*, une plante appartenant à la famille des légumineuses, a été examinée par *Akhil Saxena et coll* [1] sur la corrosion de l'acier doux dans du H_2SO_4 (0,5M) en utilisant les méthodes suivantes :

- ✓ Les mesures de perte de poids,
- ✓ Les mesures de polarisation potentiodynamique,
- ✓ FT-IR,
- ✓ Le MEB,
- ✓ L'AFM.

L'extrait de grains de Saraca Ashoka contient des constituants antioxydants tels que l'Epicatechine qui donne à l'extrait la capacité d'inhiber la corrosion du métal.

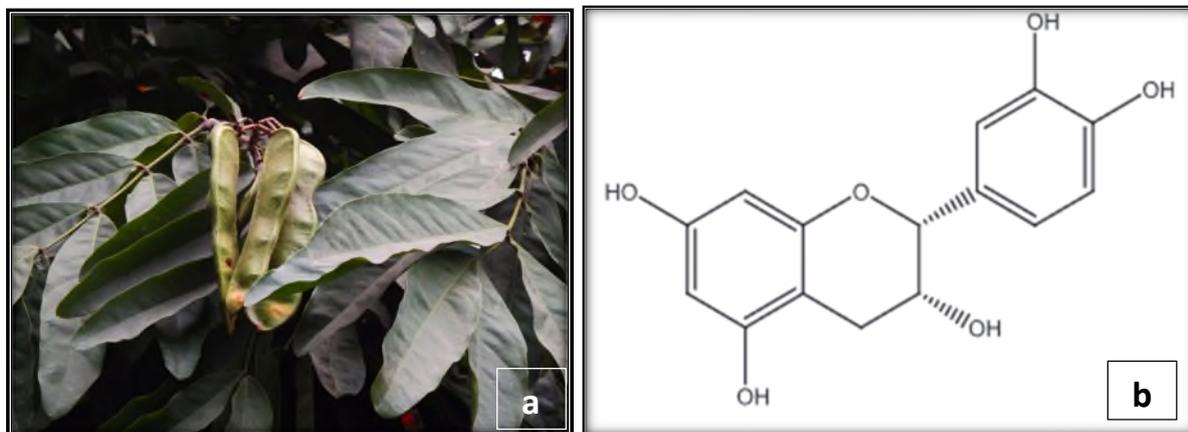


Figure (IV.1) : (a) Image de la plante Saraca ashoka. (b) La structure chimique de l'Epicatechin.

IV.2.1. Résultats et discussion :

IV.2.1.1. Caractérisation de FT-IR :

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, le spectre FTIR de l'extrait de Saraca Ashoka a été utilisé pour vérifier si l'extrait contient des hétéroatomes (N, O, P). L'extrait de Saraca ashoka a été mélangé à la poudre de KBr puis transféré dans une palette pour la caractérisation FTIR dans un spectrophotomètre TIR 8400S avec le nombre d'onde de 500-4000 cm^{-1} (spectre d'infrarouge moyen).

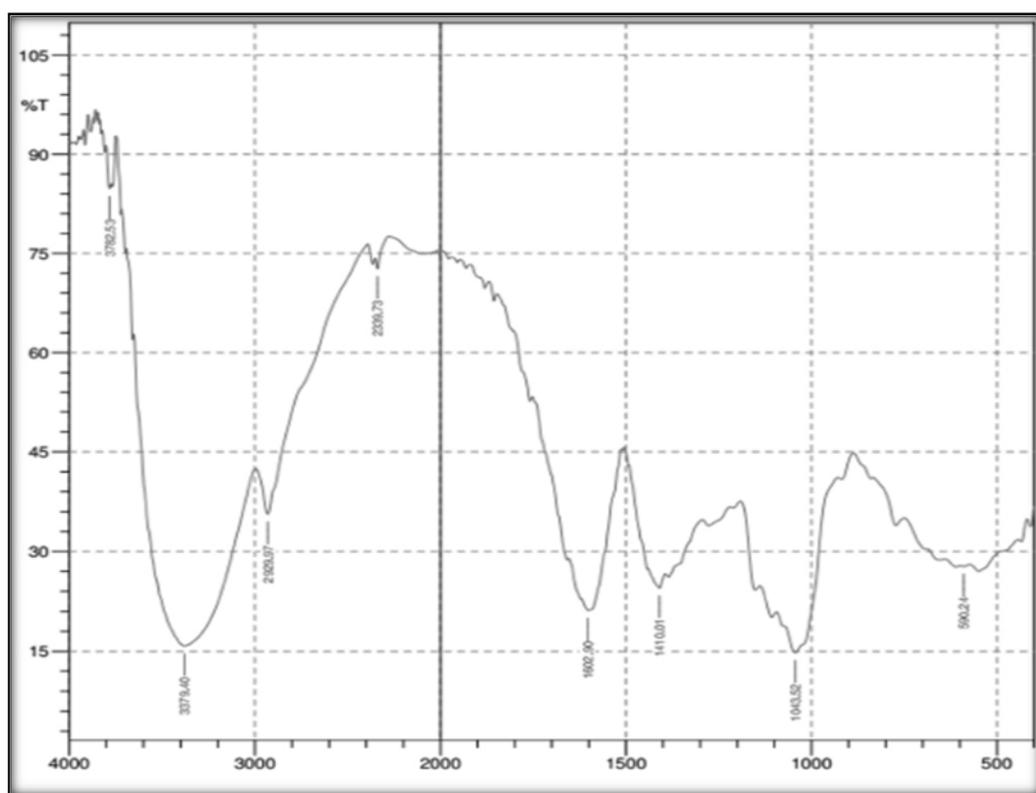


Figure (IV.2) : Spectre FTIR de l'extrait de Saraca Ashoka.

D'après le spectre FTIR les résultats suivants sont obtenus :

Bandes caractéristiques σ (cm^{-1})	Liaison
Un pic centré à 3379,40	O-H
Un pic à 1013,52	C-O
Un pic à 1602,50	Cycle aromatique

Les résultats de la caractérisation par FTIR montrent que la propriété anticorrosion de l'extrait de Saraca Ashoka est dû à la présence d'atomes d'oxygène et de cycles aromatiques dans les composés qui existent dans l'extrait.

IV.2.1.2. Mesures de perte de poids :

Les essais de perte de masse ont été réalisés à une température constante 25 C° en absence et en présence de l'inhibiteur avec différentes concentrations (25, 50, 75, 100 mg.L⁻¹) pendant 24h.

Le tableau (IV.1) montre les valeurs de perte de poids, l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$) et la couverture de surface (θ) pour l'acier doux à différentes concentrations d'extrait de Saraca Ashoka, qui ont été calculées à partir de la perte de poids par les équations suivantes :

$$\theta = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \quad (IV.1)$$

$$\eta (\%) = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \times 100 \quad (IV.2)$$

Où :

w_i et w_0 : sont les valeurs respectives de perte de poids en présence et en absence d'inhibiteur.

Tableau (IV.1) : Les données de la perte de poids pour l'acier doux dans (0,5M) H₂SO₄ sans et avec différentes concentrations d'extrait de Saraca Ashoka à 25 C°.

Solution acide	Concentration d'inhibiteur (Mg/L)	Pert de poids (Mg/h.cm2)	Efficacité η (%)	Taux de couvrage θ
0,5 M H₂SO₄	0	0.0563	00	00
	25	0.0158	71.93	0.7193
	50	0.0125	77.79	0.7779
	75	0.00984	82.52	0.8252
	100	0.00564	89.98	0.8998

Le taux de corrosion de l'acier doux est réduit, après augmentation de la concentration de l'extrait de Saraca. Ce phénomène est causé par l'adsorption des ingrédients actifs de l'extrait de Saraca à la surface de l'acier. La valeur la plus élevée de l'efficacité d'inhibition est obtenue à 100 mg/L.

Pour une analyse plus approfondie du comportement d'adsorption de l'extrait de Saraca Ashoka sur la surface d'acier doux, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisé pour les données expérimentales obtenues par perte de poids. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est un tracé de $\log C/\theta = f(C)$ (Figure IV.3). L'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface d'acier doux par l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par les équations suivantes :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (IV.3)$$

$$\theta = \frac{\eta (\%)}{100} \quad (IV.4)$$

Où :

- θ : est la couverture de surface dans le tableau (IV.1),
- C : est la concentration de l'extrait de Saraca Ashoka ;
- K_{ads} : est la constante d'équilibre d'adsorption, calculée à partir de l'équation (IV.3) est de 89,80 g/L.

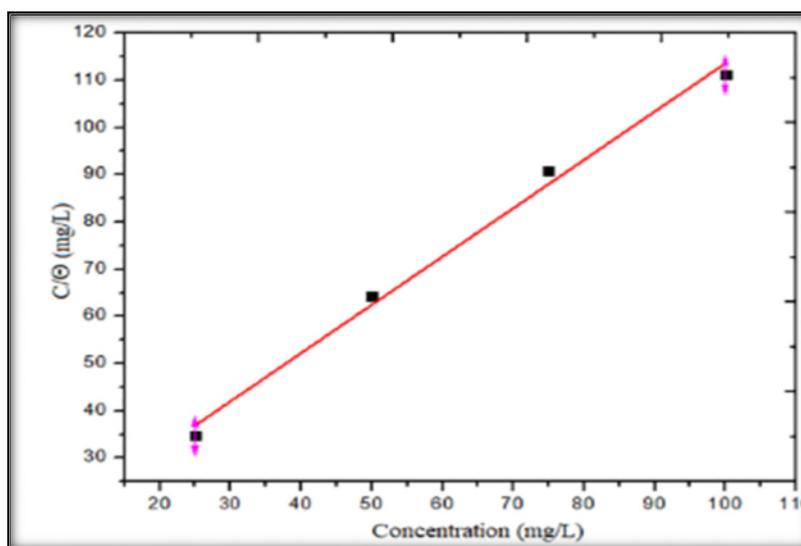


Figure (IV.3) : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extrait d'Ashoka de Saraca sur acier doux dans (0,5M) H_2SO_4 à 298,15 K°.

La figure (IV.3) montre le tracé de $C/\theta=f(C)$, qui est une ligne droite avec une pente presque égale à 1. Elle confirme l'activité d'adsorption de l'extrait de Saraca Ashoka sur la surface de l'acier doux, ce qui indique que les sites d'adsorption typiques à l'interface acier/électrolyte sont occupés par des composés actifs de l'extrait de Saraca Ashoka.

IV.2.1.3. Méthodes électrochimiques :

IV.2.1.3.1. Le potentiel à l'abandon :

Au début des tests, l'électrode de travail a été immergée dans la solution de test pendant 1 h avec une vitesse de balayage de 1 mV/s pour obtenir un potentiel de circuit ouvert stabilisé (OCP).

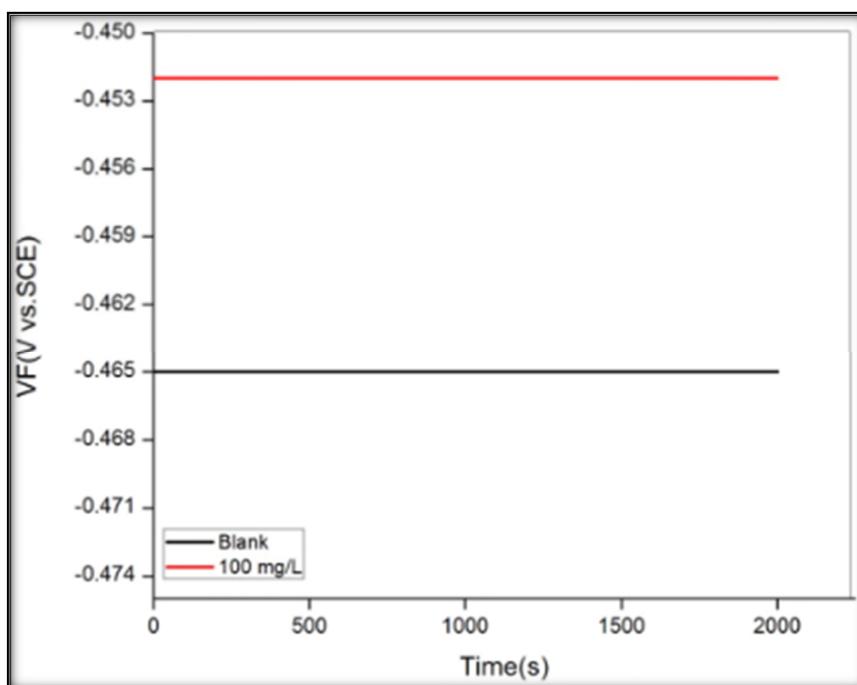


Figure (IV.4) : potentiel d'abandon en fonction pour l'acier doux dans (0,5M) H_2SO_4 (par rapport à la SCE) en l'absence et en présence d'extrait de Saraca Ashoka.

IV.2.1.3.2. Mesures de la polarisation :

L'effet de la concentration de l'extrait de Saraca Ashoka sur le comportement de polarisation de l'acier doux dans du H_2SO_4 (0,5M) a été analysé, les courbes de Tafel ont été enregistrées pour différentes concentrations d'inhibiteur avec un balayage de ± 250 mV par rapport à la SCE., comme le montre la figure (IV.5). Les densités de courant de corrosion ont été calculées par extrapolation des parties linéaires des courbes anodiques et cathodiques jusqu'au point d'intersection du potentiel de corrosion correspondant.

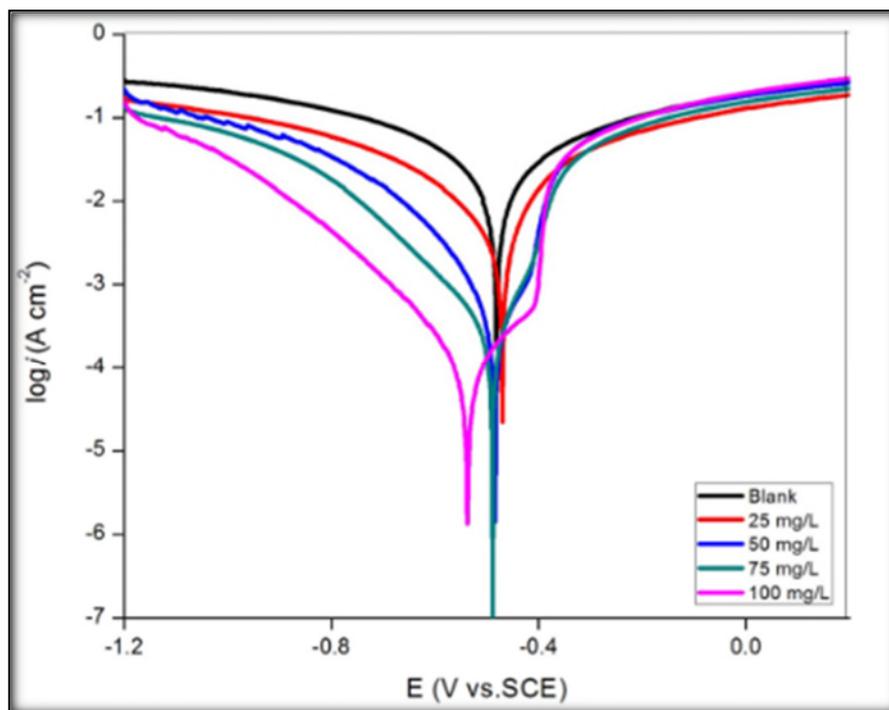


Figure (IV.5) : Courbes de polarisation Tafel pour l'acier doux dans du H₂SO₄ (0,5M) sans et avec différentes concentrations d'extrait de Saraca Ashoka.

La figure (IV.5) montre clairement que chacune des réactions de dissolution anodique du métal et d'évolution cathodique de l'hydrogène ont été inhibée par l'ajout d'inhibiteur au milieu agressif. L'inhibition de ces réactions augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs. Ces résultats indiquent que l'inhibiteur étudié agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte. Les pentes de Tafel anodique et cathodique presque non affectées avant et après l'ajout de l'extrait de Saraca indiquent 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.

Pour une analyse plus approfondie, les paramètres, 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 ($\eta\%$) calculée par l'équation (IV.5), sont présentés dans le tableau (IV.2).

$$\eta (\%) = \frac{i_{0corr} - i_{corr}}{i_{0corr}} \times 100 \quad (IV.5)$$

Où :

- I_{0corr} : représente les valeurs de densité de courant de corrosion sans inhibiteur
- I_{icorr} : représente les valeurs de densité de courant de corrosion avec inhibiteur

Tableau (IV.2) : 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.

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

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.2) montre que la densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de Saraca Ashoka. La plus faible densité de courant de corrosion de $4,0 \times 10^{-4} A/cm^2$ et la plus grande efficacité d'inhibition de 95,48% sont obtenues à la concentration de 100 mg/L.

Il est rapporté que l'extrait de Saraca Ashoka contient des niveaux élevés d'épicatéchine qui peuvent être adsorbés sur la surface de l'acier en donnant π des électrons du

cycle aromatique ou une paire d'électrons des hétéroatomes à l'orbitale d du fer. Ces composés peuvent former un film protecteur en empêchant le transfert des charges et des ions.

IV.2.1.4. Analyse de surface :

Après avoir immergé les échantillons d'acier doux prétraités dans une solution de H_2SO_4 (0,5M) sans et avec un extrait de 100 mg/L pendant 24 heures, les surfaces des échantillons d'acier doux ont été rincées à l'eau ultra-pure et à l'acétone, puis séchées. Les images MEB et de l'AFM ont été prises, pour expliquer la morphologie de la surface.

IV.2.1.4.1. Microscope électronique à balayage :

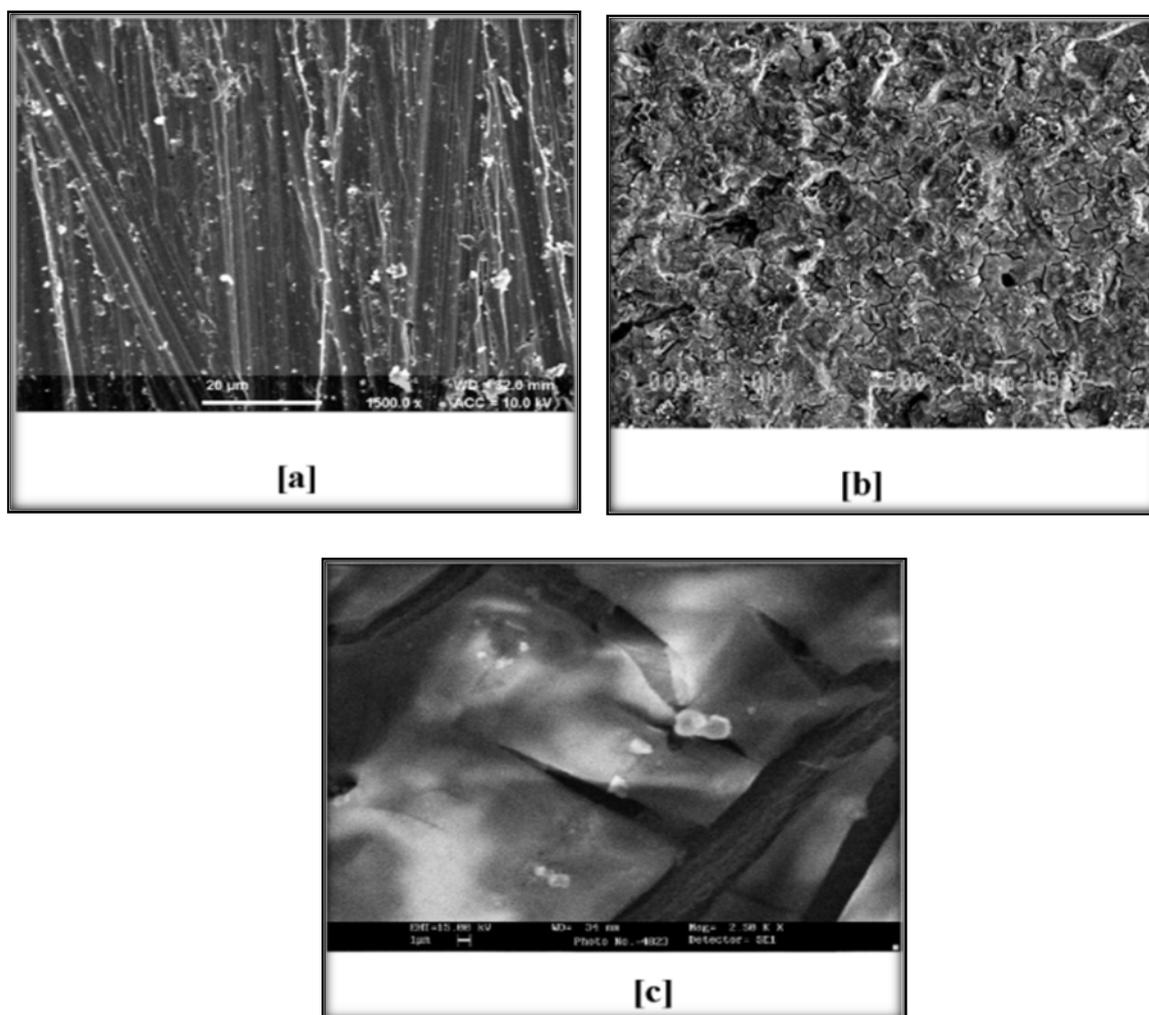


Figure (IV.6) : Images MEB d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) de H_2SO_4 sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) de H_2SO_4 en présence d'extrait de Saraca Ashoka.

La morphologie d'un échantillon d'acier doux immergé dans une solution de H_2SO_4 (0,5M) en l'absence d'inhibiteur est très rugueuse et la surface est donc endommagée par la corrosion de l'acier doux, mais la surface de l'acier doux en présence d'extrait de Saraca Ashoka présente moins de dommages que sur la figure (IV.6) [b], ce qui suggère la formation d'un film d'inhibiteur protecteur à la surface de l'acier doux.

IV.2.1.4.2. Microscope à force atomique :

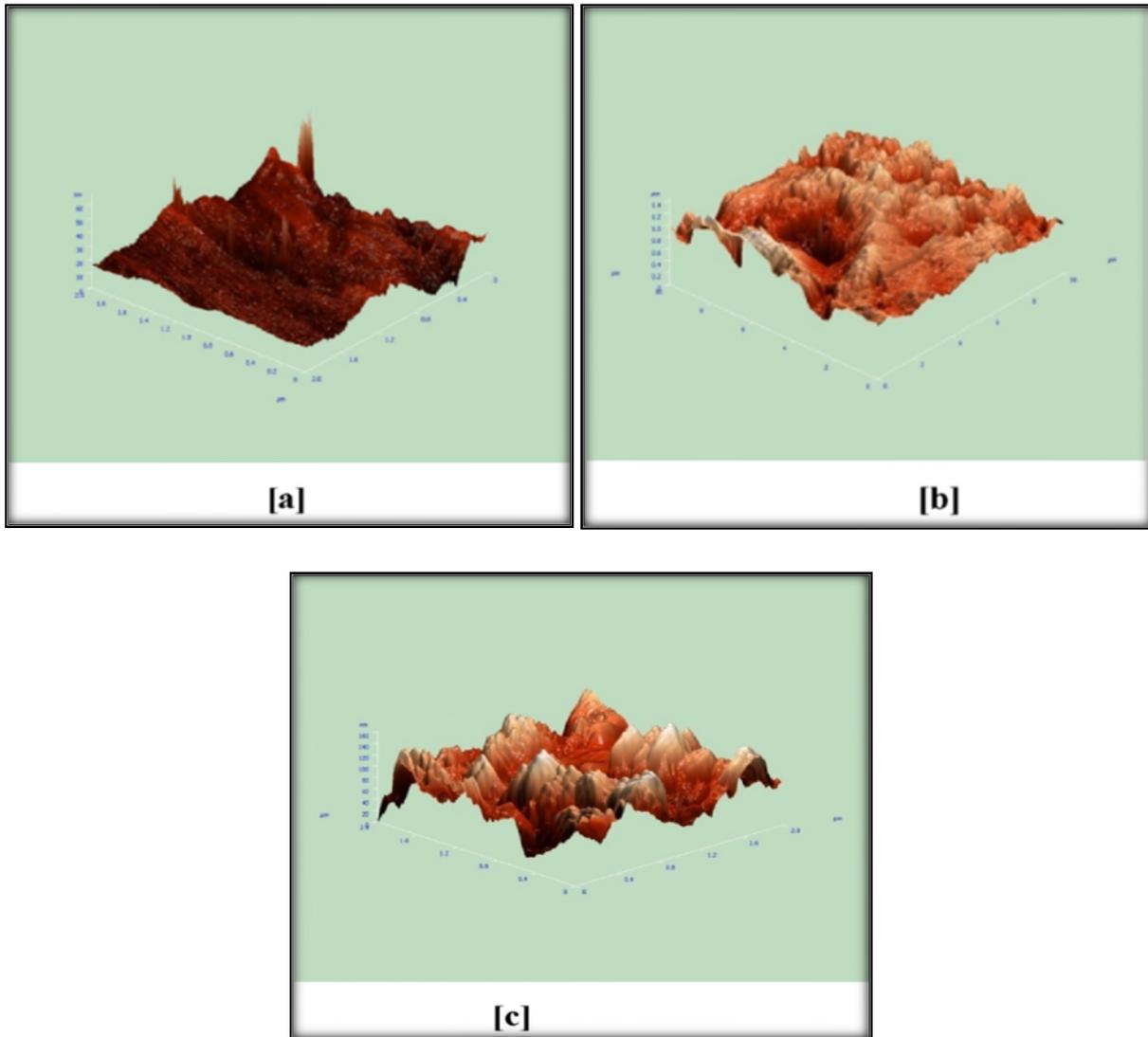


Figure (IV.7) : Images AFM d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) H_2SO_4 sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) H_2SO_4 en présence de l'extrait de Saraca Ashoka [c].

La rugosité moyenne de la surface de l'acier doux poli est de 2,099 nm. En l'absence d'extrait de Saraca Ashoka, la surface de l'acier doux est fortement endommagée en raison de la dissolution du métal dans la solution acide. La rugosité moyenne de la surface dans ce cas

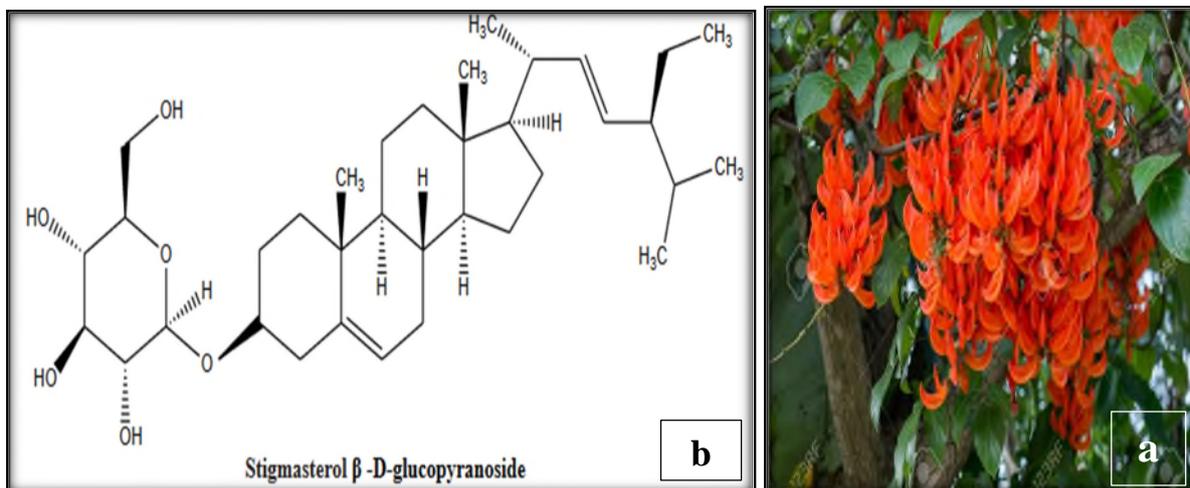
est de 138,807 nm, tandis qu'en présence d'extrait de Saraca Ashoka, la valeur de la rugosité moyenne de la surface est de 48,60 nm. La diminution de la rugosité de surface moyenne de l'échantillon d'acier doux est due à l'adsorption de l'inhibiteur de Saraca Ashoka sur la surface du métal. Cela est dû à la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal.

IV.3. Etude de l'effet de l'extrait de l'inhibiteur de *Butea monosperma* sur la corrosion de l'acier doux dans (0.5M) H_2SO_4 :

L'effet de l'extrait de feuilles de *Butea monosperma* sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de (0.5M) H_2SO_4 a été étudié par *Akhil Saxena et coll* [2], en utilisant les méthodes suivantes :

- ✓ Les mesures de perte de poids,
- ✓ Les mesures de polarisation potentiodynamique,
- ✓ IR,
- ✓ Le MEB,
- ✓ L'AFM.

L'extrait de *Butea monosperma* contient le Stigmasterol β -D-glucopyranoside comme principal composant phytochimique qui confère à la plante les propriétés inhibitrices.



IV.3.1. Résultats et discussion :

IV.3.1.1. Caractérisation de IR :

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, les spectres IR de l'extrait de *Butea monosperma* ont été retirés pour reconnaître la présence de divers groupes fonctionnels dans l'extrait de plante.

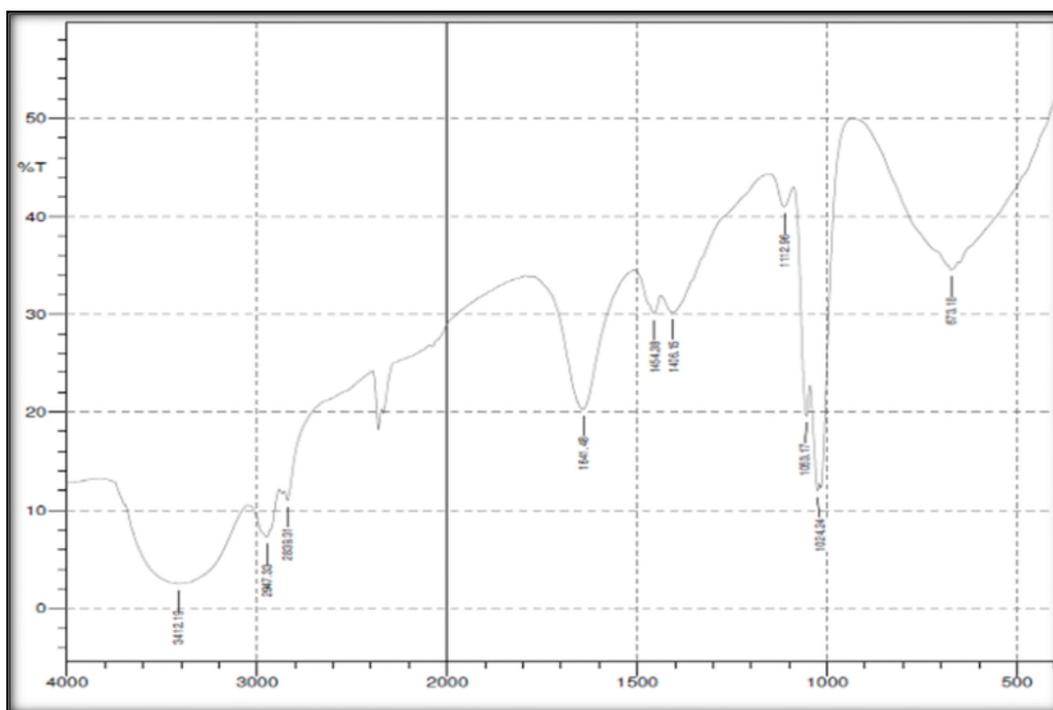


Figure (IV.9) : Spectres IR de l'extrait de *Butea monosperma*.

D'après le spectre IR ces résultats sont obtenus :

Bandes caractéristiques σ (cm ⁻¹)	Liaison
Un pic centré à 3412	O-H
Un pic à 1641	C=C
Un pic à 1024	C-O

À partir des spectres IR, il a été confirmé la présence des hétéroatomes dans l'extrait. Ces hétéroatomes sont responsables de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

IV.3.1.2. Mesures de perte de poids :

Les estimations de la perte de poids ont été faites en absence et en présence de l'inhibiteur avec différentes concentrations (100,200,300,400,500 ppm) pendant 3 heures.

Le tableau (IV.4) montre les valeurs de perte de poids, l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$) et la couverture de surface (θ) pour l'acier doux à différentes concentrations d'extrait de *Butea monosperma*, qui ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$\theta = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \quad (IV.7)$$

$$\eta (\%) = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \times 100 \quad (IV.8)$$

Où :

- w_i : sont les valeurs de perte de poids en présence d'inhibiteur,
- w_0 : sont les valeurs de perte de poids en absence d'inhibiteur.

Tableau (IV.3) : Paramètres de corrosion pour l'acier doux dans du H_2SO_4 (0,5M) sans et avec diverses concentrations de *Butea monosperma*.

Solution acide	Concentration d'inhibiteur (ppm)	Pert de poids (g)	Efficacité ($\eta\%$)	Taux de couvrage (θ)
0.5M H_2SO_4	0	0.23	00	00
	100	0.055	76.086	0.76086
	200	0.04	82.60	0.8260
	300	0.04	82.60	0.8260
	400	0.03	86.95	0.8695
	500	0.034	87.45	0.8745

Les résultats obtenus par l'étude de la perte de poids pour des échantillons d'acier dans du H_2SO_4 (0,5M) sans et avec l'extrait de *Butea monosperma* ont été présentés dans le tableau (IV.4). L'étude de perte de poids souligne clairement que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de *Butea monosperma* et la valeur la plus élevée de l'efficacité d'inhibition est obtenue à 500ppm.

IV.3.1.3. Mesures électrochimiques :

IV.3.1.3.1. Mesures de la polarisation :

L'effet de la concentration de l'extrait de *Butea monosperma* sur le comportement de polarisation de l'acier doux dans du H_2SO_4 (0,5M) a été analysé avec un taux de balayage de 1 mVs^{-1} et les tracés Tafel ont été enregistrés pour différentes concentrations d'inhibiteurs, ils sont représentés sur la figure (IV.10).

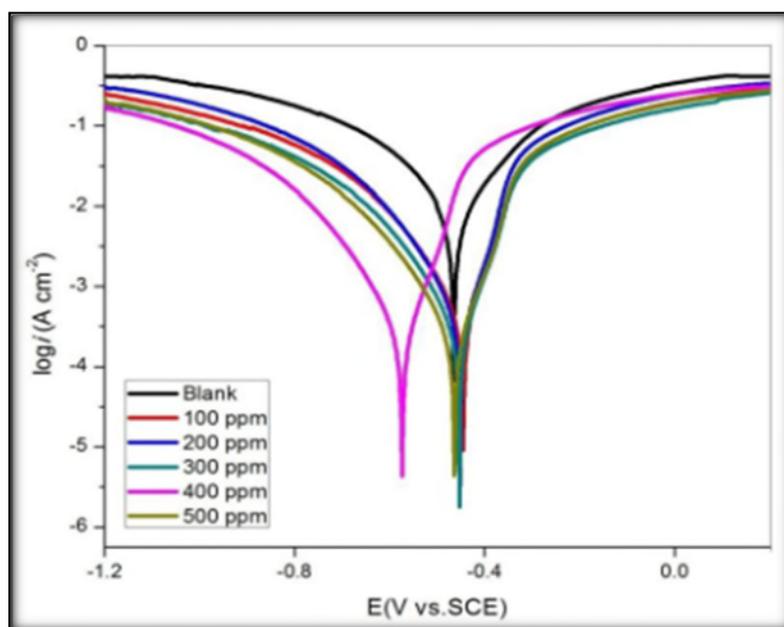


Figure (IV.10) : Courbes de polarisation Tafel pour l'acier doux dans (0,5M) H_2SO_4 avec différentes concentrations d'extrait de *Butea monosperma*.

La figure (IV.10) montre que les pentes de Tafel anodique et cathodique sont presque non affectées avant et après l'ajout de l'extrait de *Butae monosperma*. 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), de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) et de l'efficacité d'inhibition sont données dans le tableau (IV.4).

Tableau (IV.4) : Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans du H₂SO₄ (0,5M) sans et avec différentes concentrations d'extrait.

Concentration de l'inhibiteur (ppm)	E corr (v)	Icorr (A)	βa (V/Dec)	βc (V/Dec)	Efficacité (η%)
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

Les valeurs de tableau (IV.4) montrent clairement que l'inhibition de l'acier doux augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, et la densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. La plus faible densité de courant de corrosion de $1.8 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ et la plus grande efficacité d'inhibition de 97.94% sont obtenues à la concentration de 500 ppm.

IV.3.1.4. Analyse de surface :

Des techniques MEB et AFM ont été utilisées pour étudier l'adsorption de l'extrait de *Butea monosperma* sur les échantillons de l'acier doux. Pour cela, les échantillons d'acier ont été introduits dans du H₂SO₄ (0,5M) sans et avec l'extrait de *Butea monosperma* pendant une période de trois heures, puis les images MEB et AFM des échantillons d'acier doux ont été prises.

IV.3.1.4.1. Microscope électronique à balayage :

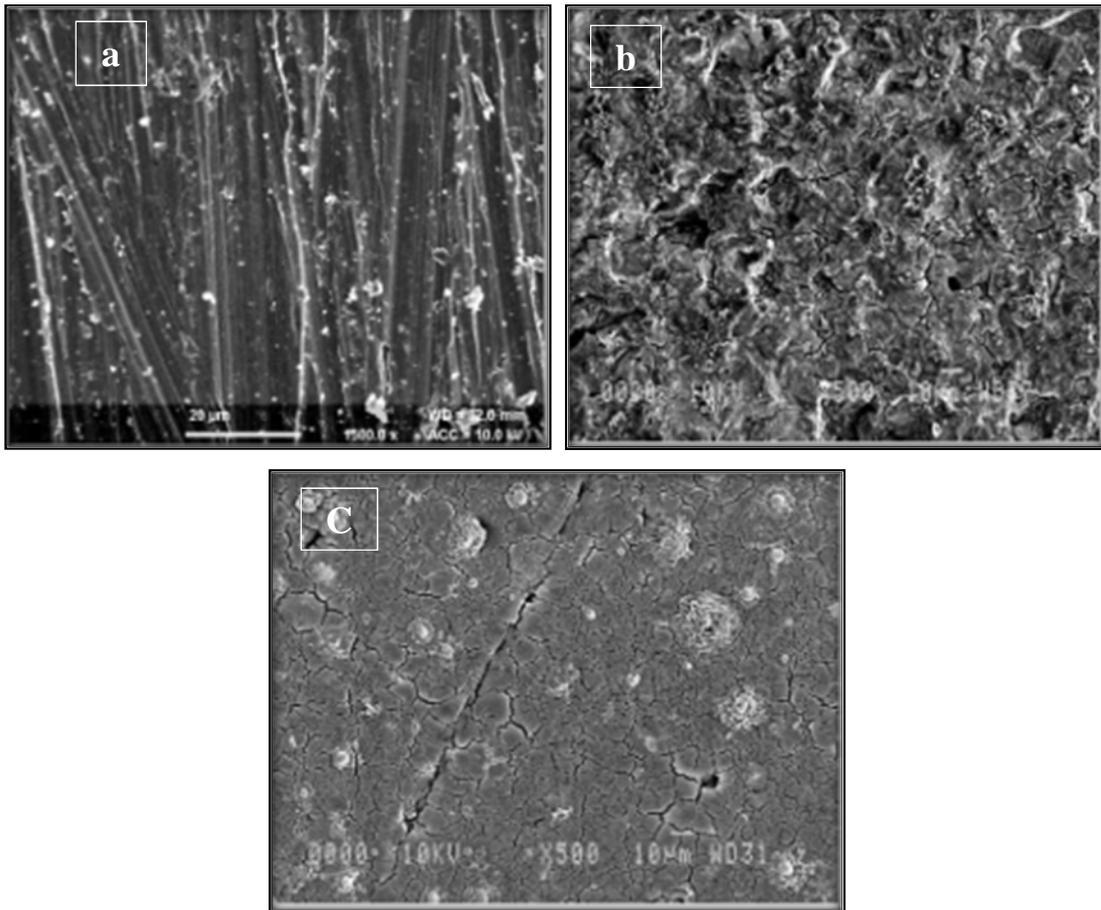


Figure (IV.11) : Images MEB d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) H₂SO₄ sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) H₂SO₄ saturé avec l'inhibiteur Butea monosperma

La morphologie de la surface de l'acier doux en solution de H₂SO₄ (0,5M) après 3 heures d'immersion est rugueuse et endommagée. Lorsque l'inhibiteur est ajouté au milieu la surface de l'acier doux est moins endommagée ce qui explique la formation d'un film protecteur.

IV.3.1.4.2. Microscope à force atomique :

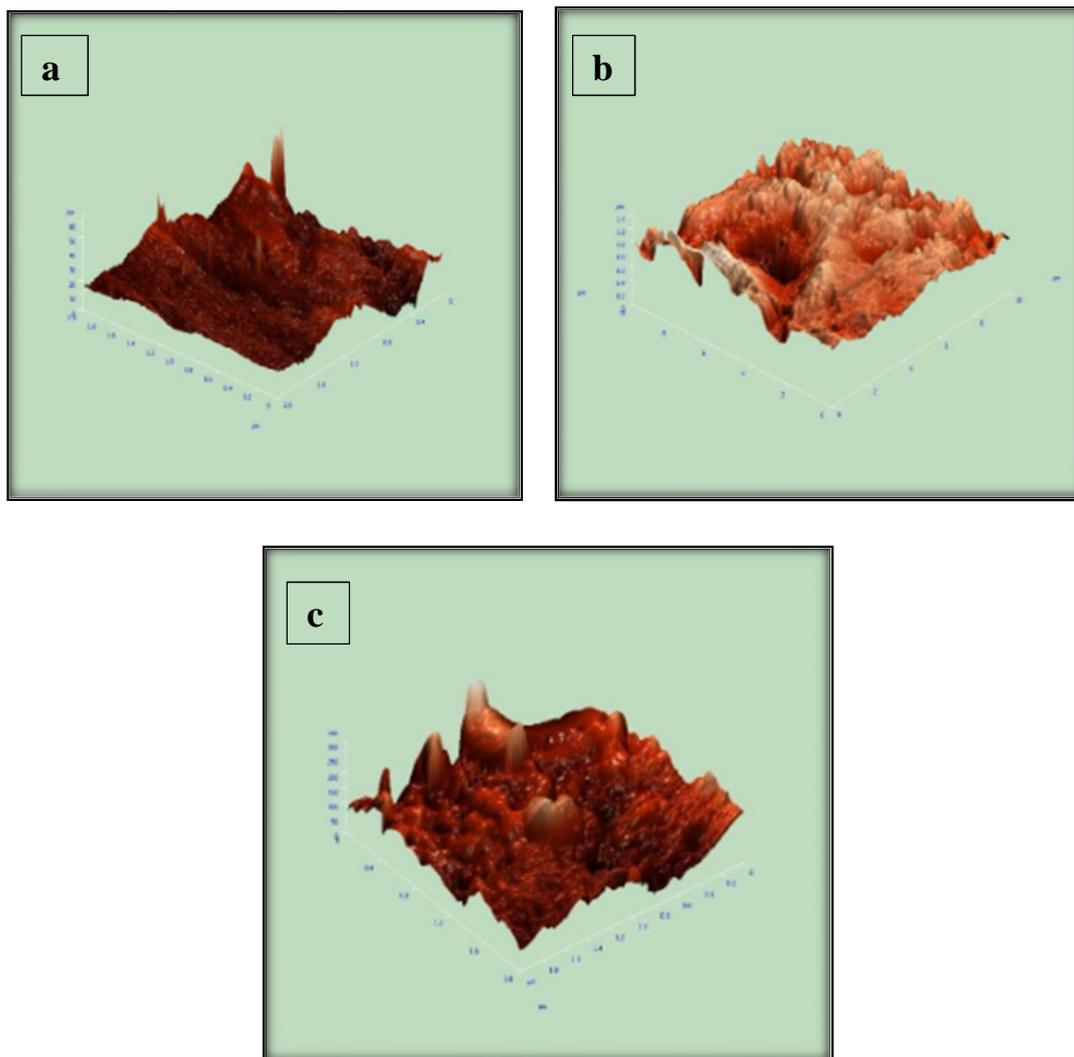


Figure (IV.12) : Images AFM d'acier doux poli [a], d'acier doux immergé dans (0,5M) H_2SO_4 sans inhibiteur [b] et d'acier doux immergé dans (0,5M) H_2SO_4 saturé avec l'inhibiteur de *Butea monosperma* [c].

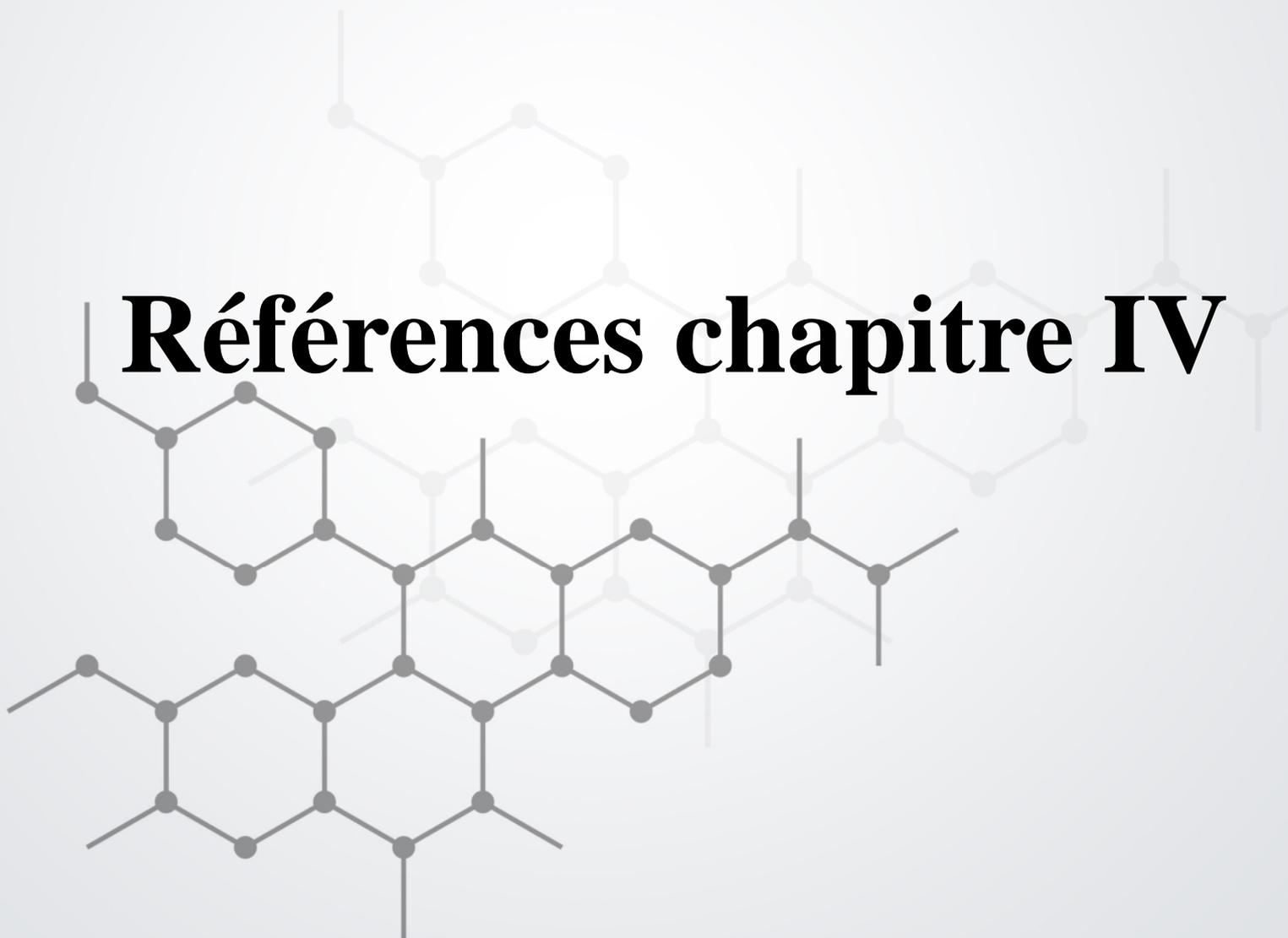
Les images AFM tridimensionnelles d'acier doux dans les 3 cas sont représentées dans la figure (IV.12). La rugosité moyenne de la surface de l'acier doux poli est de 2,099 nm. En l'absence d'extrait de *Butea monosperma*, la surface de l'acier doux est fortement endommagée en raison de la dissolution du métal dans la solution acide. La rugosité moyenne de la surface dans ce cas est de 138,807 nm. En présence d'extrait de *Butea monosperma*, la valeur de la rugosité moyenne de surface est de 27,90 nm. La diminution de la rugosité de surface moyenne de l'échantillon d'acier doux est due à l'adsorption du *Butea monosperma* sur la surface du métal. On peut dire qu'une couche protectrice est formée à la surface du métal.

IV.4. Conclusion :

Sur la base des études présentées précédemment, les conclusions suivantes sont formulées :

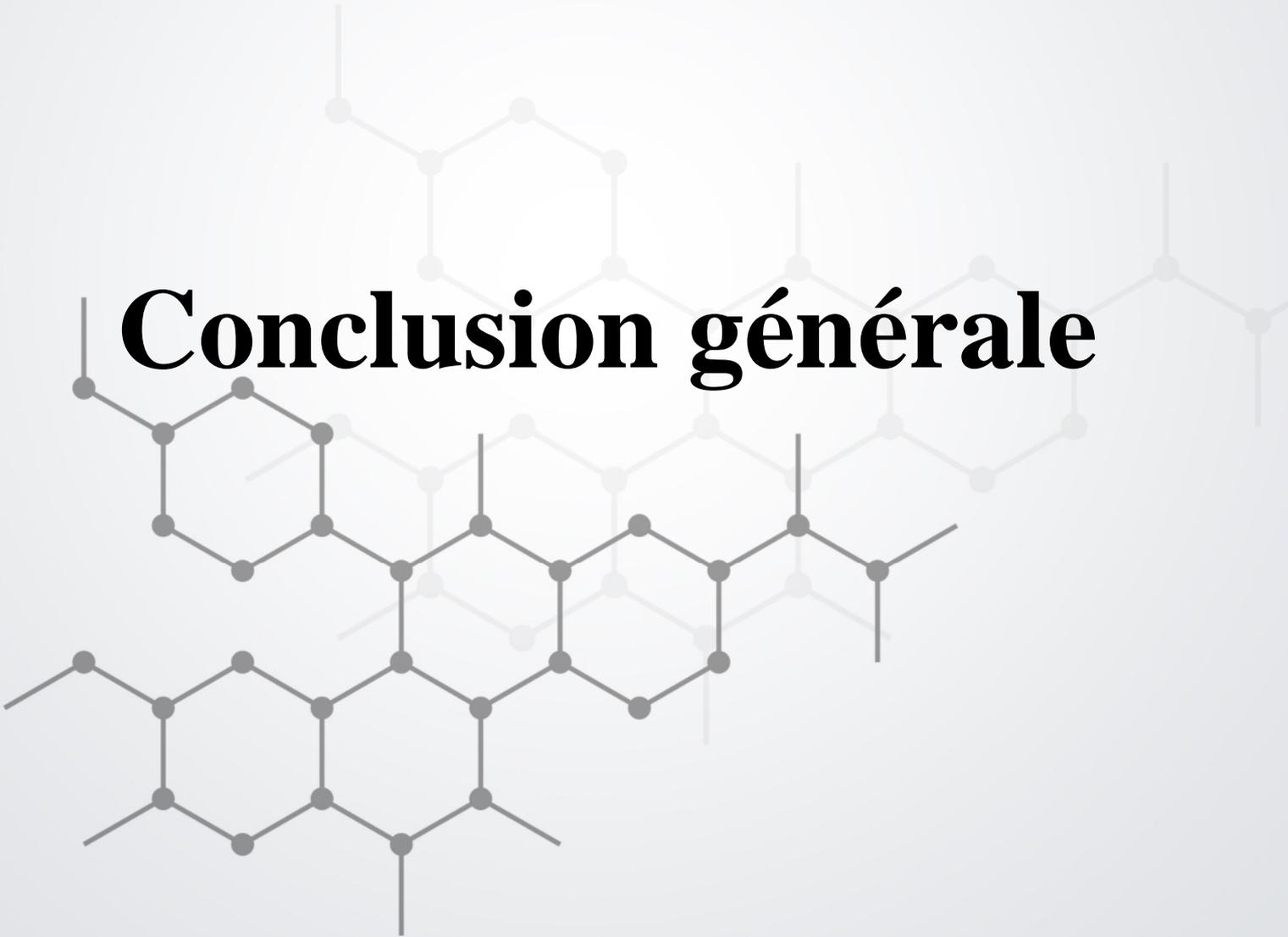
- ✓ Les 2 extrait « Saraca Ashoka » et « Butea monosperma » agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans une solution de H_2SO_4 (0,5M) à très faible concentration.
- ✓ L'efficacité d'inhibition augmente lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.
- ✓ L'étude de polarisation potentiodynamique montre que les deux inhibiteurs peuvent être de type mixte.
- ✓ Les résultats obtenus par le MEB et l'AFM ont confirmé la formation du film superficielle protecteur et l'efficacité des deux inhibiteurs.
- ✓ L'extrait de Butea monosperma représente une meilleure efficacité pour l'inhibition de l'acier doux dans une solution de (0.5M) H_2SO_4 avec une valeur de 97.94% par rapport à l'extrait de Saraca Ashoka qui a atteint une valeur de 95,48%.
- ✓ Les résultats de méthodes gravimétrique et électrochimiques et celles de surface sont en bon accord.

Références chapitre IV



- [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 », 2018, Vol :89.
- [2] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, « Use of Butea monosperma Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ », 2017, Vol : 12.

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.

L'objectif de ce modeste travail est de mettre en évidence l'intérêt des inhibiteurs verts qui représentent non seulement une bonne efficacité inhibitrice mais aussi une compatibilité aux normes de non toxicité et leurs disponibilités.

Concernant les inhibiteurs « Saraca Ashoka » et « Butea monospermade » traités comme exemples dans notre travail nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les deux inhibiteurs présentent une bonne efficacité inhibitrice pour la corrosion de l'acier doux dans une solution de H_2SO_4 (0.5M), ou l'efficacité augmente par l'augmentation de la concentration.
- ✓ L'extrait de Butea monospermade représente une meilleure efficacité pour l'inhibition de l'acier doux dans une solution de (0.5M) H_2SO_4 avec une valeur de 97.94% par rapport à l'extrait de Saraca Ashoka qui a atteint une valeur de 95,48%.
- ✓ La présence des hétéroatomes, des cycles aromatiques et des hétérocycles confèrent à l'extrait la capacité d'inhiber la corrosion du métal.
- ✓ Les résultats de méthodes gravimétrique et électrochimiques et celles de surface sont en bon accord.

Résumé

Les inhibiteurs verts sont très efficaces pour réduire le taux de la corrosion des métaux grâce à la présence des centres actifs dans les extraits des plantes. Ils forment une couche protectrice sur la surface du métal, ces molécules actives peuvent être des hétéroatomes tel que (O, P, S), des cycles aromatiques et des hétérocycles.

Pour mieux expliquer leurs efficacités, des études sur deux inhibiteurs ont été réalisées sur l'acier doux dans une solution H_2SO_4 (0.5M) en absence et en présence des inhibiteurs en utilisant les méthodes électrochimiques stationnaires, la méthode gravimétrique, et méthodes d'analyse de surface : Le MEB, AFM, FT-IR.

Mots clés :

Corrosion, inhibiteurs verts, adsorption, acier doux, méthodes électrochimiques, Saraca Ashoka, Butea monosperma.

Abstract

Green inhibitors are very effective in reducing the corrosion rate of metals due to the presence of active centers in plant extracts that form a protective layer on the metal surface, these active molecules can be heteroatoms such as (O, P, S), aromatic rings and heterocycles.

To better explain their effectiveness, a study on two inhibitors was carried out on mild steel in a H_2SO_4 solution (0.5M) in the absence and presence of the inhibitors using stationary and transient electrochemical methods, gravimetric method, and surface analysis methods: SEM, AFM, FT-IR.

Key words:

Corrosion, green inhibitors, adsorption, mild steel, electrochemical methods, Saraca Ashoka, Butea monosperma.