



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

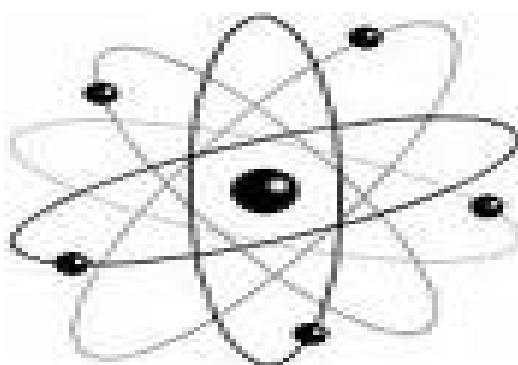


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

***Inhibition de corrosion de l'acier en milieu acide
chlorhydrique (0,5 M HCl) par un extrait aqueux de
peel grenade***

Présenté par:

HEMEIR Abir

Devant le Jury Composé par :

Abdelouahad CHALA

Saida MARMI

Nadjette Belhamra

Professeur

M.CB

M.CB

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider- Biskra

Université Med Khider - Biskra

Président

Rapporteur

Examineur

Année Universitaire

2017-2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

Ma mère et mon père qui me sont très chers.

Ma tante en témoignage de tout mon amour.

Ma soeur : Rayan

Mes frères : oussama – mohamed naïl

Ma cousine et ma deuxième soeur : Amira

Toute la famille.

Tous mes collègues et amis.

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier dieu, le tout puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique et chimie des matériaux de la faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie et laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de Biskra.

Il y a des gens qui apprécient l'importance du succès, et il y a des gens qui récoltent de la créativité. J'exprime mes profonds remerciements à l'encadreur de cette mémoire Mlle Marmi Saïda, pour son aide précieuse, sa confiance ses encouragements, Merci beaucoup.

Je souhaite également remercier Pr. Abdelouahad CHALÀ, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ce mémoire. Et Dr Belhamra Nadjette qui examiner ce mémoire.

Je tiens enfin, à exprimer ma profonde gratitude pour tous mes amis, mes enseignants et ma famille.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1. Facteurs de la corrosion.....	09
Tableau I.2. Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux.....	10
Tableau I.3. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	18

Chapitre II

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier C45 étudié.....	24
--	----

Chapitre III

Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence de l'inhibiteur «Extraction de peel grenade».....	34
Tableau III.2. Vitesse de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de L'extraction de peel grenade.....	36
Tableau III.3. Vitesse de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de l'extraction de peel grenade.....	38
Tableau III.4. Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans 0,5 M HCl en l'absence et en présence de l'extraction de peel grenade.....	41
Tableau III.5. Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur.....	42
Tableau III.6. Variation de θ en fonction de la concentration d'inhibiteur.....	43
Tableau III.7. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (extrait de peel grenade).....	47
Tableau III.8. Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures.....	47
Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques de l'extrait de peel grenade en 0,5 M HCl pour différentes températures.....	49
Tableau III.10. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans 0,5 M HCl sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.....	52
Tableau III.11. Variation de θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur (extrait de peel grenade).....	54
Tableau III.12. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (extrait de peel grenade).....	55

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Fig.I.1. Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	04
Fig.I.2. Corrosion uniforme : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.....	05
Fig.I.3. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqure.....	06
Fig.I.4. Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	06
Fig.I.5. Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	07
Fig.I.6. Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).....	07
Fig.I.7. Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	08
Fig.I.8. La corrosion sous contrainte.....	09
Fig. I.9. Métal au contact d'un milieu agressif.....	12
Fig.I.10. Propriétés des inhibiteurs.....	12
Fig.I.11. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	14
Fig. I.12. Diagramme d'Evans montrant le déplacement le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	16

Chapitre II

FigII.1. Une polisseuse mécanique.....	25
Fig.II.2. Les étapes de préparation d'extrait de la peel grenade.....	26
Fig.II.3. Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue.....	27
Fig.II.4. La cellule électrolytique.....	28
Fig.II.5. Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique.....	29
Fig.II.6. Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.....	30
Fig.II.7. Diffractomètre des rayons X.....	32
Fig.II.8. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3.....	32
Fig.II.9. Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide	33

Chapitre III

Fig.III.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	35
---	----

Fig.III.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	35
Fig.III.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'inhibiteur.....	37
Fig.III.4. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température.....	39
Fig.III.5. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la température..	39
Fig.III.6. Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 0,5 M HCl en l'absence et en présence de l'extrait de peel grenade.....	40
Fig.III.7. Courbes de $\log (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$	42
Fig.III.8. Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Langmuir.....	44
Fig.III.9. Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Temkin.....	44
Fig.III.10. Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Frumkin.....	45
Fig.III.11. Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Freundlich.....	45
Fig.III.12. Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle d'El-Alwado.....	46
Fig.III.13. Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Flory Huggins.....	46
Fig.III.14. L'évolution de K en fonction de la température $(\ln K)=f(1/T)$	48
Fig.III.15. L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.....	49
Fig.III.16. Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5 M HCl sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.....	51
Fig.III.17. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	53
Fig.III.18. Variations de la vitesse de corrosion et La résistance de polarisation en fonction de la concentration de l'extrait de peel grenade.....	53
Fig.III.19. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 0,5 M HCl en présence de l'extrait de peel grenade à 22° C.....	54
Fig.III.20. Variation de l'efficacité inhibitrice du en fonction de sa concentration dans 0,5 M HCl obtenu par les deux méthodes d'études.....	55
Fig.III.21. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 2h d'immersion dans (0,5 M HCl : a) blank (b) en absence d'inhibiteur, (c) en présence d'inhibiteur.....	57

Fig.III.22. DRX de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur.....	58
---	----

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	03
I.2. Définition de la corrosion.....	03
I.3. Classification de la corrosion.....	04
I.3.1. La corrosion chimique.....	04
I.3.2. La corrosion électrochimique.....	04
I.4. Les Formes de corrosion.....	05
I.4.1 Corrosion uniforme.....	05
I.4.2. Corrosion par piqûres.....	05
I.4.3. Corrosion intergranulaire.....	06
I.4.4. Corrosion galvanique.....	06
I.4.5. Corrosion sélective.....	07
I.4.6. Corrosion caverneuse.....	07
I.4.7. Corrosion filiforme.....	08
I.4.8. Corrosion sous contraintes.....	08
I.5. Facteurs de la corrosion.....	09
I.6. Moyens de protection contre la corrosion.....	09
I.6.1. Protection Par inhibiteurs de corrosion.....	11
I.6.1.1. Historique.....	11
I.6.1.2. Définition de l'inhibiteur.....	11
I.6.1.3. Propriétés.....	12
I.6.1.4. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	13
I.6.1.5. Domaines d'utilisations.....	13
I.6.1.6. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	13
I.6.1.7. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	14
I.6.1.7.1. Nature de l'inhibiteur.....	14
a- Les inhibiteurs organiques.....	14

b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	15
I.6.1.7.2. Classification par réaction partielle.....	15
a- Les inhibiteurs cathodiques.....	15
b- Les inhibiteurs anodiques.....	15
c- les inhibiteurs mixtes.....	15
I.6.1.7.3. Classification Par domaine d'application.....	16
a- Inhibition en milieu acide.....	16
b- Inhibition en milieu neutre.....	16
I.6.1.7.4. Classification par mécanisme réactionnel.....	17
a- Les inhibiteurs passivant.....	17
b- Adsorption des inhibiteurs.....	17
c- Inhibition par précipitation.....	18
I.6.1.8. Isothermes d'adsorptions et paramètres thermodynamiques.....	18
I.6.1.8.1. Isothermes d'adsorptions.....	19
a- Isotherme de Langmuir.....	19
b- Isotherme de Temkin.....	19
c- Isotherme de Frunkin.....	19
d- Isotherme de type Freundlich	20
I.6.1.8.2. Les Paramètres thermodynamiques.....	21
a- L'enthalpie libre standard (ΔG_{ads}^0).....	21
b- Energie d'activation (E_a).....	21
c- L'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a).....	22

Chapitre II : Matériaux et Procédures expérimentales

II. 1. Introduction.....	24
II. 2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires.....	24
II. 2.1. Matériau utilisé.....	24
II. 2.2. Matériels utilisés.....	24
II. 2.3. Les Produits chimiques.....	24
II. 3. Mode opératoire.....	24
II. 3.1. Préparation des échantillons.....	24
II. 3.2. Préparation des solutions.....	25

II. 3.2.1. Solutions électrolytiques.....	25
II. 3.2.2. Solutions inhibitrice.....	25
II. 4. Techniques d'essais.....	26
II. 4.1. Techniques de la masse perdue.....	26
II.4.1.1. Théorie et principe de la technique de masse perdue.....	26
II.4.1.2. Manipulation de la technique de masse perdue.....	27
II. 4.2. Les courbes de polarisation.....	28
II. 4.2.1. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage.....	28
II. 4.2.2. Manipulation de la technique potentiodynamiques.....	28
II. 5. Méthodes d'analyses.....	31
II. 5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
II. 5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction.....	34
III.2. La méthode de la masse perdue.....	34
III.2.1. L'effet de la concentration.....	34
III.2.2. Influence de temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice.....	36
III.2.3. L'effet de la température.....	38
III.2.3.1. Isotherme d'adsorption	43
III.2.3.1.1. Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	47
III.3. Etude électrochimique.....	50
III.3.1. Les courbes de polarisation.....	50
III.4. Etude structurale.....	56
III.4.1. La morphologie.....	56
III.4.2. Diffraction des rayons X.....	58
Conclusion générale.....	60
Références bibliographiques.....	62

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est de plus en plus perçue comme une préoccupation permanente et commune dans plusieurs secteurs industriels aussi bien en Algérie qu'en d'autres pays. C'est donc un ennemi industriel redoutable qui cause la détérioration des équipements et des installations. La gravité du phénomène n'est plus à dire, car le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [2].

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les nouvelles directives universellement concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et

biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C).

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

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives universellement car écologiquement inacceptables [3].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc....). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion de nouveaux composés organiques (L'extraction de peel grenade) sur la corrosion de l'acier en milieu d'acide chlorhydrique 0,5 M à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation) et par la méthode de perte de masse (la gravimétrie).

Ce travail est divisé en trois Chapitres essentielles comportant ainsi:

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

Dans La deuxième chapitre, on a présenté les matériaux utilisés et les procédures expérimentales.

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

Une conclusion générale résume les principaux résultats entrepris.

Chapitre I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [4].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

I.2. Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044 (1999), la définition officielle de la corrosion, est la suivante :

« Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs ».

La corrosion est, donc, la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant le quel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés [5].

I.3. Classification de la corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en deux grandes classes : chimique et électrochimique [6].

I.3.1. La corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

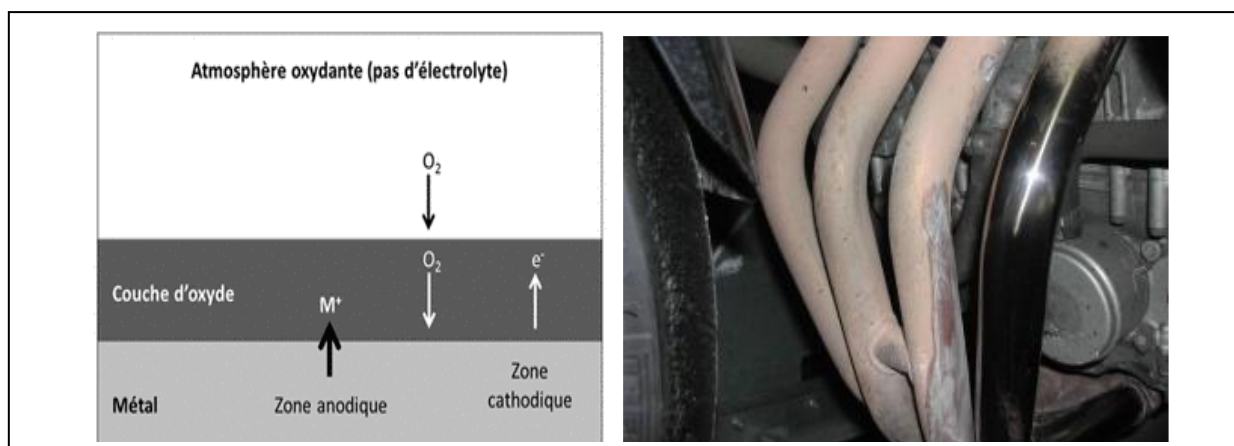


Fig. I.1. Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement [6].

I.3.2. La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

I.4. Les Formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal.

I.4.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [7].



Fig.I.2. Corrosion uniforme : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés [6].

I.4.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la Surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La Corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium).

Selon la figure 3 ce type de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [7].

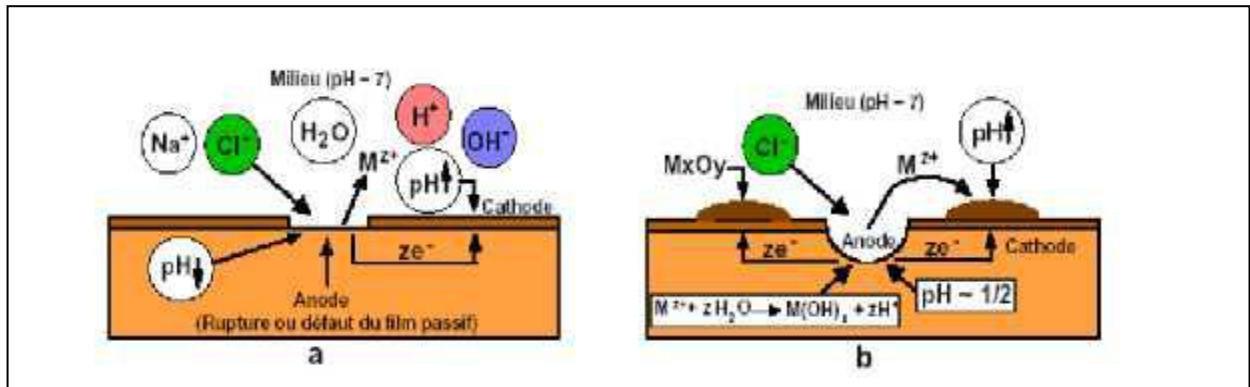


Fig.I.3.Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqure [7].

I.4.3. Corrosion inter granulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) [7].

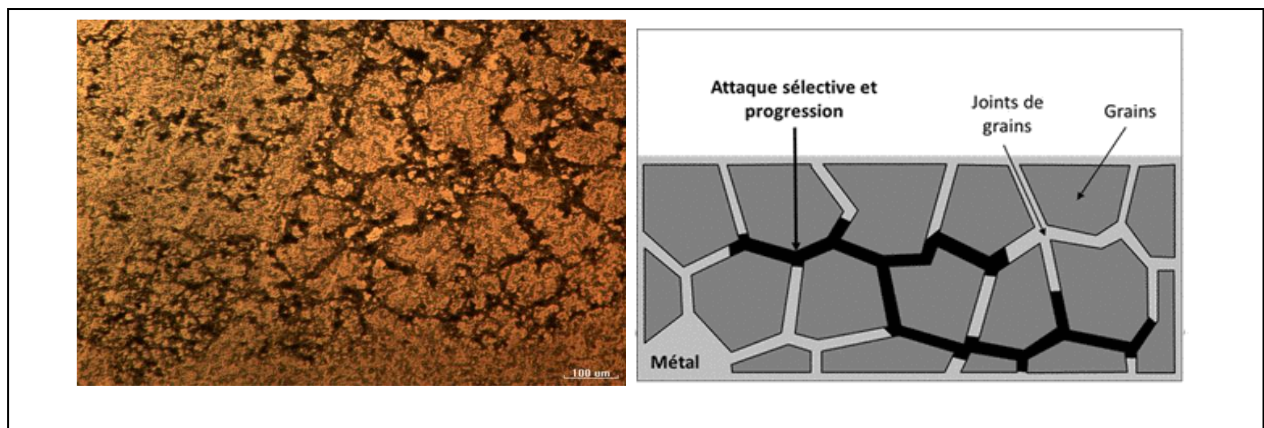


Fig.I.4.Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [6].

I.4.4. Corrosion galvanique

Contrairement à certains types de corrosion tels que la corrosion intergranulaire, la corrosion par piqure, la corrosion galvanique est largement indépendante des données métalliques des matériaux. Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la solution.

La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquence d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle résulte de la formation d'une pile (figure 4) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque [7].

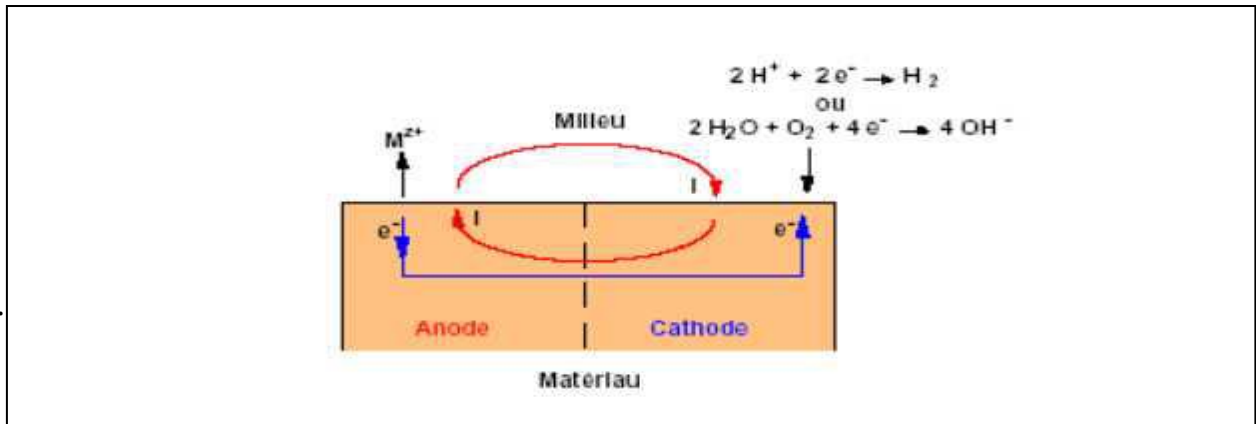


Fig.I.5. Représentation schématique d'une pile de corrosion [7].

I.4.5. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrode ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [7].

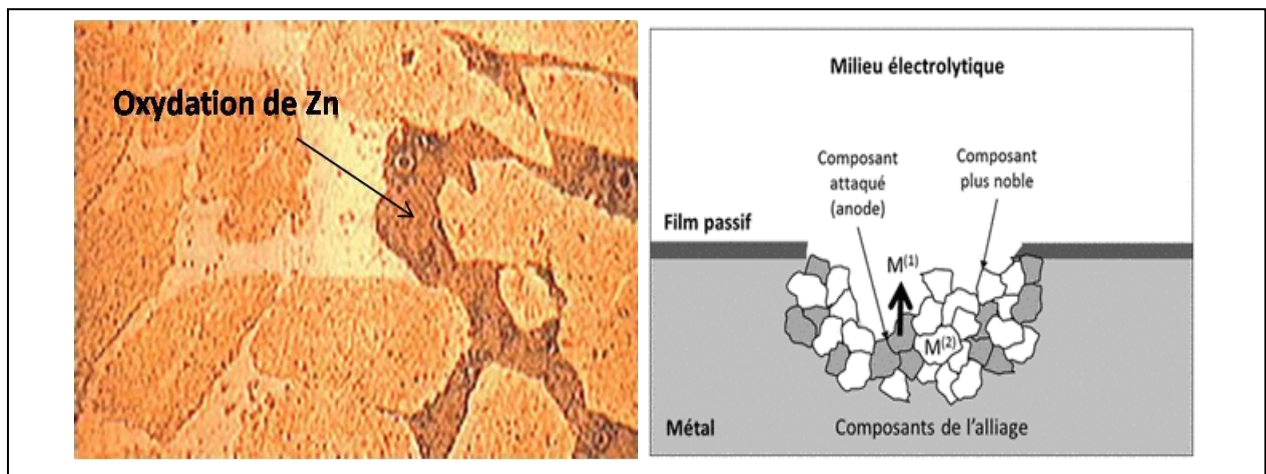


Fig.I.6.Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc) [6].

I.4.6. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus [7].

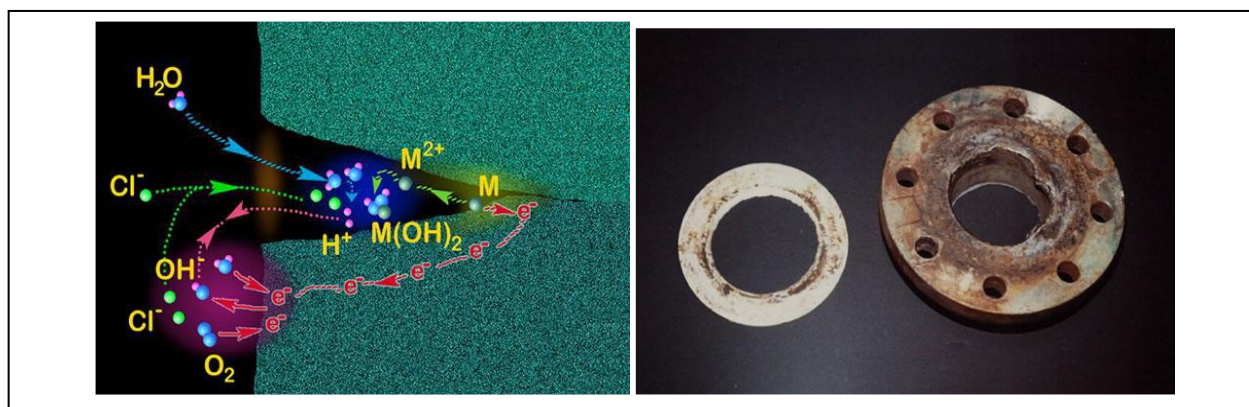


Fig.I.7.Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse [6].

I.4.7. Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20C° et 30C°. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme.

La présence d'ions agressifs tels que Cl, SO₄, CO₃ favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement [7].

I.4.8. Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, à savoir une d'initiation et une de propagation.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température [7].

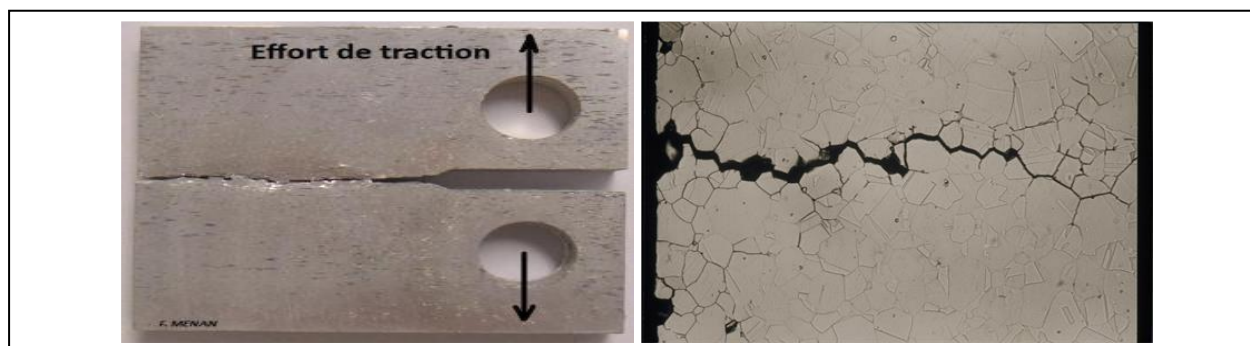


Fig.I.8.La corrosion sous contrainte [6].

I.5. Facteurs de la corrosion

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

Tableau I.1. Facteurs de la corrosion [8].

Facteurs définissant le mode d'attaque	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les Conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif. - Teneur en oxygène. - pH du milieu - addition d'inhibiteurs - température - pression	- Composition de l'alliage. - procédé d'élaboration - Impuretés. - Traitements thermiques. - Traitements mécaniques. - Additions protectrices.	- état de surface. - forme des pièces - sollicitations mécaniques - Emploi d'inhibiteurs. - procédés d'assemblage	- Vieillessement. - tension mécanique. - Température. - modification des revêtements protecteurs.

I.6. Moyens de protection contre la corrosion

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion permettent d'isoler le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Le tableau I.2 résume ces moyens de protection.

Tableau I.2. Les différents moyens de protection contre la corrosion des métaux [9-10].

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

I.6.1. Protection par inhibiteurs de corrosion

I.6.1.1. Historique

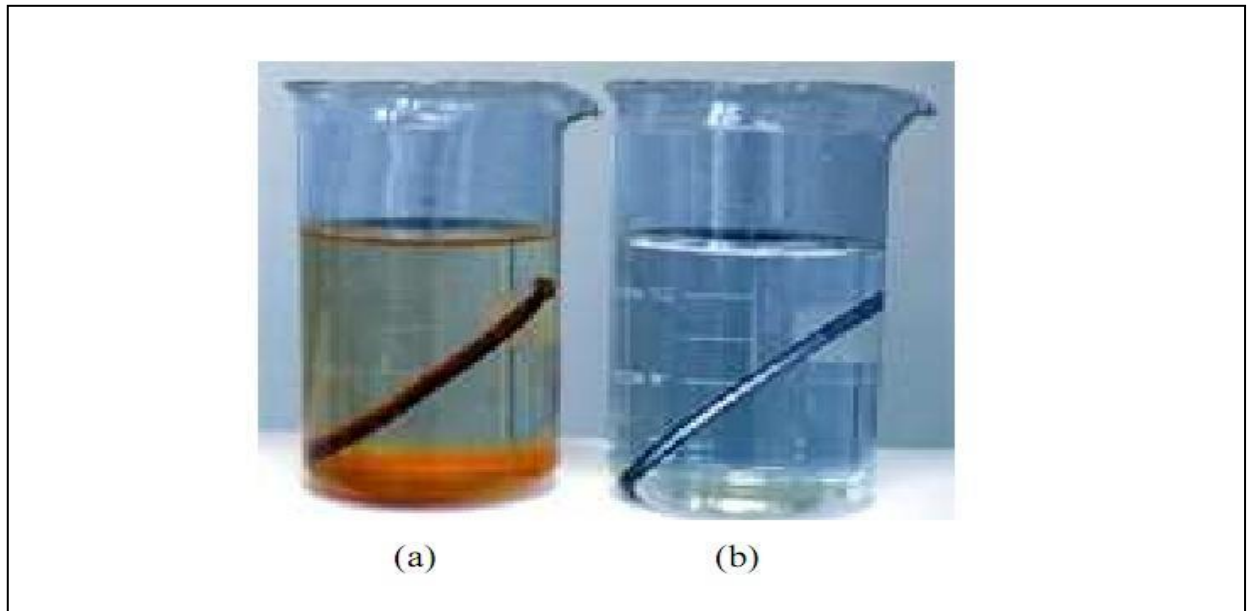
Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il ya quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation ,des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [11].

I.6.1.2. Définition de l'inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle ajoutée à un environnement en faible concentration [12].



**Fig. I.9.Métal au contact d'un milieu agressif
(a)-sans inhibiteur de corrosion (b)-avec inhibiteur de corrosion [12].**

I.6.1.3. Propriétés inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion doit en premier lieu réduire la vitesse de corrosion de l'acier tout en étant efficace à faible concentration et pour une longue durée et surtout ne pas influencer les propriétés mécaniques du béton. Il doit pouvoir pénétrer dans le béton et être compatible avec ses différents constituants. Les fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont présentées sur la Figure I.10 [13].

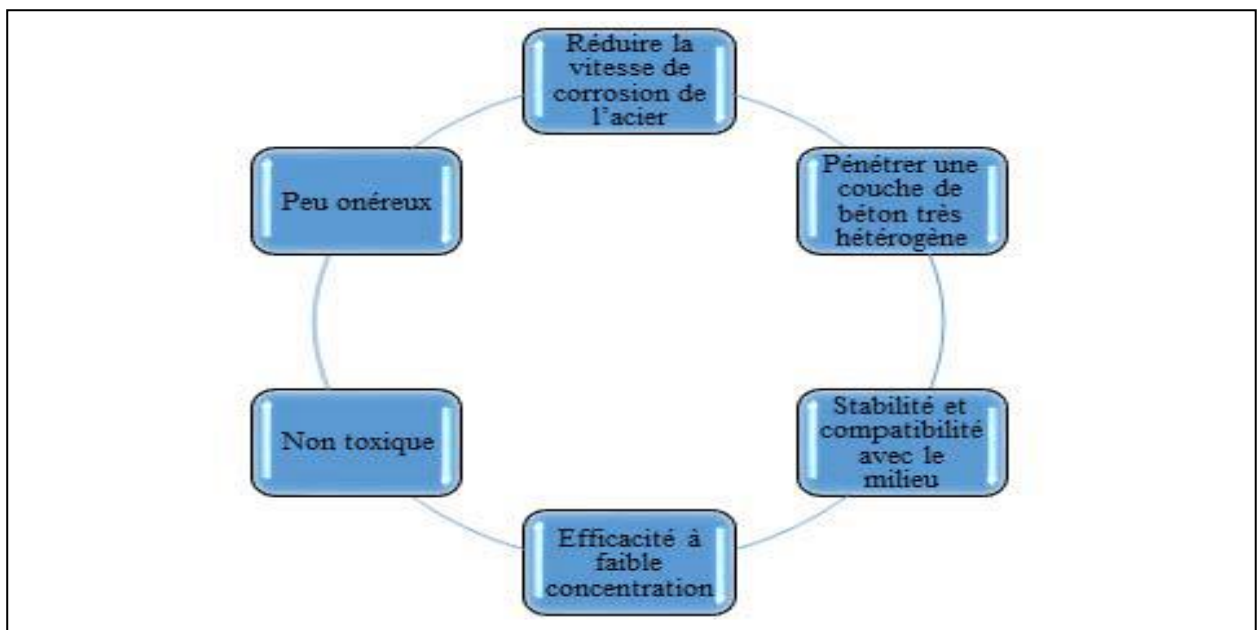


Fig.I.10.Propriétés des inhibiteurs [13].

I.6.1.4. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

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

- Soit comme **protection permanente** ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [12].
- Soit comme **protection temporaire** ; pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

b- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.6.1.5. Domaines d'utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [14].

I.6.1.6. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion

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

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

Où : u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs; u est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs [14].

I.6.1.7. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons Fig.I.11

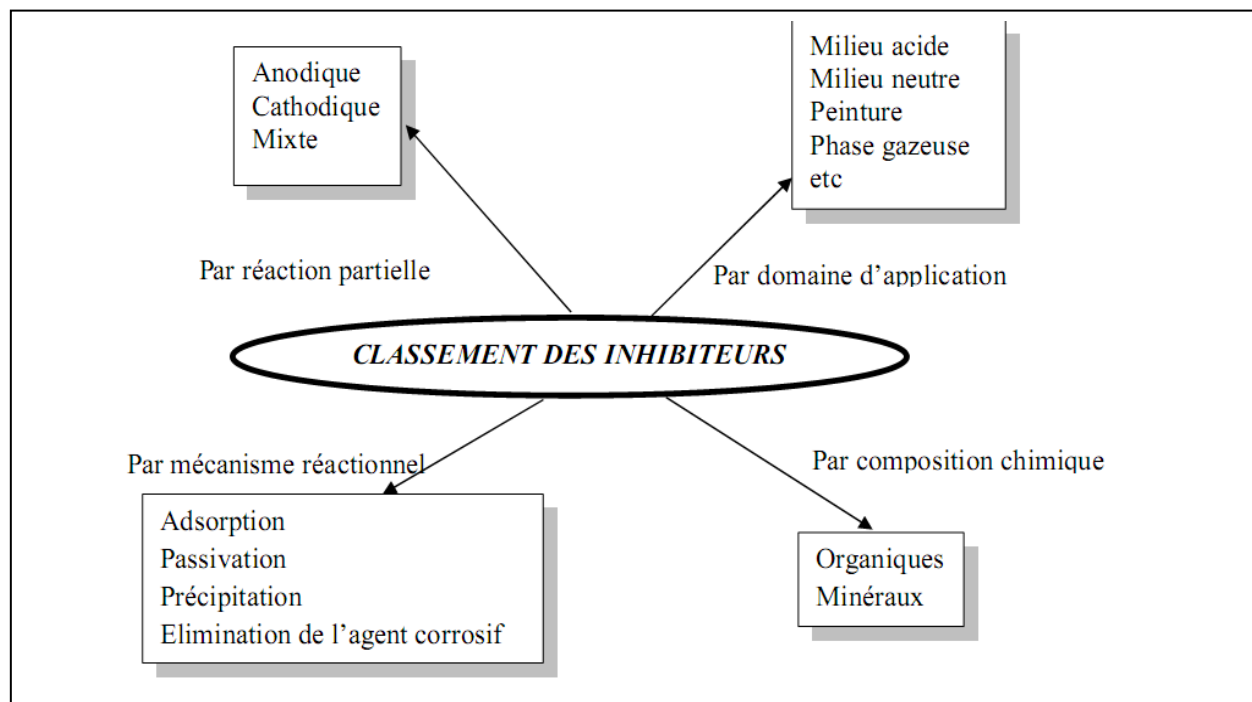


Fig.I.11. Classement des inhibiteurs de corrosion [15].

I.6.1.7.1. Nature de l'inhibiteur

a- Les inhibiteurs organiques

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

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical aminé ($-NH_2$),
- le radical mercapto ($-SH$),
- le radical hydroxyle ($-OH$),
- le radical carboxyle ($-COOH$) [11].

b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus 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 ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [11].

I.6.1.7.2. Classification par réaction partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on distingue trois types d'inhibiteurs.

a- Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Figure I.12. a). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [14].

b- Les inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (figure. I.12. b). Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates les carbonates et les benzoates. Ces derniers nécessitent de l'oxygène, lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante, les inhibiteurs anodiques peuvent augmenter la corrosion [14].

c- les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion (figure I.12. c). Ainsi, le carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes [14].

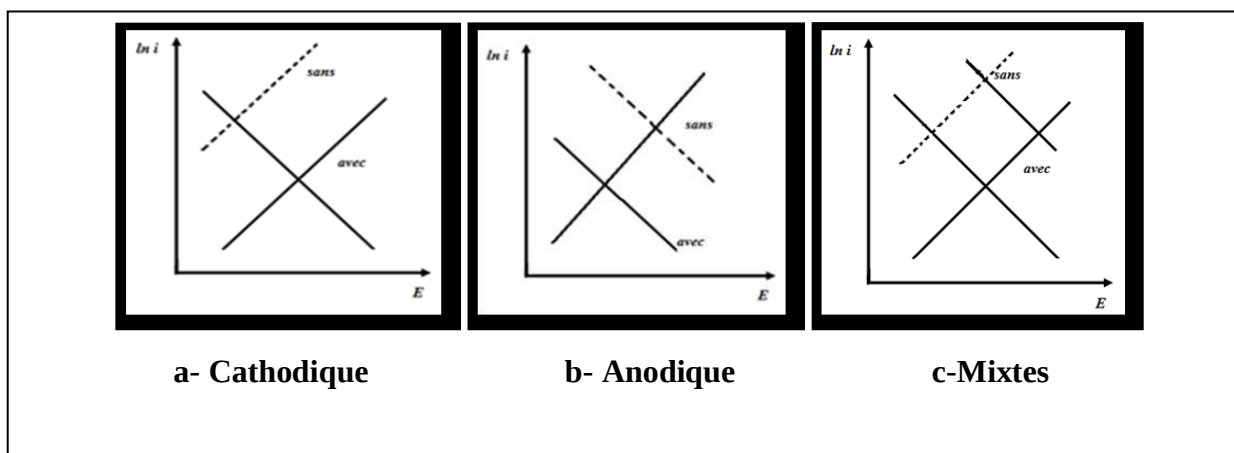


Fig. I.12. Diagramme d'Evans montrant le déplacement le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [14].

I.6.1.7.3. Classification Par domaine d'application

a- Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieux acides sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [14].

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

b- Inhibition en milieu neutre

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

I.6.1.7.4. Classification par mécanisme réactionnel

a- Les inhibiteurs passivant

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. . Il existe catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme Cr O_4^{2-} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- ✓ Les ions non oxydants comme (Mo O_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [12].

b- Adsorption des inhibiteurs

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaisantes. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués:

- a) L'adsorption physique (physisorption)
- b) L'adsorption chimique (chimisorption)

On peut trouver les deux types en même temps

A ces deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur (Tableau I.3) [16].

Tableau I.3. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique [16].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grandes affinités adsorbant/ adsorbat)	Liaisons faibles (forces de van der waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (mono couche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène	Plus au moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ mole ⁻¹	De 100 à 500 kJ mole ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Lente à cause de la barrière d'énergie d'activation	Rapide
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influences de l'élévation de la température	Faible at parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la surface

c- 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, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [17].

I.6.1.8. Isothermes d'adsorptions et paramètres thermodynamiques

Afin de comprendre le mécanisme d'interactions entre un inhibiteur et l'acier, il est très nécessaire de les ajuster avec des modèles décrivant le phénomène. Ces modèles sont représentés par les isothermes d'adsorptions qui sont en fonction de la concentration de l'inhibiteur, présenté par la suite. Ces modèles nous permettrons d'évaluer les paramètres thermodynamiques contenant (L'enthalpie libre standard ΔG_{ads}^0 , l'enthalpie ΔH_{ads}^0 , l'entropie ΔS_{ads}^0 et l'énergie d'activation E_a), chacun de ces paramètres nous donne une explication sur le mode d'action entre l'inhibiteur et l'acier.

I.6.1.8.1. Isothermes d'adsorptions

a- Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrivant le phénomène d'adsorption de l'adsorbat (A) sur la surface de l'adsorbante (S), il a prouvé que l'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, et à la fonction des sites d'adsorption non occupé (1- θ).

L'équation de Langmuir cité comme suite:

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

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion

K : la constante d'équilibre de l'inhibiteur plus les valeurs de K est grandes plus l'efficacité d'inhibition est meilleur, c'est-à-dire forte interaction électrique entre l'inhibiteur et l'acier [18].

b- Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [19,20]. L'équation de Temkin cité comme suite:

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

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur;

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

A : le coefficient d'attraction ;

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

$a < 0$ cela indique que il y a une répulsion [21].

c- Isotherme de Frunkin

Frunkin propose une relation [22,23] qui exprime le taux de recouvrement en fonction de la concentration.

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

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

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

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de taux de recouvrement,

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

a < 0 cela indique que il y a une attraction entre les molécules absorbantes et le métal [24-25].

d- Isotherme de type Freundlich

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

$$\theta = KC_{inh}^n \dots\dots\dots (I.5)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C_{inh} \dots\dots\dots (I.6)$$

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

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

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de El-Alwado ou de permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [26-27]:

$$\log \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} \right) = \log K + \log C_{inh} \dots\dots\dots (I.7)$$

$$\log \left(\frac{\theta}{C_{inh}} \right) = \log xK + x \log (1-\theta) \dots\dots\dots (I.8)$$

I.6.1.8.2. Les Paramètres thermodynamiques

L'inhibition de la corrosion se fait par adsorption des inhibiteurs sur les sites actifs du métal afin d'éviter la corrosion. Cette adsorption qui n'est qu'un ensemble de réaction chimique est régit par les paramètres thermodynamiques qui sont l'enthalpie ΔH , l'enthalpie libre standard ΔG , Variation de l'entropie ΔS et l'énergie d'activation E_a . Nous présentons dans ce qui suit ces différents paramètres.

a- L'enthalpie libre standard (ΔG^0_{ads})

L'énergie libre d'adsorption (ΔG^0_{ads}) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (I.9).

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55.5K) \dots\dots\dots (I.9)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L⁻¹) [28]

La valeur négative de ΔG^0_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de ΔG^0_{ads} , voisines de -20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [29,30].

Les paramètres thermodynamiques ΔH^0_{ads} et ΔS^0_{ads} pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [19]:

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \dots\dots\dots (I.10)$$

b- Energie d'activation (E_a)

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

$$V_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (I.11)$$

Avec:

E_a : est l'énergie d'activation.

R : est la constante des gaz Parfait.

T : la température absolue .

V_{corr} : la vitesse de corrosion.

A : est le facteur de fréquence qui est proportionnel à la fréquence des chocs entre molécules, il dépend très peu de la température, on peut donc le considérer comme constant pour une réaction donnée (une plage de température ambiante).

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. En 1965, Radovici [31] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue:

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$: ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion: la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit des changements sur l'action des inhibiteurs.

c- L'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a)

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [32]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \dots\dots\dots (I.12)$$

Après la transformation de l'équation précédente on obtient :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H_a^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S_a^0}{2.303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right) \dots\dots\dots (I.13)$$

Où

R : est la constante du gaz ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ;

T : La température absolue en kelvin ;

V_{corr} : Vitesse de corrosion ;

ΔS : L'entropie ;

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

La variation de $\text{Log}(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(-\Delta H_a^0/2.303R)$ et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées qui présente

$\text{Log}(V_{\text{corr}}/T)$ nous donne la valeur de la partie $\frac{\Delta S_a^0}{2.303R} + \text{Log}\left(\frac{R}{Nh}\right)$ de ce dernier on peut conclure la valeur de ΔS_a^0 .

- Si les valeurs de ΔH_a^0 sont positives, la nature de la réaction chimique est dite «endothermique», est (absorption de chaleur).
- Si les valeurs sont négatives, la nature de la réaction chimique est dite «exothermique» (perte de chaleur durant la réaction)
- $\Delta S_a^0 > 0$ une réaction où le désordre augmente ceci explique que l'adsorption des molécules inhibitrices sur le métal associe avec une désorption des molécules d'eau sur l'électrode [33].
- $\Delta S_a^0 < 0$ cela indique une diminution de désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactive en complexe active inhibiteur et métal [34-35].

Chapitre II
MATÉRIAUX ET PROCÉDURES
EXPÉRIMENTALES

II. 1. Introduction

Ce chapitre a pour but est de présenter les matériaux, les solutions d'étude, les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude, La technique de masse perdue a été utilisée en premier lieu. Les meilleures combinaisons obtenues sont réévaluées par d'autres techniques électrochimiques à savoir : La méthode stationnaire (courbes de polarisation) et l'analyse utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

II. 2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires

II. 2.1. Matériau utilisé

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

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

Elément	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	MO%
Wt(%)	0.50	0.40	0.80	0.045	0.045	0.40	0.40	0.10

II. 2.2. Matériels utilisés

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

II. 2.3. Les Produits chimiques

- Acide chlorhydrique.....HCl
- L'acétone.....C₃H₆O

II. 3. Mode opératoire

II. 3.1. Préparation des échantillons

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

✓ Découper les échantillons

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

✓ Polissage

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



FigII.1.Une polisseuse mécanique.

II. 3.2. Préparation des solutions

II. 3.2.1. Solutions électrolytiques

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

II. 3.2.2. Solutions inhibitrice

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

- ✓ On prend dans un premier temps des épluchures de grenade on laisse ensuite sécher pendant une semaine.
- ✓ Poids après broyage (environ 25 grammes) de la peel grenade, puis dissous dans une quantité appropriée d'eau désionisée, et chauffer jusqu'à ébullition. Le mélange a ensuite été refroidi pendant 24 heures puis filtré.
- ✓ Effectuer une filtration simple sur papier du mélange pour récupérer ce que l'on a extrait (Figure II.2).

- ✓ La filtration est répétée plusieurs fois pour extraire la même sortie, puis mettre sur l'appareil de chauffage pour concentrer l'extraire.
- ✓ L'extraire a été recueilli après l'avoir concentré et placé dans un flacon standard de 500 ml de capacité et complet à la marque avec de l'eau déminéralisée, et c'est donc la solution mère pour l'étude.

Puis, on a préparé les concentrations de l'inhibiteur (0 ; 0,25 ; 0,75 ; 1,25 ; 1,75g/l).



Fig.II.2.Les étapes de préparation d'extraire de la peel grenade.

II. 4. Techniques d'essais

II. 4.1. Techniques de la masse perdue

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

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant un temps d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par l'expression suivante :

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

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

S : Surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (h).

Δm : différence de masse en (g).

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

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

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

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

Elle est calculée à partir de la relation suivante :

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

Où V_0 et V_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.4.1.2. Manipulation de la technique de masse perdue

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

- ✓ Echantillons en aciers
- ✓ Bêchers de 100 ml
- ✓ Balance de précision de sensibilité de 0.0001g
- ✓ Brosse en nylon
- ✓ Eau distillée
- ✓ Acétone

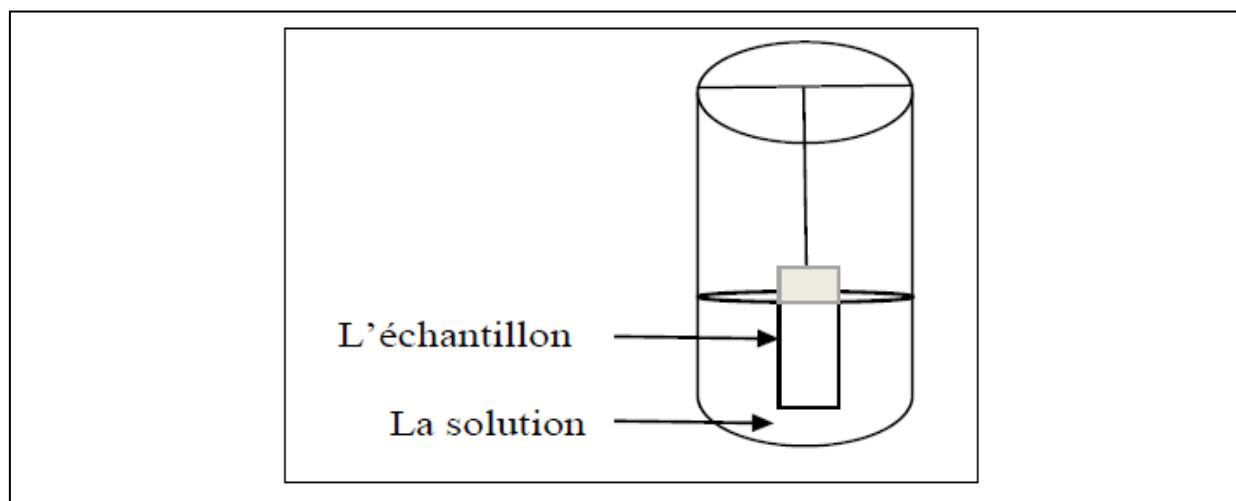


Fig.II.3.Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue [12].

Manipulation

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

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 100 ml de solution. Les concentrations des inhibiteurs utilisés, varient de 0g/l à 1,75 g/l. La durée de l'immersion a été fixée à 2 h pour

tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux.

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

Les valeurs des t 2; 24 ; 48 ; 72 et 168 h, ont été choisies dans nos tests.

II. 4.2. Les courbes de polarisation

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

Le protocole nécessite les matériels suivants :

- ✓ potentiostat (Gamry Reference 3000TM), micro ordinateur qui existe un logiciel «Gamry Framework».
- ✓ cellule électrolytique.
- ✓ Echantillon (l'acier) qui est l'électrode de travail.
- ✓ électrode de référence.
- ✓ électrode auxiliaire (Graphite)

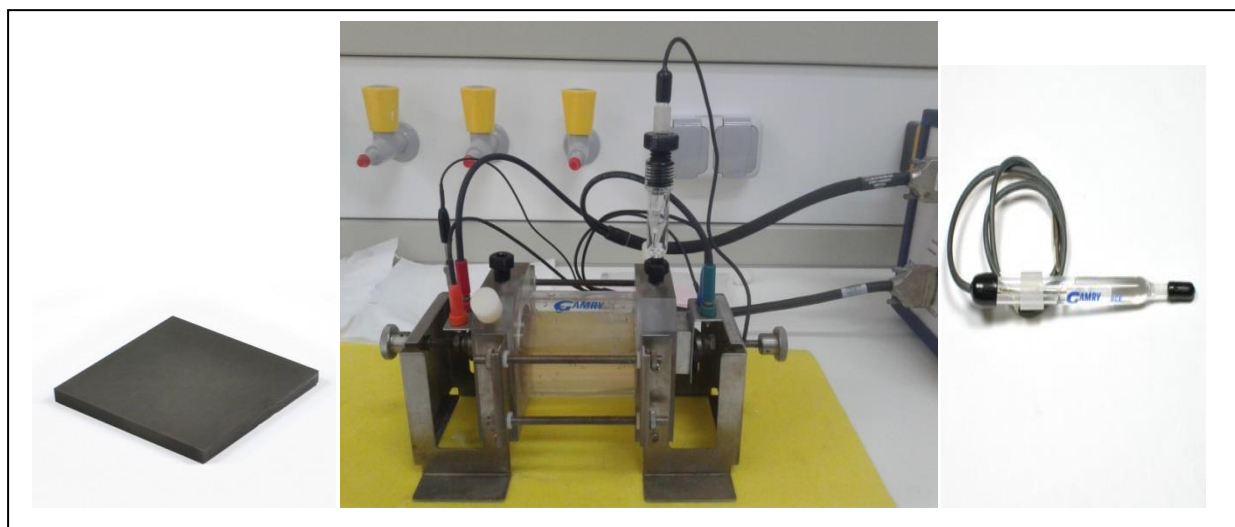


Fig.II.4.La cellule électrolytique.

II. 4.2.2. Manipulation de la technique potentiodynamiques

Les électrodes électrochimiques (une électrode de travail, une électrode de référence et l'électrode en Graphite) ont été immergées dans 300 ml d'une solution (0.5 M HCl en présence et en absence d'inhibiteur) elles ont été connectées à un potentiostat utilisé, de type Gamry Reference 3000TM, est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Gamry Framework) qui sert à tracer et traiter les courbes $E = f(i)$ ainsi que l'obtention du vitesse de corrosion en (mm /an) et R_p (Ω/cm^2) tous ça pour les différentes concentrations d'inhibiteur

(0,25g/l, 0,75g/l, 1,25g/l, 1,75g/l). Le dispositif expérimental de cette technique est représenté par la figure (II.5) :

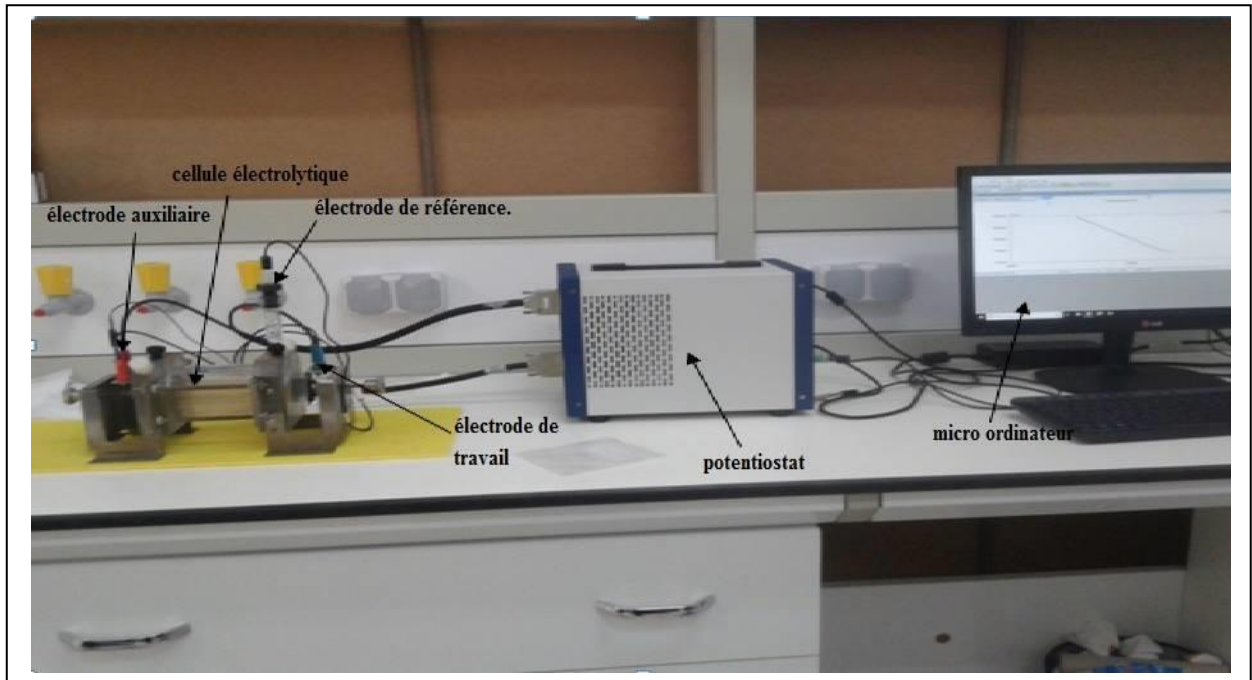


Fig.II.5.Dispositif expérimental de la technique potentiodynamique.

Le logiciel Gamry Framework permet notamment de calculer l'important paramètre appelé vitesse de corrosion (V_{Corr}) selon la formule qui suit [4].

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

Et résistance de polarisation (R_p) selon la formule Stren–Geary [5]:

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

Avec

i_{corr} la densité de courant de corrosion, M le poids équivalent du matériau qui se corrode ρ sa masse volumique, et b_a et b_c sont les coefficients de Tafel anodiques et cathodiques respectivement.

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire [36].

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

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

Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphit ou le platine [37].

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

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

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

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

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

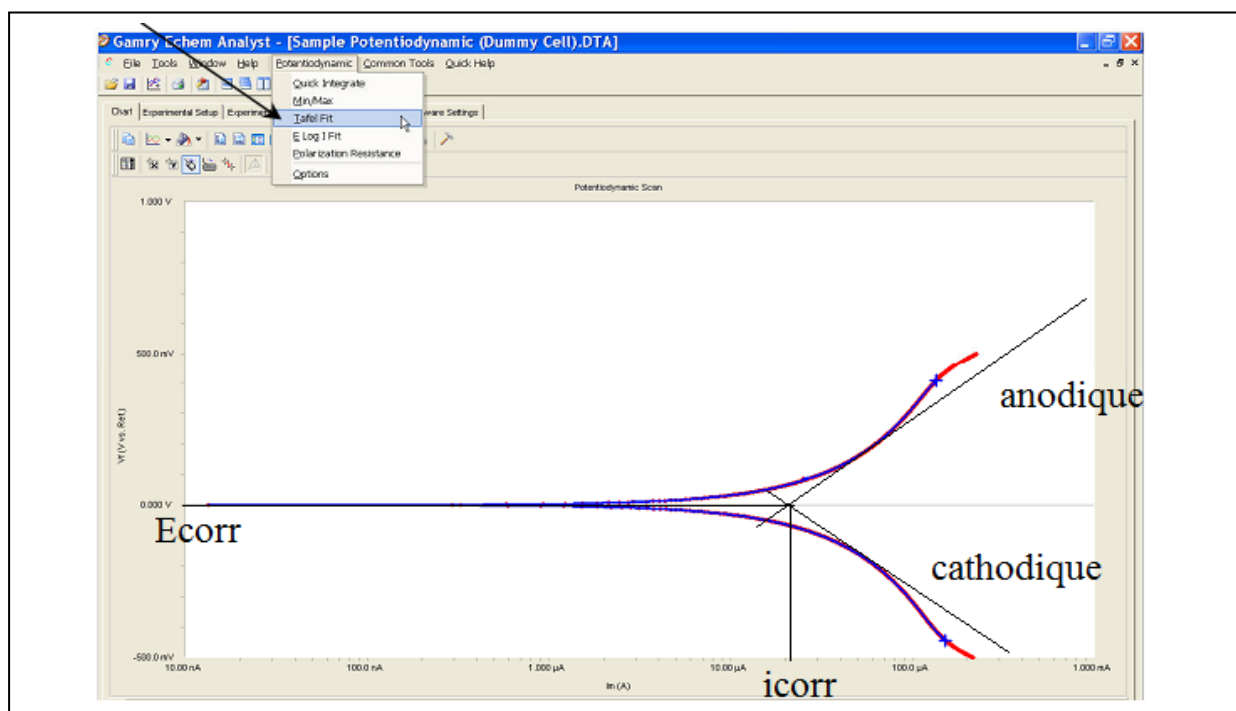


Fig.II.6.Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

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

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

On fait varier le potentiel appliqué au métal à l'aide du potentiostat et pour chaque valeur du potentiel, on enregistre l'intensité de courant qui circule entre le métal et la contre-électrode en Graphite [38].

II. 5. Méthodes d'analyses

Parmi les méthodes d'analyses, on distingue :

II. 5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

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

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

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

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

n : l'ordre de diffraction.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.

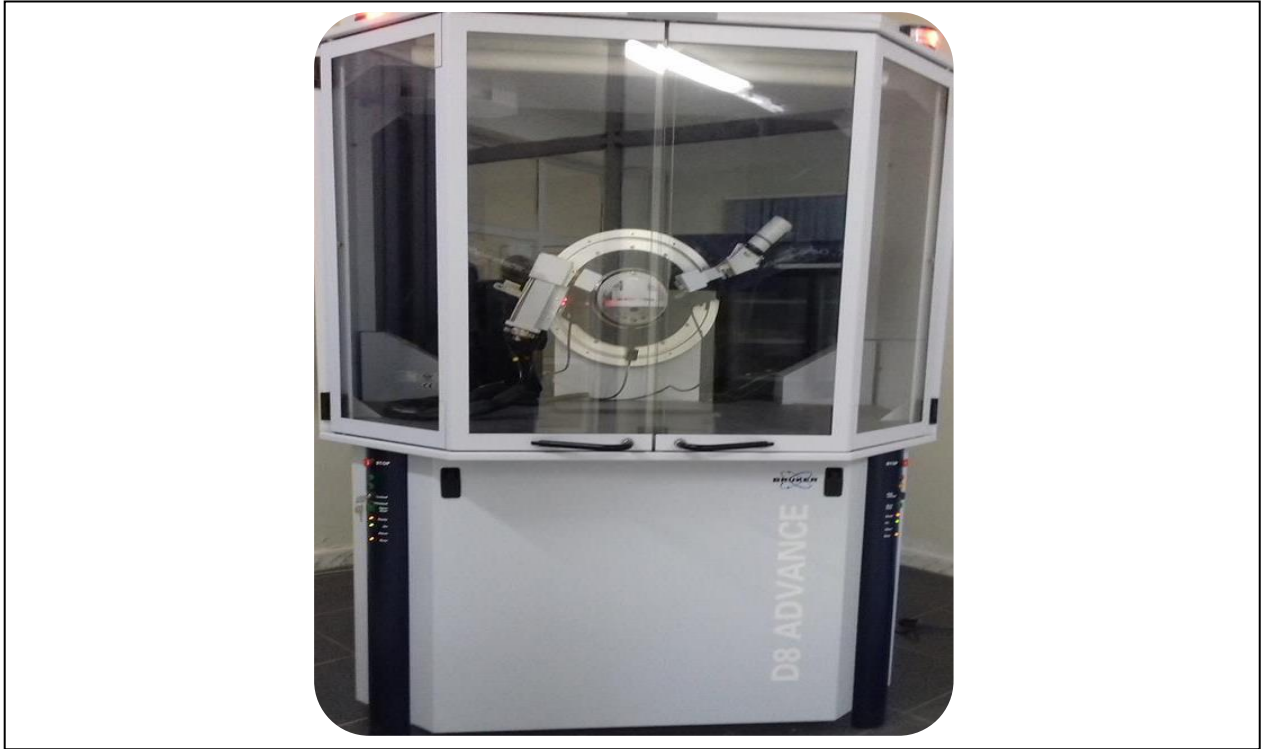


Fig.II.7.Diffractomètre des rayons X

II. 5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

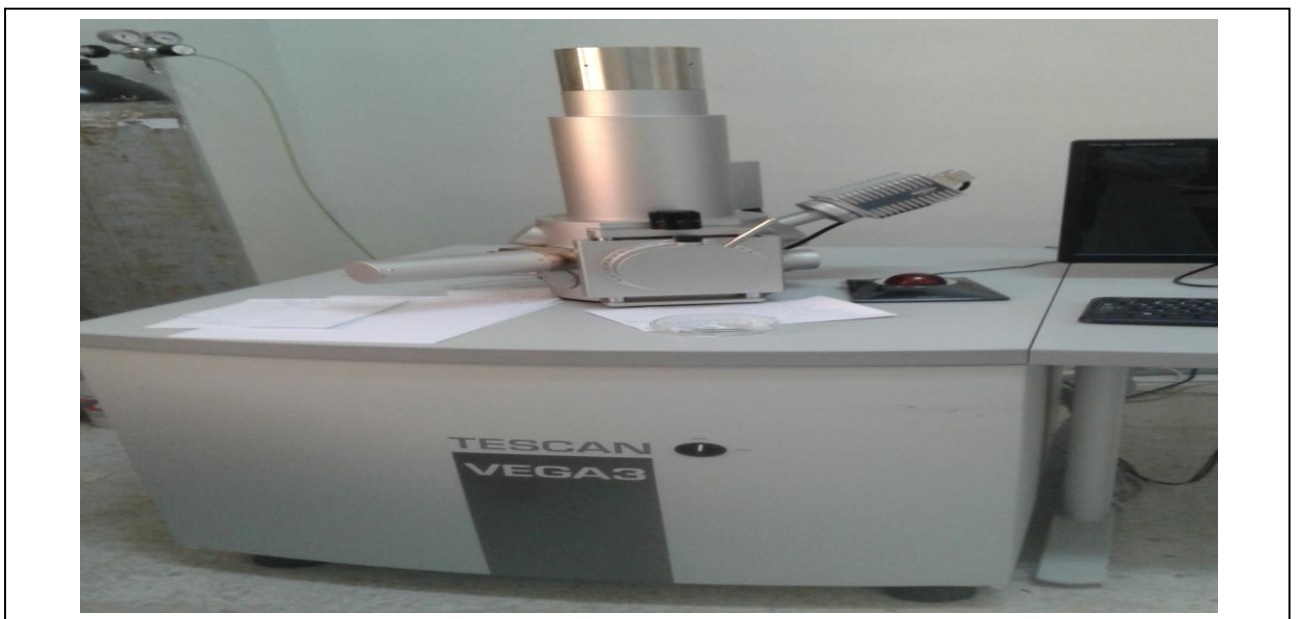


Fig.II.8.Microscopie électronique à balayage (MEB) de type TESCAN VEGA3

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces.

Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [39].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure II.9). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

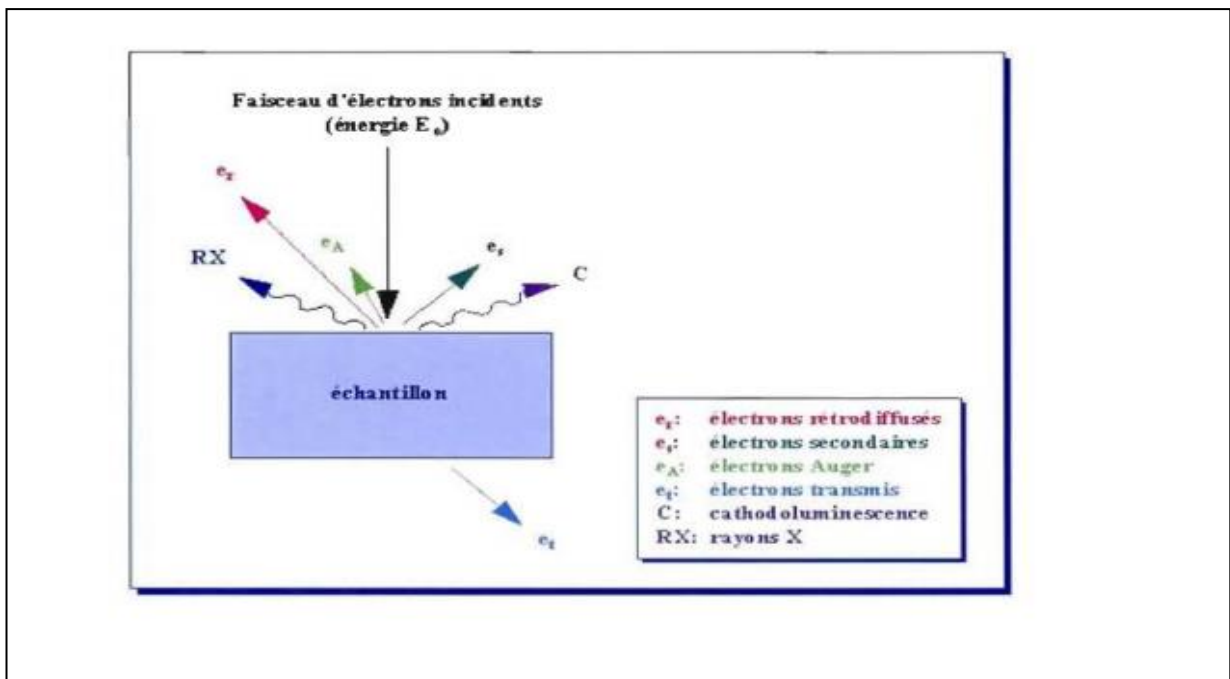


Fig.II.9.Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [40].

Chapitre III
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons utilisé deux techniques : La perte de poids et la méthode électrochimique (courbe de polarisation). La première technique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence de inhibiteur, notamment la concentration, le temps, la température.

La méthode électrochimique est utilisée pour déterminer le type et le mode d'action de cet inhibiteur (inhibiteur anodique, cathodique ou mixte).

III.2. La méthode de la masse perdue

III.2.1. L'effet de la concentration

L'efficacité inhibitrice et Vitesse de corrosion est déterminée après 2 heures d'immersion, à une température de 16°C.

Le tableau (III.1) donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et le pourcentage de L'efficacité inhibitrice (E%) calculée pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu 0,5 M HCl.

Tableau III.1. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence de l'inhibiteur «Extraction de peel grenade».

C_{inh} (g/l)	S (cm ²)	Δm (g)	V_{corr} (g/cm ² .h)	E (%)
0	6,266	0,0014	0,00011171	-
0,25	5,947	0,001	8,4076E-05	24,7399649
0,75	6,1775	0,0002	1,6188E-05	85,5096259
1,25	5,804	0,0001	8,6147E-06	92,2885695
1,75	6,7725	0,0001	7,3828E-06	93,391341

La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur est illustrée à la figure (III.1).

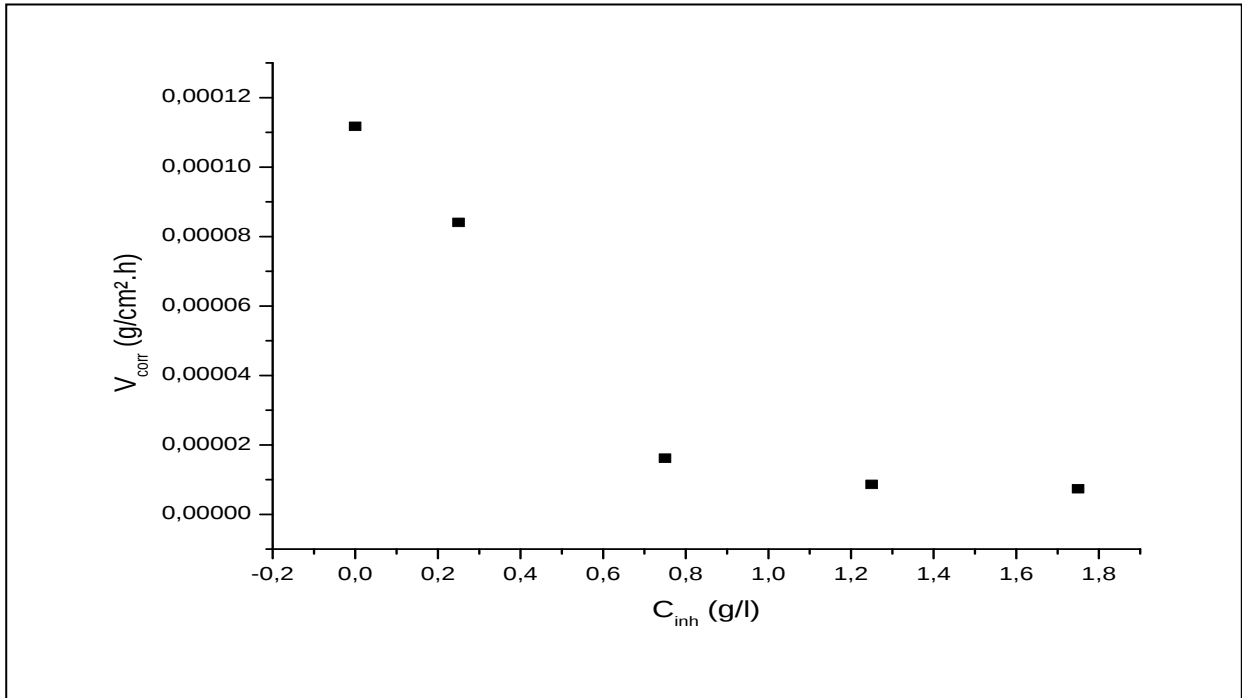


Fig.III.1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur est illustrée à la figure (III.2).

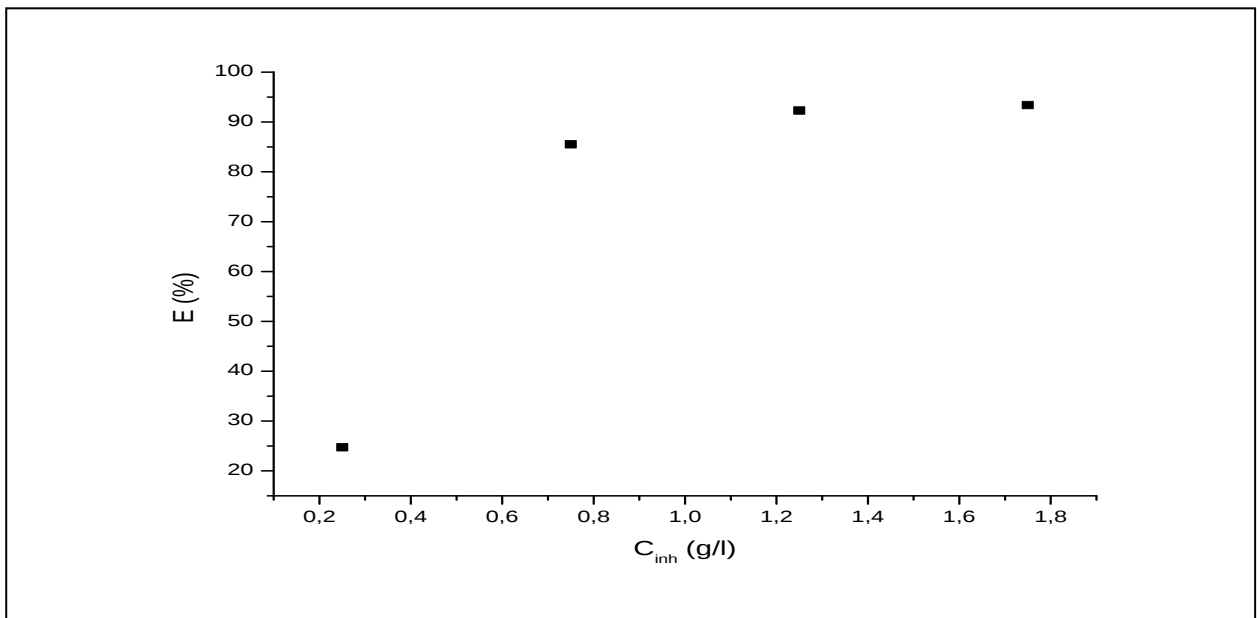


Fig.III.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.

A partir des résultats obtenus dans le tableau III.1 nous pouvons faire les remarques suivantes : L'addition de ces composés au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier. Cette diminution de (V_{corr}) est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique [41].

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction d'inhibiteur avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

Cela indique que les composés phytochimiques de cet extrait sont adsorbés sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs contre la corrosion [42].

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

Compte tenu l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de la efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion. Le choix de la concentration (1,75 g/l) d'inhibiteur est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Vitesse de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de L'extraction de peel grenade.

Milieu	t (h)	S (cm ²)	Δm (g)	V_{corr} (g/cm ² .h)	E (%)
0,5 M HCl	2	6,266	0,0014	0,000111714	-
	24	5,6506	0,026	0,00019172	-
	48	0,9652	0,022	0,000474858	-
	72	6,0775	0,1753	0,000400612	-
	168	8,1432	0,3347	0,000244653	-
0,5 M HCl + 1,75 g/l	2	6,7725	0,0001	7,3828E-6	93,39134
	24	6,98825	0,009	5,36615E-5	72,01049
	48	1,02603	0,0062	1,2589E-4	73,48886
	72	6,7725	0,0265	5,43456E-5	86,43437
	168	6,268625	0,1939	0,000184118	24,7433456

La variation de l'efficacité inhibitrice (E%) de ces composés avec leurs temps est reportée sur la figure (III.3).

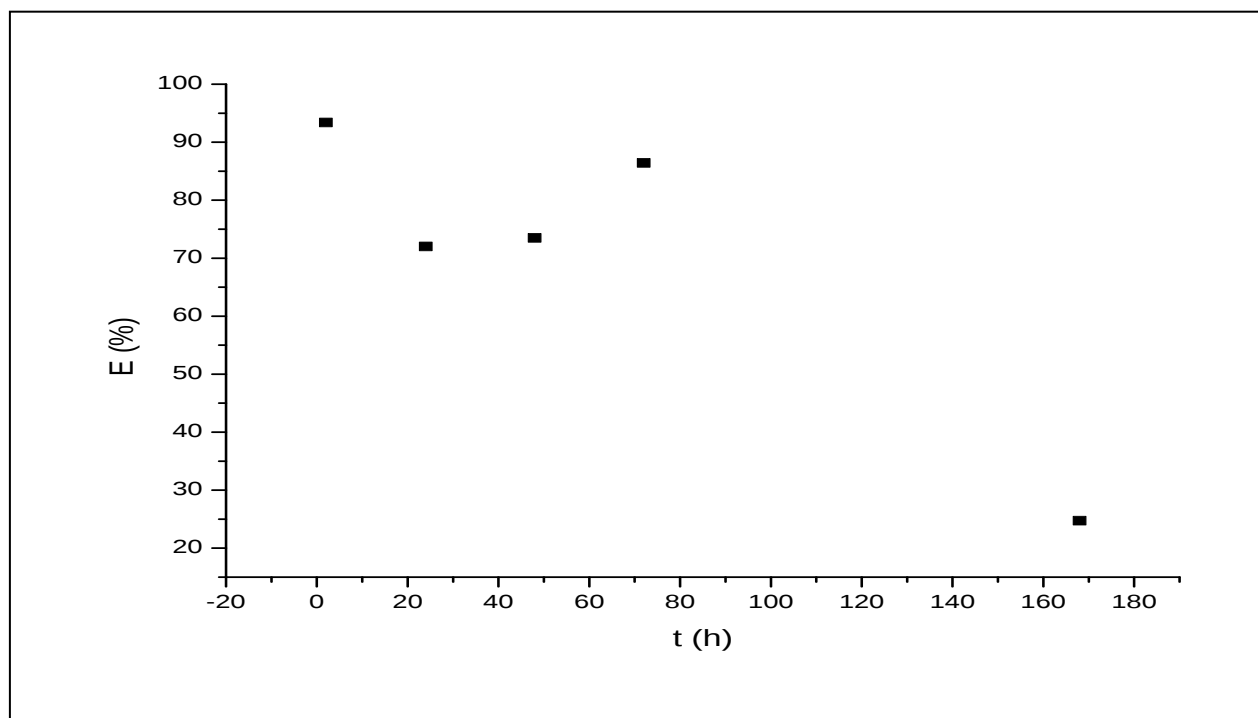


Fig.III.3.Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'inhibiteur.

Les résultats montrent clairement que l'extrait possède des propriétés inhibitrices satisfaisantes de la corrosion de Fe.

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

L'augmentation de l'inhibition de l'extraction de peel grenade se traduit par la forte adsorption des molécules du peel grenade sur surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice.

Cependant, lorsque davantage de molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface Fe, la densité d'adsorption de l'inhibiteur devient suffisamment élevée et les interactions entre les molécules inhibitrices se produisent par la force de Van der Waals. En conséquence, certaines molécules inhibitrices devraient quitter la surface, provoquant une diminution de la surface efficace couverte par l'inhibiteur et provoquant ainsi une diminution de l'efficacité.

Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition après une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution [43,44].

III.2.3. L'effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 7,7 à 55°C pendant une durée d'immersion de deux heures dans l'acide HCl de concentration égale à 0,5 M, afin de déterminer la vitesse d'attaque de notre échantillon en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau III.3. Vitesse de corrosion, et efficacités inhibitrices (E %) en absence et en présence de l'extraction de peel grenade.

Milieu	T (k)	S (cm ²)	Δm (g)	V_{corr} (g/cm ² .h)	E (%)	Θ
0,5M HCl	280 ,7	1,125	0,0014	0,000622222	-	-
	289	6,266	0,0014	0,00011171	-	-
	301	1,545	0,0015	0,000485437	-	-
	311	1,4948	0,0026	0,000869682	-	-
	328	1,7731	0,011	0,003101912	-	-
0,5M HCl + 1,75 g/l	280,7	1,4356	0,0004	3,48286E-05	94,4025395	0,9440254
	289	6,7725	0,0001	7,3828E-06	93,391341	0,93391341
	301	1,2264	0,0003	0,000122309	74,8043053	0,74804305
	311	0,8967	0,0007	0,00039032	55,1191977	0,55119198
	328	1,3377	0,0064	0,002392166	22,8809286	0,22880929

La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température est illustrée à la figure (III.4).

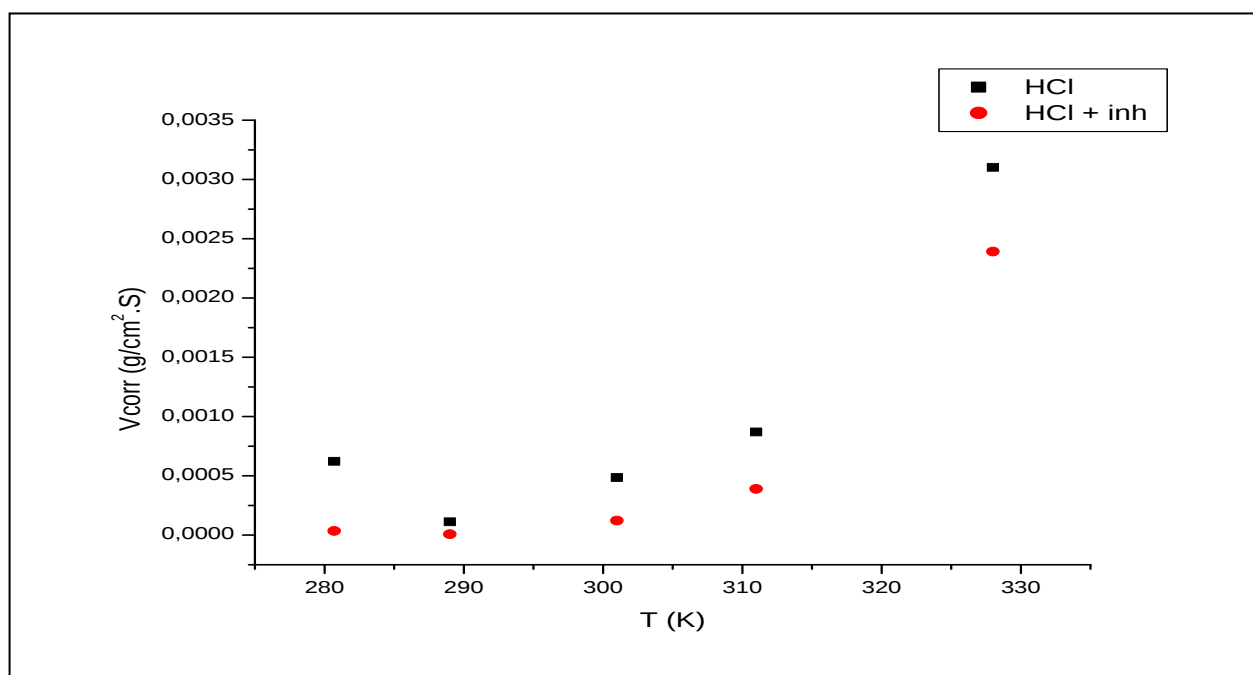


Fig.III.4.Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température.

La variation de l'efficacité inhibitrice (E%) de ces composés avec leurs températures est reportée sur la figure (III.5).

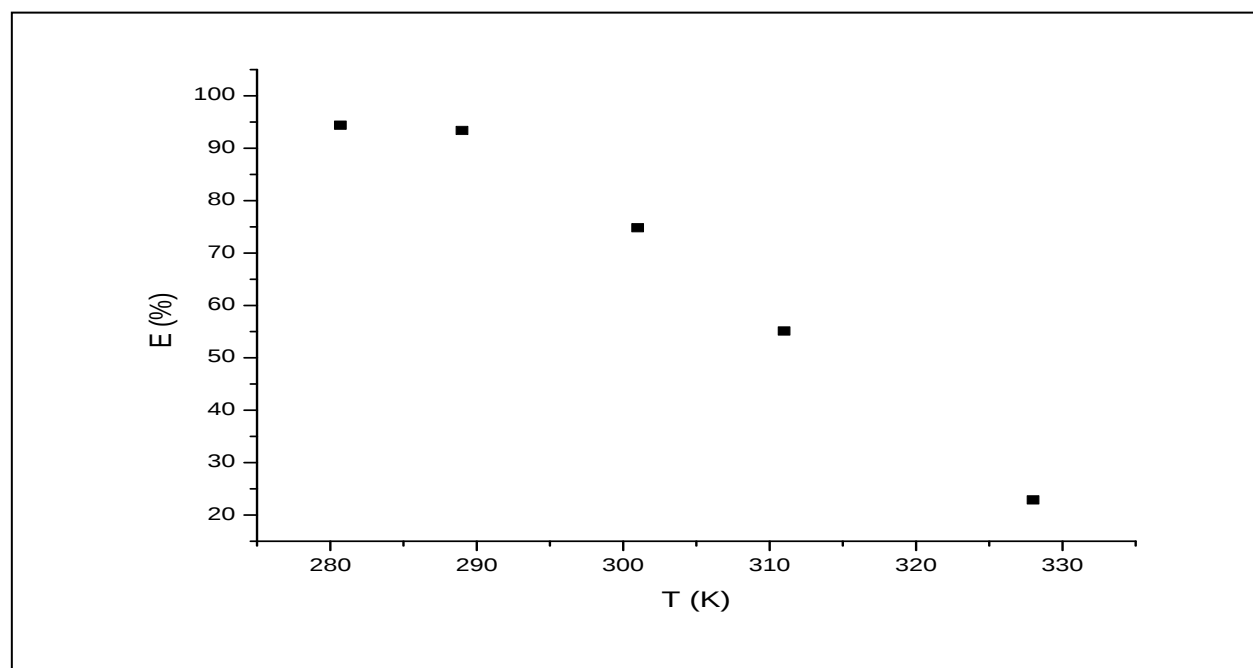


Fig.III.5.Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction de la température.

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (0,5 M HCl)

présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

- même En présence de l'extraction de peel grenade, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement diminue montrant un phénomène de désorption.

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius :

$$\text{Log}(V_{\text{corr}}) = \frac{-E_a}{2.303.RT} + \text{Log}(A) \dots \dots \dots (III.1)$$

La figure III.6 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Log } V_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations (sans et avec inhibiteur). A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation.

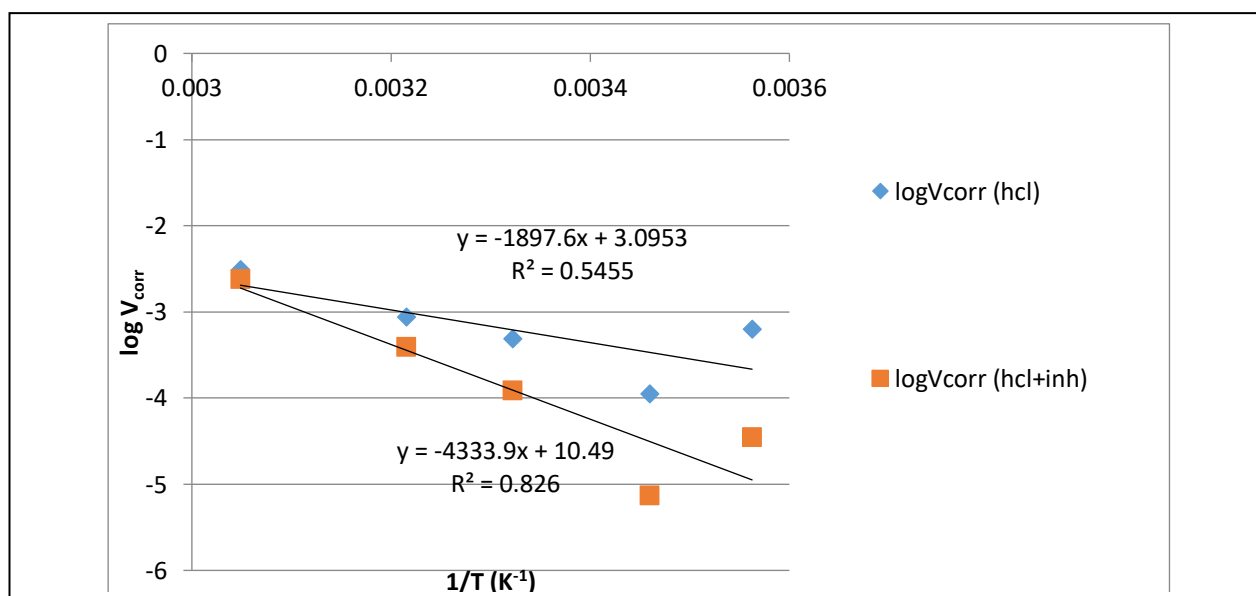


Fig.III.6.Courbes d'Arrhenius de l'acier en milieu 0,5 M HCl en l'absence et en présence de l'extrait de peel grenade.

Les énergies d'activation calculées pour les différentes concentrations en peel grenade sont données sur le tableau III.4.

Tableau III.4. Les énergies d'activation E_a , pour l'acier dans 0,5 M HCl en l'absence et en présence de l'extraction de peel grenade.

C (g/l)	E_a (KJ.mol ⁻¹)
0	36,30465
1,75	82,92465

-L'énergie d'activation en présence de l'extraction de peel grenade est supérieur à celle correspondante à 0,5 M HCl seul.

D'après les résultats obtenus et selon le classement de Radovici [31], nous pouvons conclure que l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorption à la surface de l'électrode).

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [45] :

$$\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H_a^0}{2,303RT} + \frac{\Delta S_a^0}{2,303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right) \dots\dots\dots (III.2)$$

h est le constant de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS_a^0 est l'entropie d'activation et ΔH_a^0 est l'enthalpie d'activation.

La variation du $\log(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure III.7), avec une pente égale à $(-\Delta H_a^0/2,303R)$ et une ordonnée à l'origine égale à

$$\frac{\Delta S_a^0}{2,303R} + \log\left(\frac{R}{Nh}\right) [46].$$

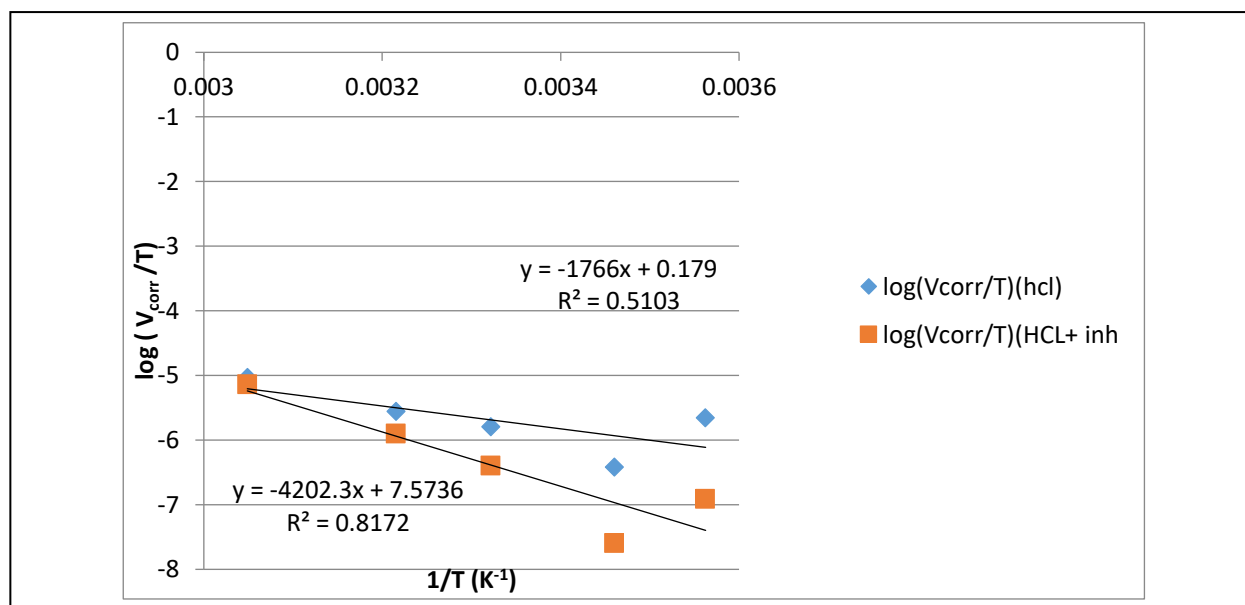


Fig.III.7.Courbes de $\log (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$.

Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH^0_a . Les valeurs des enthalpies ΔH^0_a sont données dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Les paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur.

C (g/l)	ΔH^0_a (KJ. mol ⁻¹)	ΔS^0_a (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
0	33,79758	-196,05
1,75	80,4175	-52,62

Les signes positifs des enthalpies (ΔH^0_a) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [46].

Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus grandes que les valeurs analogues de ΔH^0_a indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 .

De plus, pour tous les systèmes, la valeur moyenne de la différence ($E_a - \Delta H^0_a$) est environ 2,53 kJ.mol⁻¹ proche de la valeur moyenne du produit RT (2,58 kJ.mol⁻¹), où T est comprise entre 7,7 et 55°C, caractérisé par l'équation suivante [47] :

$$E_a - \Delta H^0_a = RT \dots\dots\dots (III.3)$$

III.2.3.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à l'inhibiteur, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich. Les figures. III.8 jusqu'à III.13 montrent les différentes isothermes.

Ces isothermes sont données par les équations suivantes :

$$\text{Langmuir : } \left(\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \right) \dots\dots\dots (III.4)$$

$$\text{Temkin : } \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \dots\dots\dots (III.5)$$

$$\text{Frumkin : } \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \dots\dots\dots (III.6)$$

$$\text{Freundlich : } \log(\theta) = \log K + n \log C_{inh} \dots\dots\dots (III.7)$$

$$\text{El-Alwado : } \log \left(\frac{\theta}{1-\theta} C_{inh} \right) = \log K + \log C_{inh} \dots\dots\dots (III.8)$$

$$\text{Flory Huggins : } \log \left(\frac{\theta}{C_{inh}} \right) = \log xK + x \log(1-\theta) \dots\dots\dots (III.9)$$

Tableau III.6. Variation de θ en fonction de la concentration d'inhibiteur.

C_{inh} (g/l)	θ
0	-
0,25	0,24739965
0,75	0,85509626
1,25	0,92288569
1,75	0,93391341

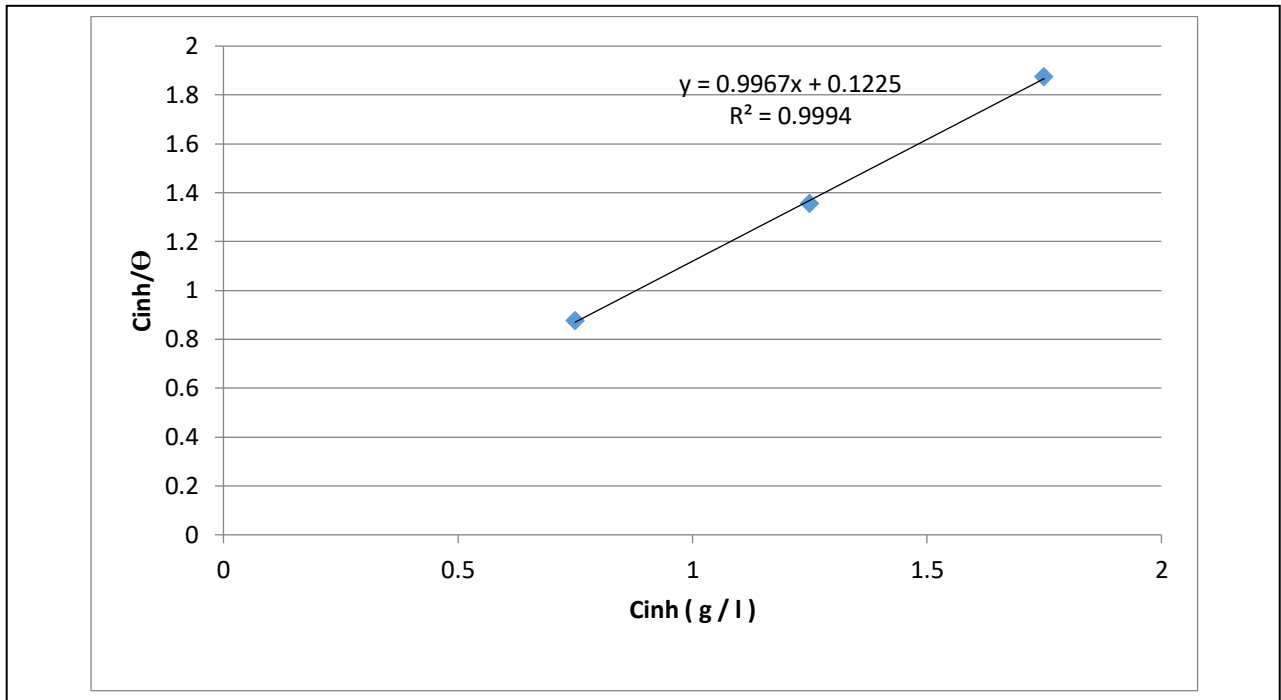


Fig.III.8.Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Langmuir.

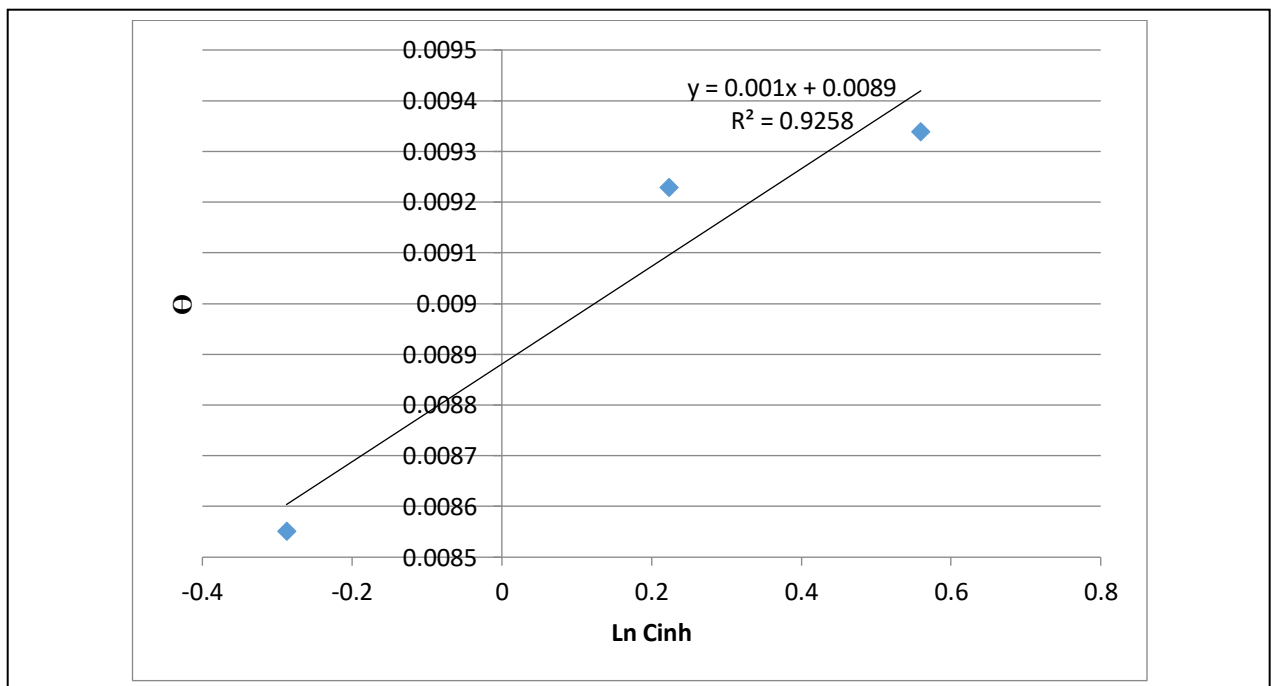


Fig.III.9.Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Temkin.

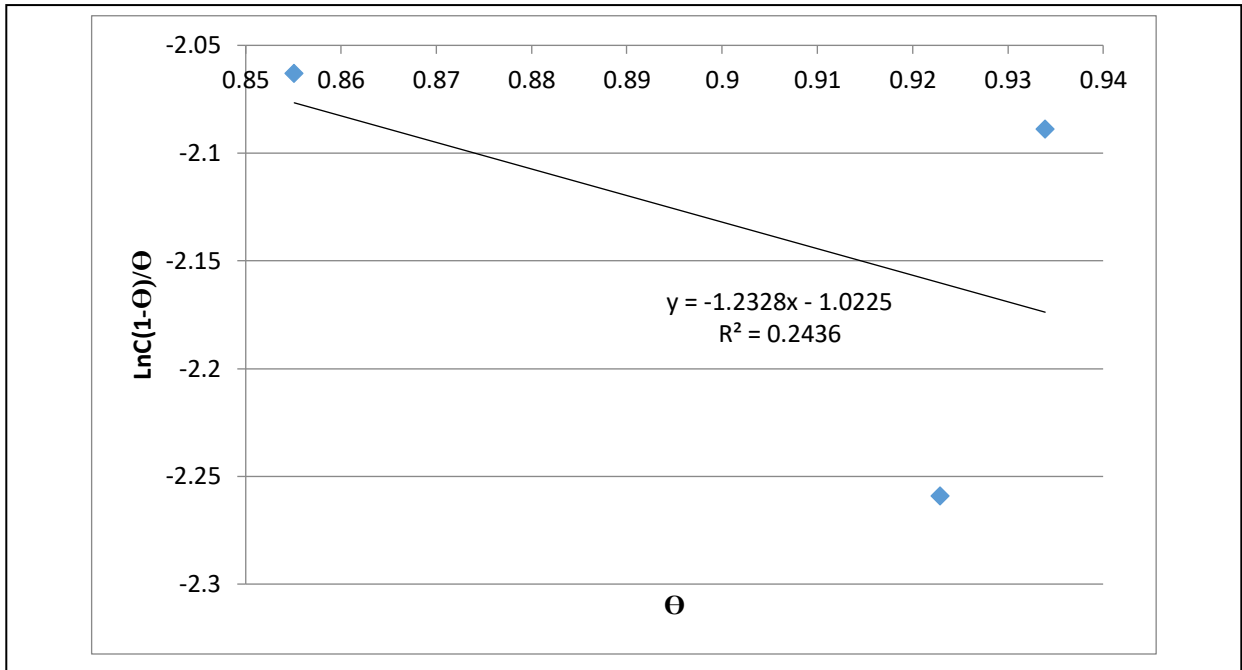


Fig.III.10.Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Frumkin.

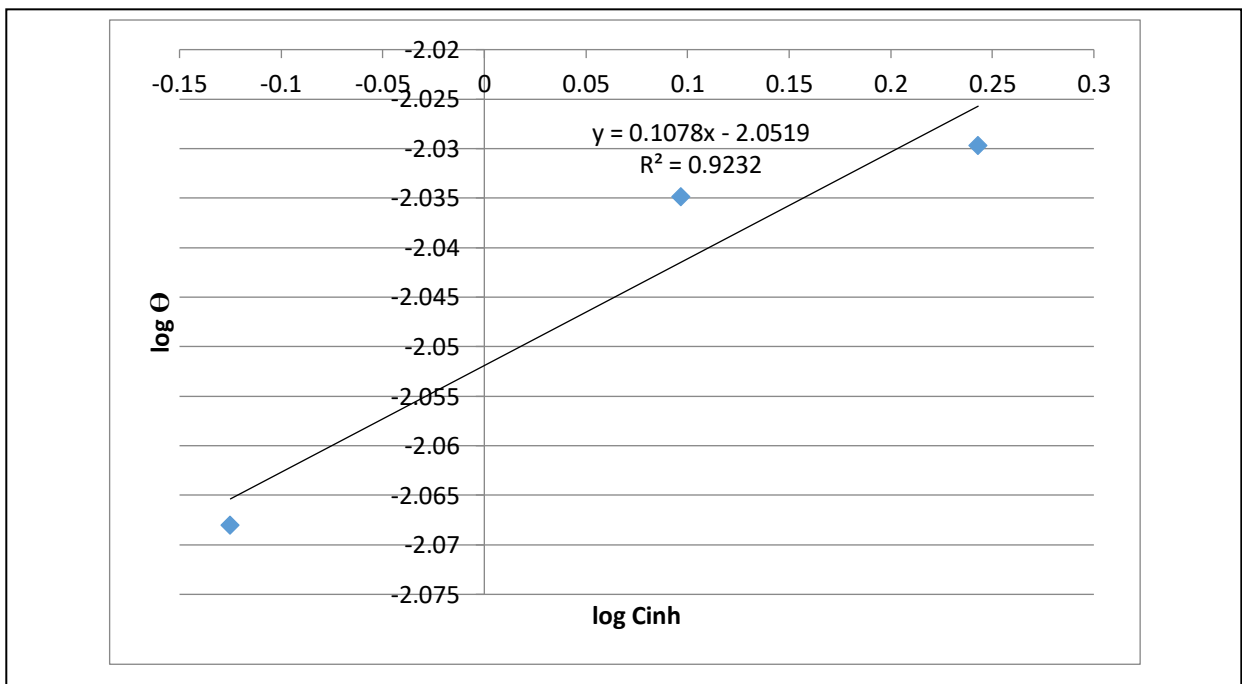


Fig.III.11.Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Freundlich.

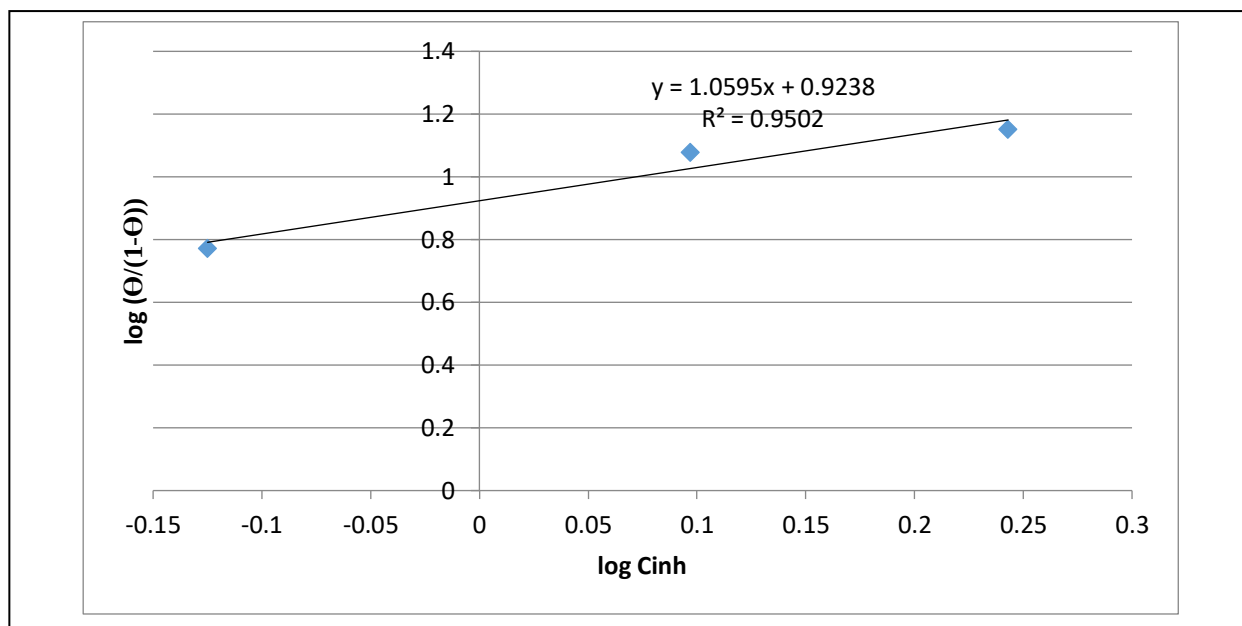


Fig.III.12.Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle d'El-Alwado.

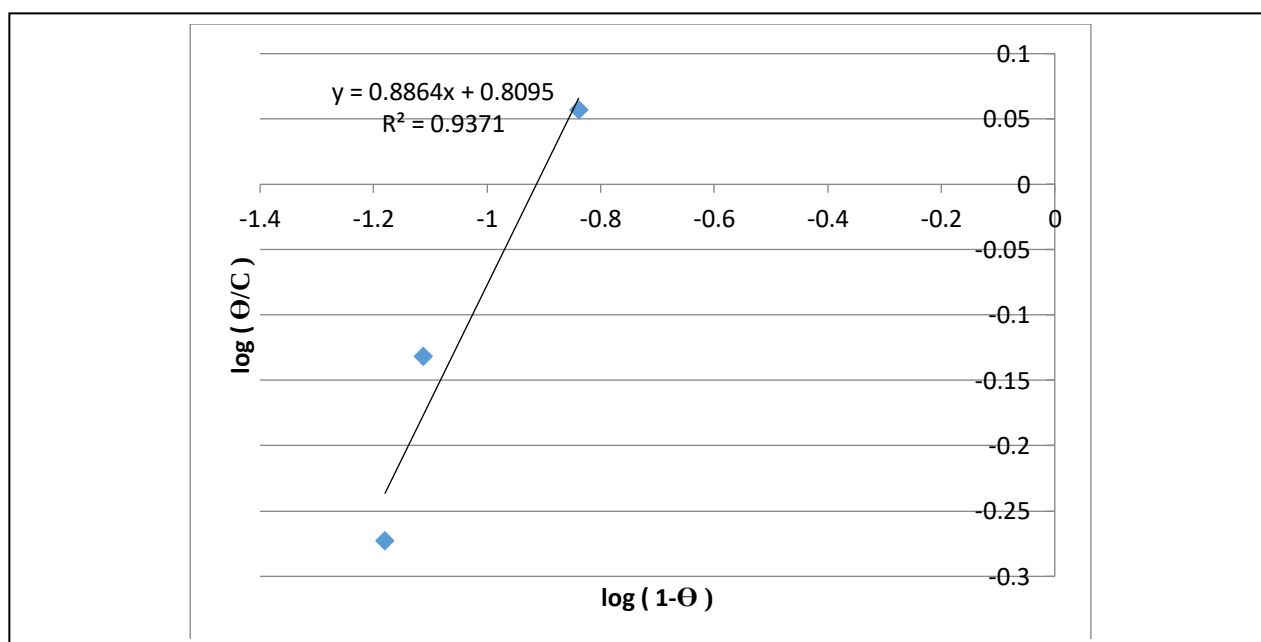


Fig.III.13.Isothermes d'adsorption de l'extrait de peel grenade selon le modèle de Flory Huggins.

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration en extrait de peel grenade à 16°C est linéaire et prend une valeur de R^2 égale à 0,999 (Figure.III.8), cela montre que l'adsorption de l'extrait de peel grenade à la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Le changement d'énergie libre (ΔG°_{ads}) est calculé par la relation [48]:

$$\ln K = \ln \frac{1}{55,5} - \frac{\Delta G^0_{ads}}{RT} \dots\dots\dots (III.10)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l⁻¹) [49].

Tableau III.7. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (extrait de peel grenade).

C (g/l)	K _{ads} (l/g)	ΔG ⁰ _{ads} (kJ/mol)
0,75	7,86817747	-21,5436594
1,25	9,57421002	-22,0149632
1,75	8,07523597	-21,6060422

Les valeurs négatives de ΔG⁰_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Les valeurs négatives de ΔG⁰_{ads} sont proches de -20 KJ.mol⁻¹ ce qui indique que l'adsorption de la peel grenade à la surface d'acier est une adsorption physique.

Généralement, les valeurs de ΔG⁰_{ads}, voisines de -20 kJ.mol⁻¹ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol⁻¹ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [50]

III.2.3.1.1. Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption

Nous remarquons que les valeurs de K_{ads} qui sont regroupées dans le tableau III.8 diminuent en fonction de la température.

Tableau III.8. Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures.

T (K)	K _{ads} (l/g)
280,7	9,63728344
289	8,07523592
301	1,69653257
311	0,70178524
328	0,16954064

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH⁰_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K_{ads})}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} \dots\dots\dots(III.11)$$

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente ($-\Delta H_{ads}^0/R$) (fig III.14) [51].

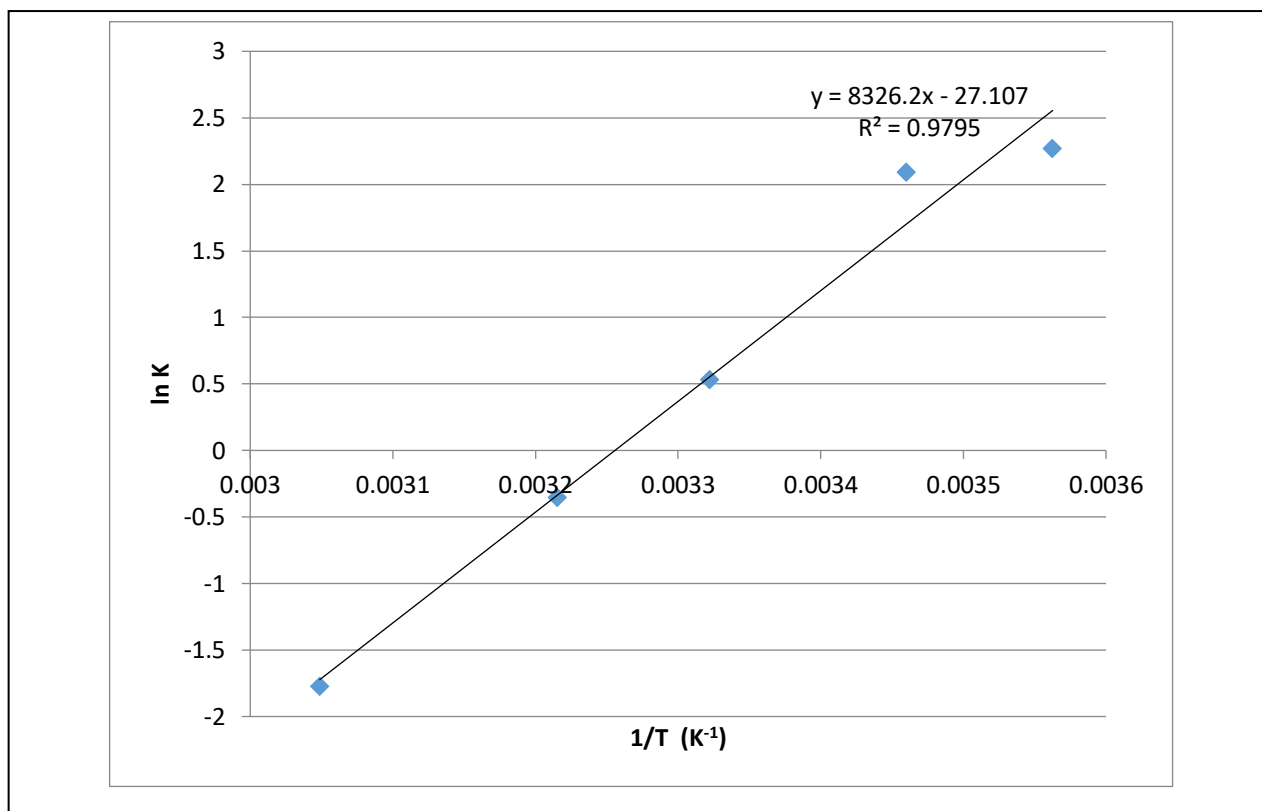


Fig.III.14.L'évolution de K en fonction de la température ($\ln K$)=f ($1/T$).

L'évolution de ΔG_{ads}^0 en fonction de la température est linéaire indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques (figure III.15). Les données thermodynamiques obtenues pour les inhibiteurs, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le Tableau III.9.

Les valeurs de l'entropie (ΔS_{ads}) sont tirées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz : [46,51].

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \dots\dots\dots(III.12)$$

Les valeurs de ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 déterminées sont rassemblées dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques de l'extrait de peel grenade en 0,5 M HCl pour différentes températures.

T (°C)	T (K)	K_{ads} (l/mole)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
7,7	280,7	173,4711019	-21,3956823	-3,84383667	62,5288408
16	289	145,3542466	-21,6036394	-3,84383667	61,4526046
28	301	30,53758623	-18,5980935	-3,84383667	49,0174646
38	311	12,63213439	-16,9346746	-3,84383667	42,0927264
55	328	3,051731501	-13,9884409	-3,84383667	30,9286716

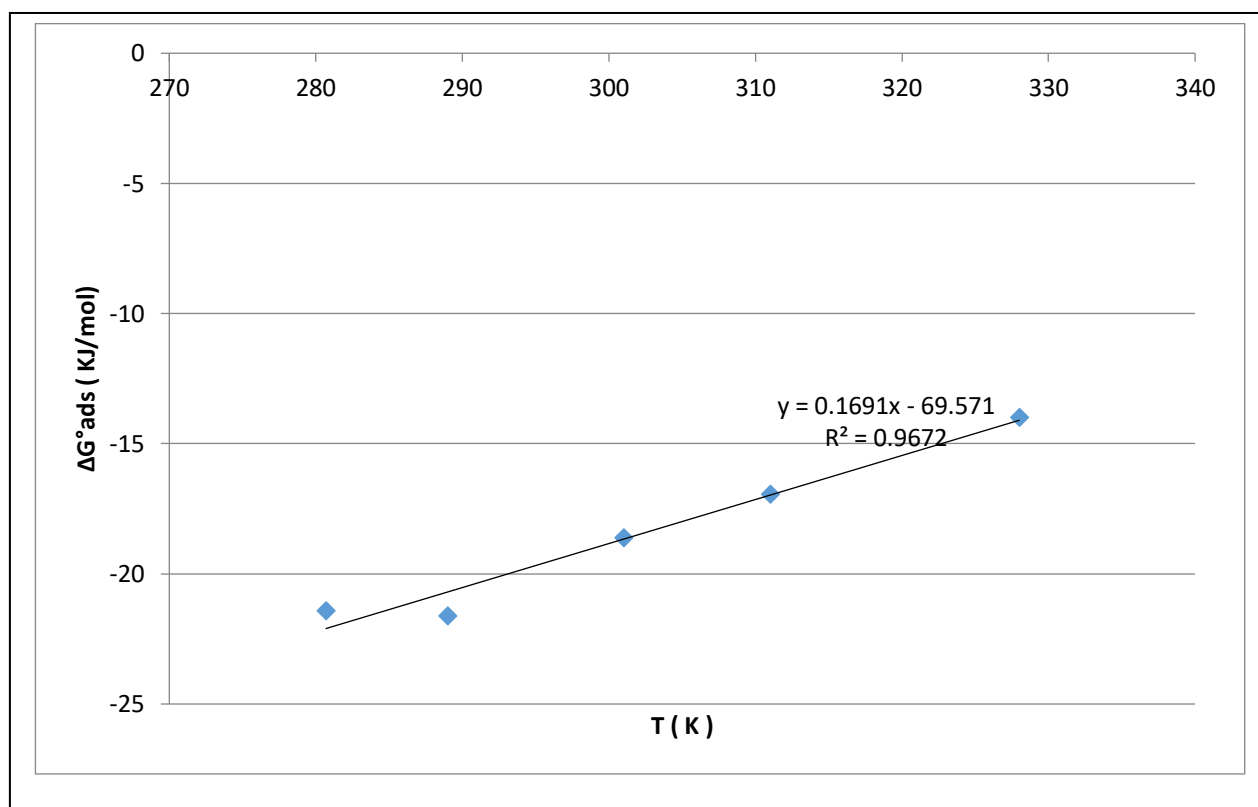


Fig.III.15.L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

En plus, la valeur (ΔH°_{ads}) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption [52], alors qu'un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer une physisorption et/ou une chimisorption. Dans la littérature, les valeurs absolues de $\Delta H^{\circ}_{ads} < -40$ kJ.mol⁻¹ impliquent une physisorption tandis que les valeurs absolues de ΔH°_{ads} proches de -100 kJ.mol⁻¹ impliquent une chimisorption. Dans notre cas, la valeur absolue de

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ trouvé est de l'ordre de $-3,84383667 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cette valeur est inférieure à la valeur de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ impliquant la physisorption, ceci indique que cet inhibiteur est physisorbé à la surface de l'acier.

La valeur de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ en présence de l'inhibiteur peel grenade est élevée et positive, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal /espèces adsorbées [53].

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, en fait, des changements sur l'action des inhibiteurs.

Putilova et al [54], considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

III.3. Etude électrochimique

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

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail sont les méthodes stationnaires

III.3.1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu 0,5 M HCl obtenues en absence et en présence de l'inhibiteur, à différentes concentrations et à 295 K, sont représentées respectivement sur la figure III.16.

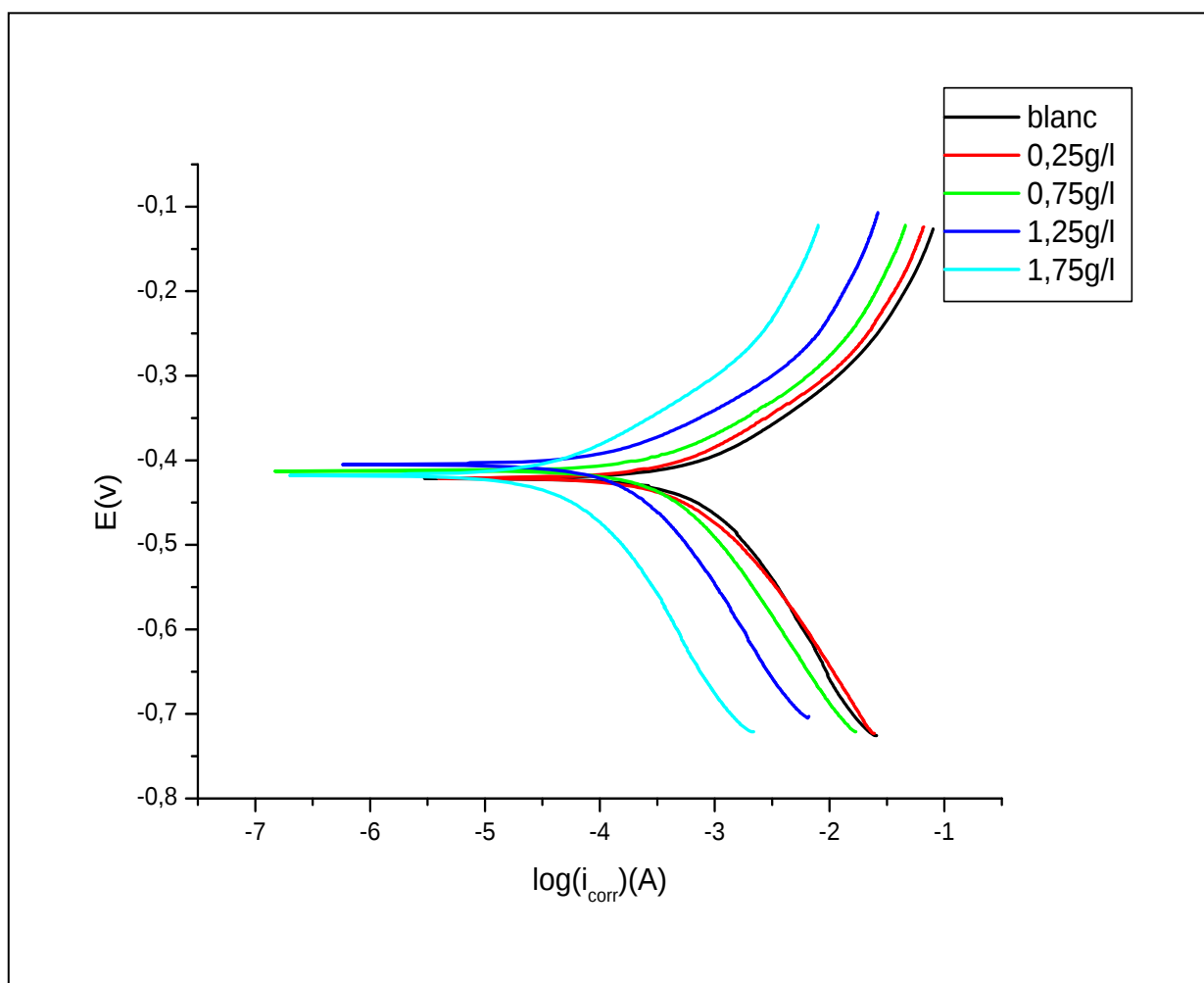


Fig.III.16.Courbes de polarisation de l'acier dans 0,5 M HCl sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

Le tableau III.10 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), La résistance de polarisation (R_p) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion E (%) qui est définie par :

$$E \% = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (III.13)$$

Où I'_{corr} et I_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau III.10. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes courant-tension de l'acier dans 0,5 M HCl sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

C (g/l)	E (mv)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V _{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	R _{pol} ($\Omega.\text{cm}^2$)	E (%)	Θ
0	-422,4978	454,7843	5,28305	291,837487	-	-
0,25	-420,75718	321,9467	3,73993	482,865499	29,2089	0,292089
0,75	-413,3594	148,6237	1,72650	335,559643	67,3199	0,673199
1,25	-405,9617	64,6575	0,75110	6945,22844	85,7828	0,857828
1,75	-418,79895	27,5913	0,32051	32172,3883	93,9330	0,939330

✓ D'après les résultats obtenus, on peut conclure que:

- Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant.
- La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montrent que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs [1].
- De la même manière, dans le domaine anodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant anodique. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [55].
- Le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, confirmant ainsi le caractère mixte d'inhibiteur.
- Le taux de recouvrement croît avec la concentration de l'extrait peel grenade, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se trouve réduite et un film est adsorbé à la surface de l'acier [56].
- L'efficacité inhibitrice E augmente avec la concentration de l'extrait de peel grenade et atteint une valeur maximale de 93,9330 % pour une concentration de 1,75 g/l (fig.III.17).
- La diminution de la vitesse et la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [57].

- La résistance de polarisation R_p augmente en fonction de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale de $32172,3883 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $1,75 \text{ g/l}$ (fig.III.18).
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

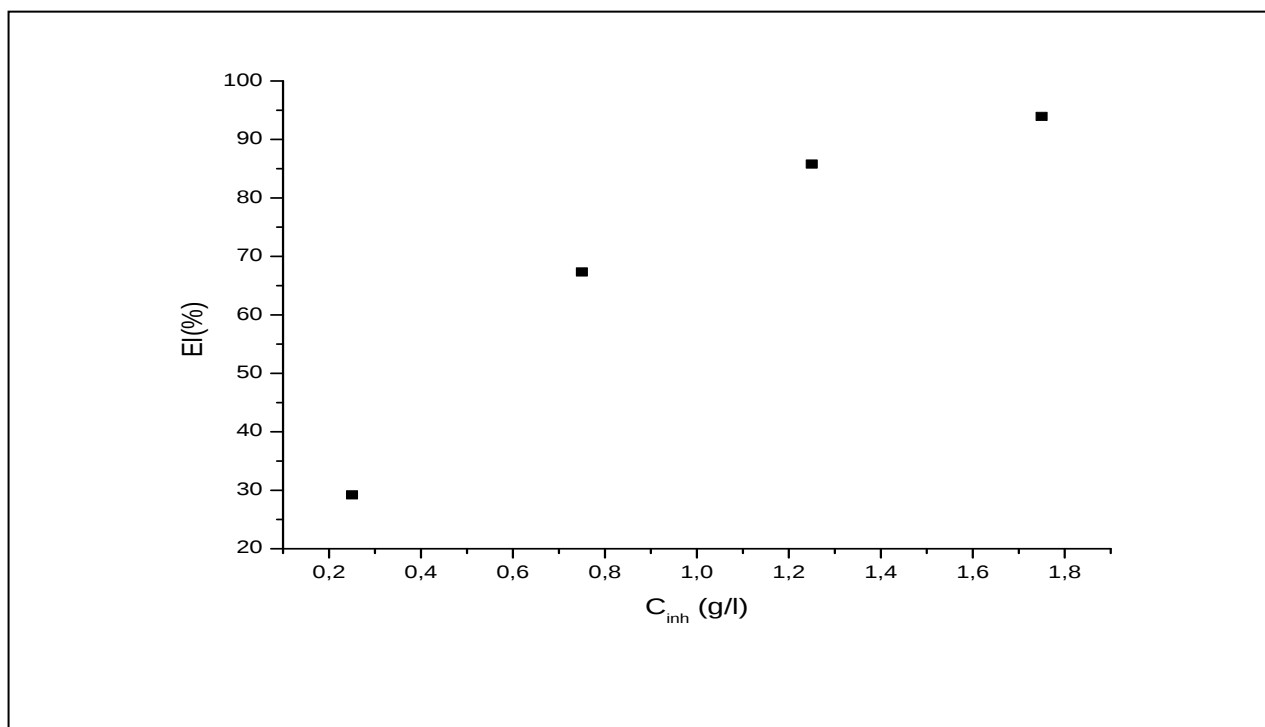


Fig.III.17.Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.

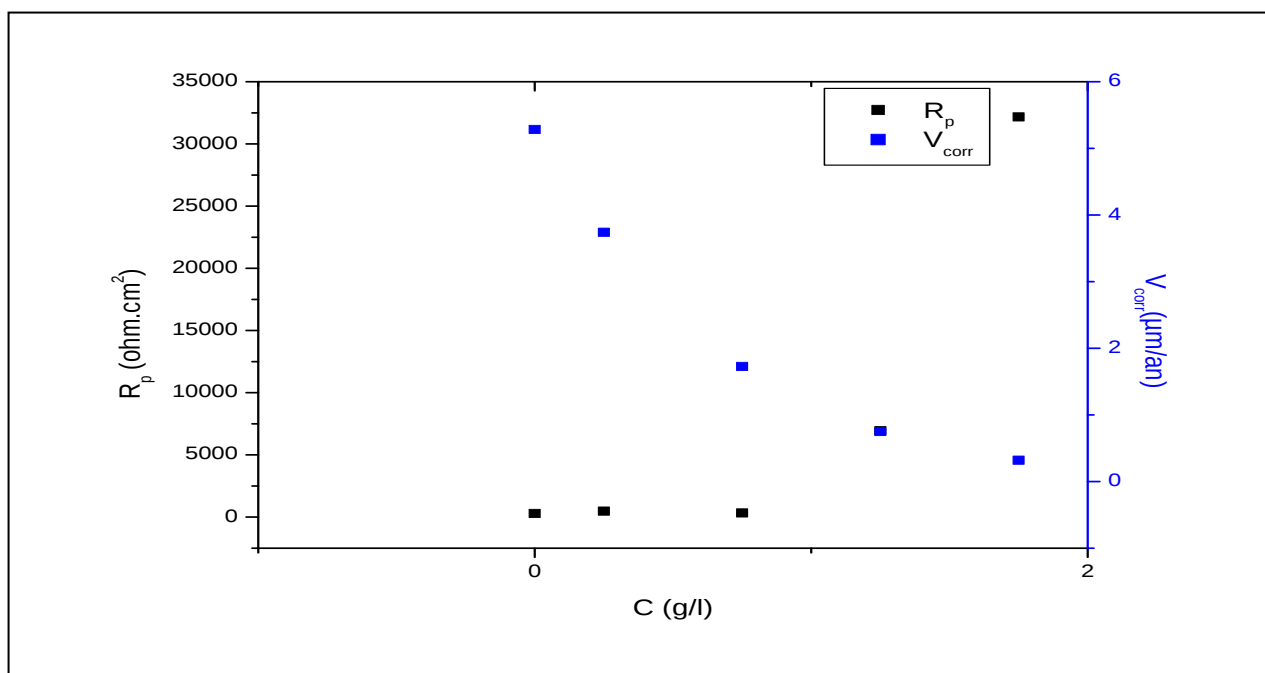


Fig.III.18.Variations de la vitesse de corrosion et La résistance de polarisation en fonction de la concentration de l'extrait de peel grenade.

Afin de confirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basé sur un mécanisme d'action par adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuent les courant mesurés, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption.

Le model d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seul entité chimique. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particule adsorbées sont négligeables et par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante

Le tracé de la concentration en fonction de rapport concentration/ taux de recouvrement (FigureIII.19) donne une droite avec des concentrations comprise entre 0,25 et 1,75g/l, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

Tableau III.11.Variation de θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur (extrait de peel grenade).

C (g/l)	θ
0,25	0,292089
0,75	0,673199
1,25	0,857828
1,75	0,939330

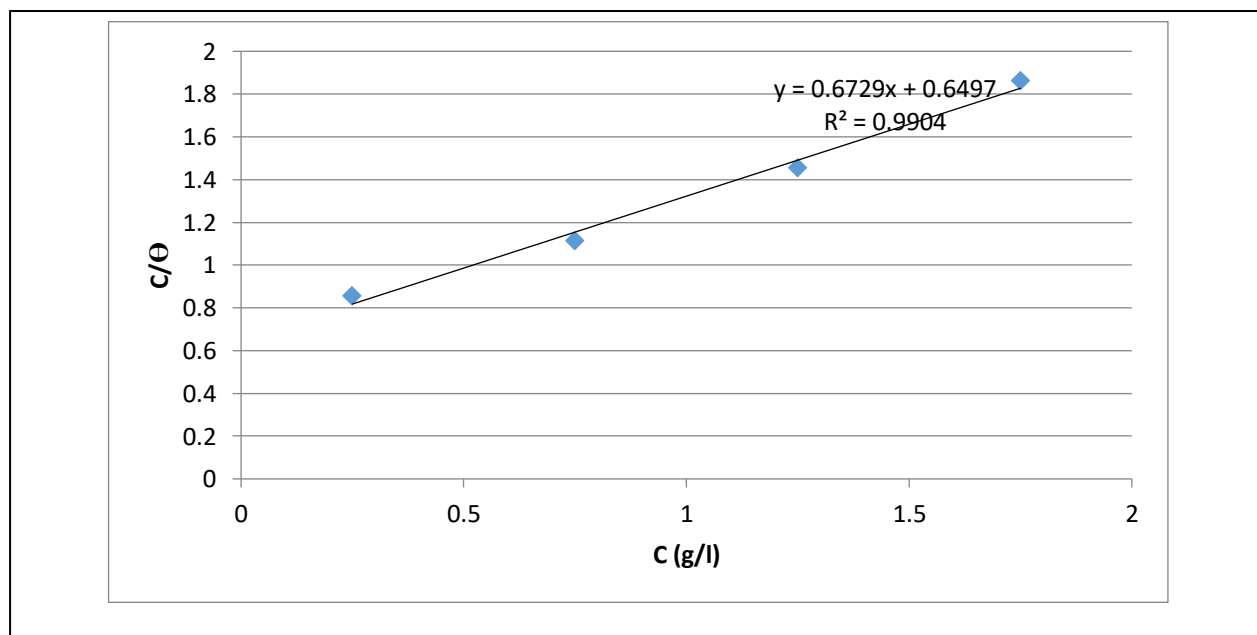


Fig.III.19.Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 0,5 M HCl en présence de l'extrait de peel grenade à 22° C.

Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur sont reportées dans le tableau (III.12).

Tableau III.12. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur (extrait de peel grenade).

C (g/l)	K_{ads} (l/mol)	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)
0,25	29,7077312	-17,7904752
0,75	49,4393107	-19,0136976
1,25	86,8858815	-20,3678333
1,75	159,251966	-21,8229377

Selon les valeurs de ΔG^0_{ads} obtenues nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Pour l'inhibiteur (peel grenade) la valeur de ΔG^0_{ads} est proche de -20 KJ/mol sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique) [58].
- La valeur négative de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [46].

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

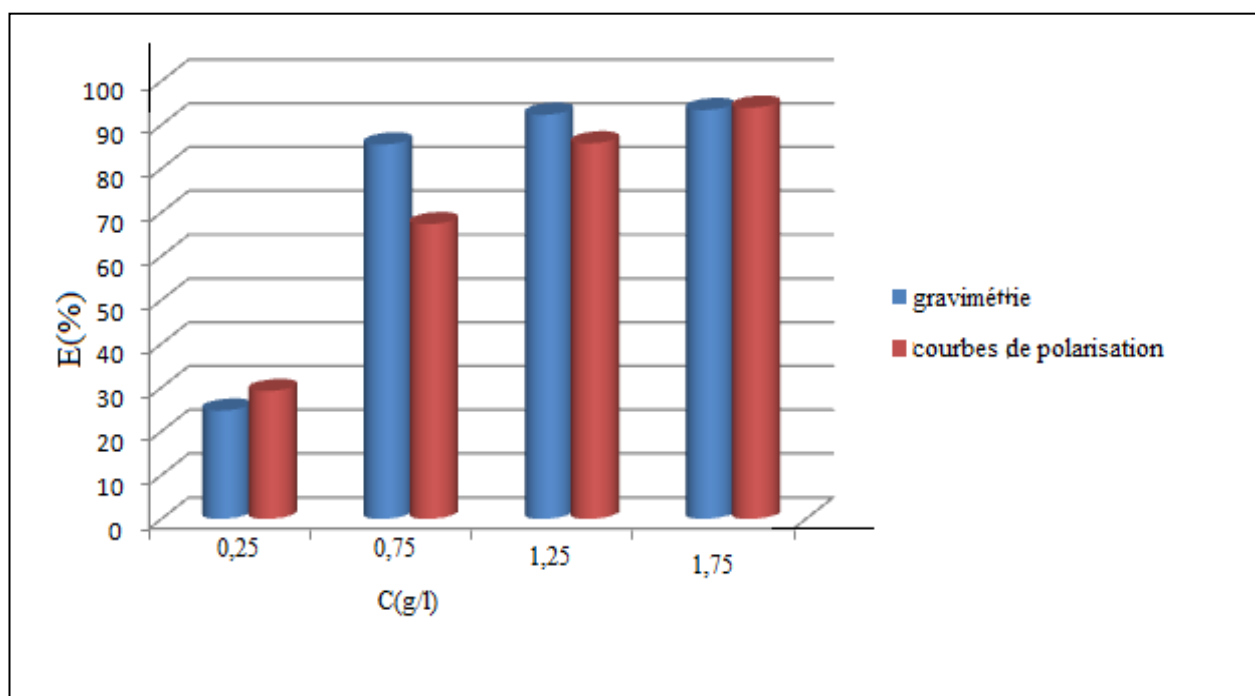


Fig.III.20.Variation de l'efficacité inhibitrice du en fonction de sa concentration dans 0,5 M HCl obtenu par les deux méthodes d'études.

III.4. Etude structurale

III.4.1. La morphologie

La morphologie de surface des spécimens de l'acier avant et après immersion dans une solution de HCl non inhibée et inhibée a été étudiée au moyen de MEB sont montrées sur la figure III.21.a. Montre une surface acier fraîchement polie, exempte de tout défaut perceptible à l'exception de quelques rayures de polissage.

Nous remarquons que la surface de l'acier après 2 h d'immersion à 26°C dans 0,5 M HCl seul (figure III.21.b) est fortement endommagée avec la présence d'amas gris et de quelques piqûres.

Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxyde de fer.

Par contre, en présence d'inhibiteur peel grenade, nous constatons sur les images de la surface de l'acier après 2h d'immersion en milieu 0,5 M HCl à 26°C en présence de 1,75g/l de peel grenade (Fig.III.21.C) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

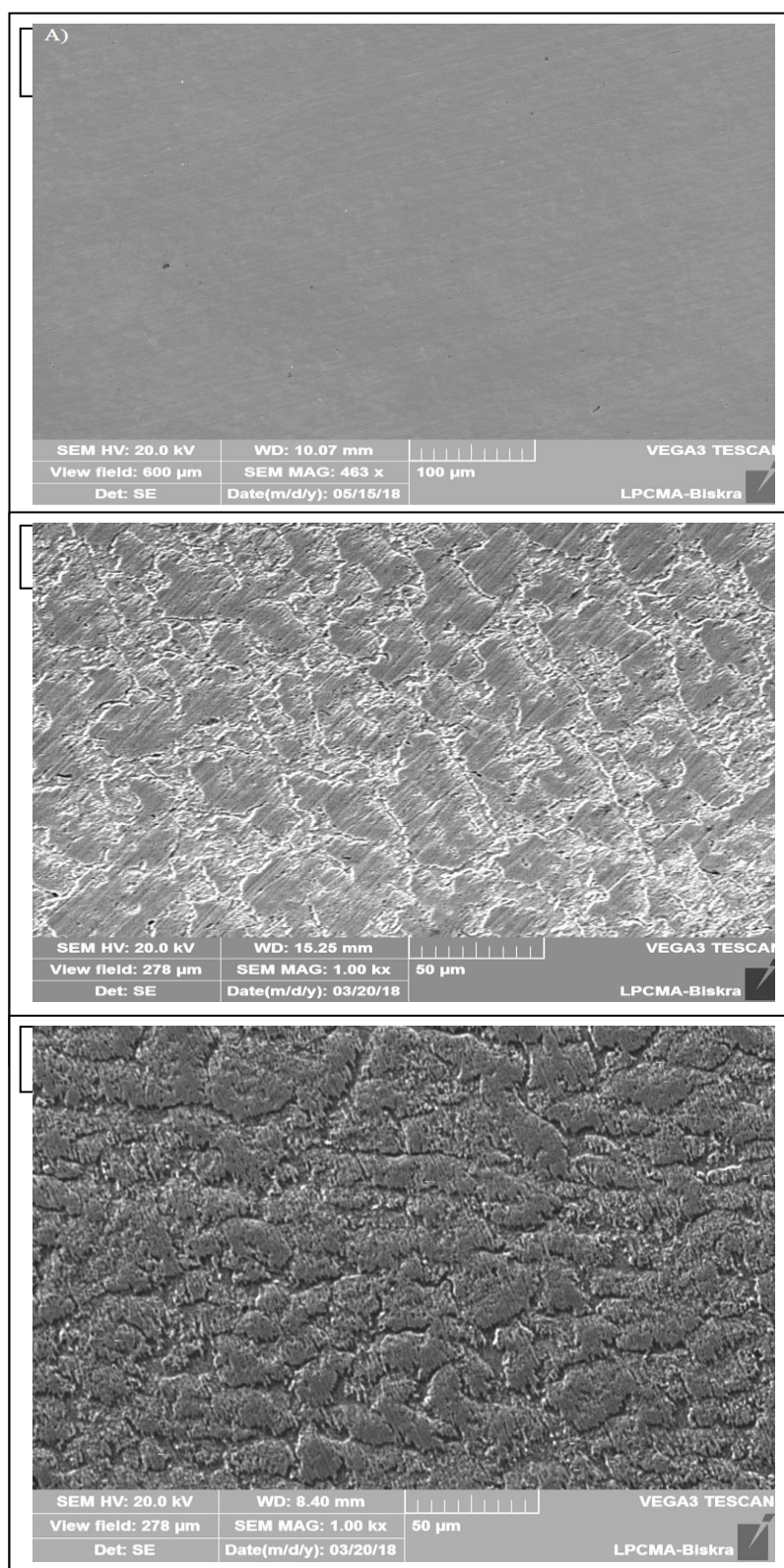


Fig.III.21. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 2h d'immersion dans (0,5 M HCl) : (a) blank (b) en absence d'inhibiteur, (c) en présence d'inhibiteur.

III.4.2. Diffraction des rayons X

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

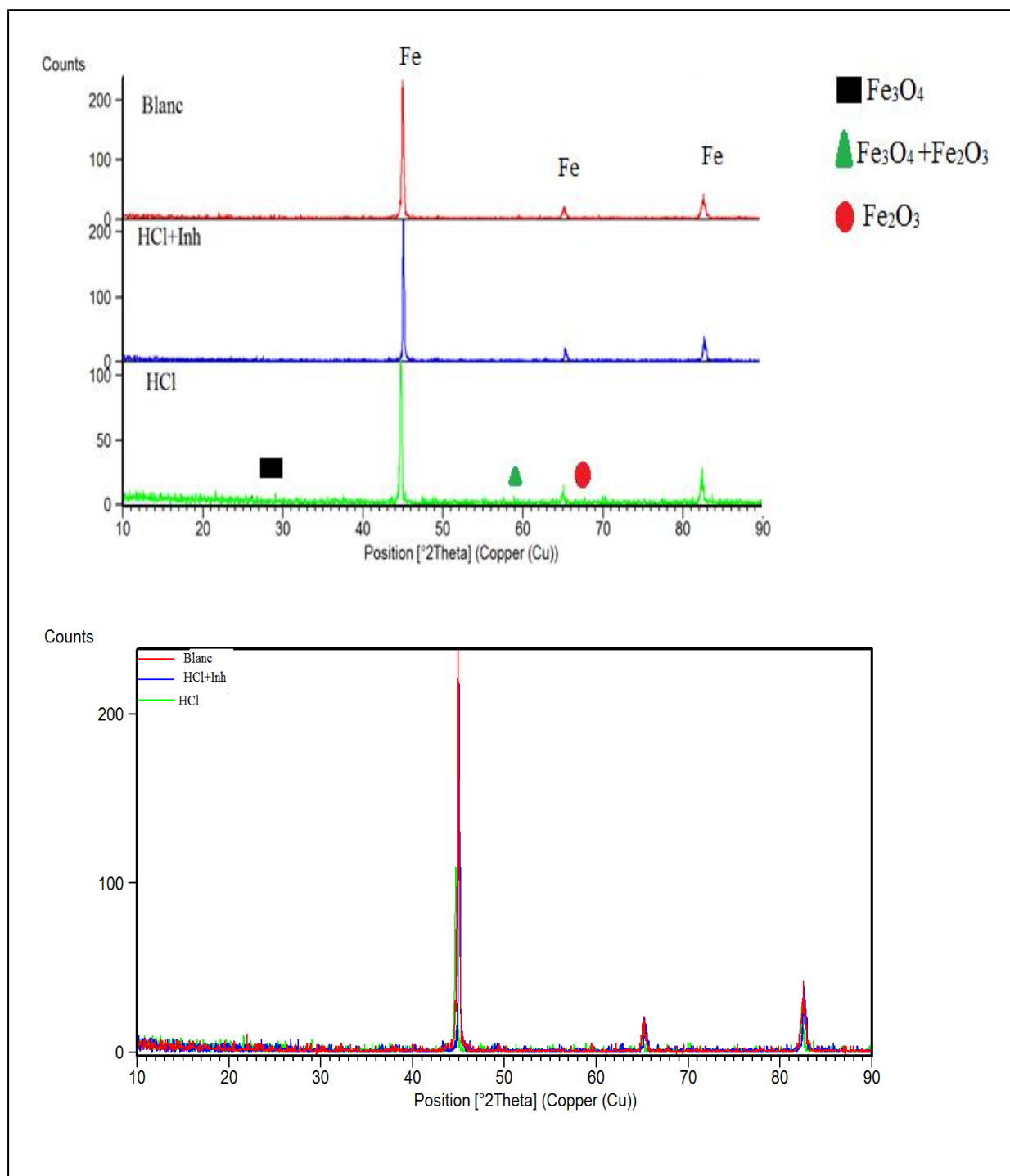


Fig.III.22.DRX de l'acier en milieu 0,5 M HCl sans et avec addition inhibiteur.

- Les résultats montrent que les produits de corrosion se composent essentiellement d'hématite (Fe_2O_3) et magnétite (Fe_3O_4) (figure III.22).
- L'intensité des pics de Fer pour le milieu (0,5 M) HCl sans inhibiteur diminue. La diminution de l'intensité des pics de Fer est due à la formation d'un produit de corrosion sur la surface de l'acier.
- L'ajout de l'inhibiteur de l'extrait de peel grenade entraîne une augmentation de l'intensité des pics de Fer comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur. c'est-à-dire, la résistance de corrosion augmente avec la formation d'une couche protectrice.
- Bon accord entre les tests électrochimiques et l'examen de la surface d'acier par le microscope électronique et les rayons x.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à étudier les propriétés inhibitrices et évaluer le pouvoir protecteur inhibiteur vis-à-vis de la corrosion d'un acier C45 dans le milieu acide chlorhydrique 0,5 M. Le inhibiteur utilisé dans ce travail sont de inhibiteur organiques (extraction de peel grenade). Ce produit a été choisi car il est caractérisé par : non toxicité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables.

Tout d'abord, nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu acide chlorhydrique sans et avec addition d'inhibiteur, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, la concentration et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la méthode de perte de poids.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur par opposition à l'efficacité inhibitrice.

- L'étude de l'effet du temps d'immersion effectuée pour une concentration de 1,75 g/l a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche protectrice formée sur la surface métallique. D'après ces résultats, l'efficacité d'inhibition de l'extraction de peel grenade augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

Toutefois, les performances inhibitrices de la couche adsorbée diminuent pour des temps d'immersion supérieurs à 168 heures. De plus, et malgré la bonne efficacité inhibitrice, ce composé présente un inconvénient majeur en raison de l'instabilité.....

- Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 7,7°C -55 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température affecte le pouvoir inhibiteur d'extraction de peel grenade. En effet, l'efficacité de l'inhibiteur qui était de 94,4025395% à 7,7 °C devient 22,8809286% à 55 °C.

- Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorptive de l'adsorption de l'extraction de peel grenade : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est plus faible en absence de l'inhibiteur qu'en son présence; les valeurs positives de la variation de l'enthalpie d'activation (ΔH^0_a) suggèrent un processus de nature endothermique.

Les tracés des taux de recouvrement en fonction de la concentration de l'inhibiteur vert obéissent à l'isotherme de Langmuir. Ainsi, les énergies libres ont été calculées et les valeurs obtenues sont typiques à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface la surface métallique.

La méthode électrochimique stationnaire révèle que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs dans le domaine cathodique. Et montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .

- L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de peel grenade pour atteindre une valeur maximale de 93,9330%.
- L'extrait de peel grenade agit comme un inhibiteur purement mixte.

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

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

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

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

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

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Faustin, Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [2] B. MEZHOUD, mémoire de Magister, Université Constantine, 2011.
- [3] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Materials Letters, 62, (2008).
- [4] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, (1969).
- [5] A. Boukhatem, mémoire de Master, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, Année universitaire : 2015/2016.
- [6] H. BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Université de Jijel, (2016).
- [7] A. Oulabbas, mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, Année universitaire : 2012 – 2013.
- [8] J. Benard, A. Michel, " Métallurgie Générale ", Ed. Masson, paris, (1991).
- [9] A. Ait Aghzzaf, Thèse de Doctorat, l'université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [10] S. Audisio, H. Mazzile. Les revêtements métalliques et couches de conversion in << corrosion et protection des métaux >>, Paris, CNRS, (1981).
- [11] A. fiala, thèse de doctorat, université mentouri constantine, 2007.
- [12] H. Marmi, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2017.
- [13] S. Chakri, mémoire de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [14] N. Ben mansour, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, Année Universitaire : 2014/2015.
- [15] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux, 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [16] A.A. zenati, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, 2014.
- [17] W. CHAIB et A. MESSAOUDI, mémoire de Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2017.
- [18] R.K. Pathak, and P.Mishra, International Journal of Science and Research (IJSR) 5, no. 4, (2015).
- [19] H. Bentrach, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider biskra, 2015.
- [20] S. Aziri, Mémoire de Magister, université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2012.
- [21] E. Rehab. Azooz, J. Electrochem. Sci. Eng. 6(3), (2016).
- [22] R.G. Pearson, J. Chem. Educ, 64(7), (1987).
- [23] R.G. Pearson, J. Org.Chem, 54(6), (1989).
- [24] T. N. Joseph, and N. O. Vincent, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 11, (2012).

- [25] O. Benali, Thèse de doctorat, Université Abou-bakr belkaid Tlemcen, 2007.
- [26] N. Sheeja et S. Subhashini, Chemical Science Transactions, 3(1), (2014).
- [27] M. El-Kashlan, American Journal of Applied Sciences, 5(4), (2008).
- [28] J. Flis, T. Zakroczymski, J. Electrochem. Soc, 143, (1996).
- [29] F.M. Donahue et K. Nobe, J. Electrochem. Soc, 112, (1965).
- [30] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Corrosion, 47, (1991).
- [31] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990).
- [32] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Corros Sci, 52, (2010).
- [33] H. Hamani, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Setif-1, 2015.
- [34] B.G. Ateya, B.E. El-Anadauli, and F.M. El-Nizamy, Corros. 24, (1984).
- [35] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, Faska, H. Oudda, M. Benkaddou, and B. Hammouti, Materials chemistry and Physics, 106, (2007).
- [36] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°:02ISAL0103, 2002.
- [37] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys. 104, (2007).
- [38] S. Marmi, mémoire de magister, Université de biskra ,2003.
- [39] L. Jaubert, Thèse de doctorat, Université de la Lyon–France, 2004.
- [40] M.Touiker, Mémoire de Magister, Université Skikda, 2002.
- [41] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, J. Electrochem. Soc, 142, (1995).
- [42] X. Li, D. Shuduan, F. H. M. Guannan, Corros. Sci, 51, (2009).
- [43] H.H. Hassan, Electrochimica. Acta, 53, (2007).
- [44] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci, 49, (2007).
- [45] S. BEN AOUN, Int. J. Electrochem. Sci., (8), (2013).
- [46] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Corros. Sci, 47, (2005).
- [47] K. J. Laidler, Reaction kinetics, (1), 1st Edn., Pergamon Press, New York, (1963).
- [48] H. Lgaz, R. Salghi, Ismat H. Ali, Int. J. Electrochem. Sci, 13, (2018).
- [49] M. Ghadah, Al-Senani and Mashaël Alshabanat, Int. J. Electrochem. Sci, 13, (2018).
- [50] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, 17, (2015).
- [51] A. Noor ehteram, H. Aisha Al-Moubaraki, Materials Chemistry and Physics, 110, (2008).
- [52] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, J. Electrochem. Soc, 146, (1999).
- [53] G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corros Sci, 48, (1992).

- [54] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York (1960).
- [55] I. Ichochou, *Mémoire de magister*, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2011.
- [56] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, *Corr. Sci*, 47, (2005).
- [57] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, *Chem. Phys*, 141, (2013).
- [58] M. Behpour, S. M.Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, *Corros. Sci*, 50, (2008).

Résumé :

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

L'extrait de Peel grenade réduit le taux de corrosion et l'efficacité d'inhibition augmente avec sa concentration et atteint 93,39% à 1,75 g/l. L'effet de la température sur le comportement de l'acier doux dans le HCl 0,5 M sans et avec inhibiteur, l'énergie d'activation associée ont été déterminées et ont montré que l'inhibiteur agit sur la surface en acier par effet électrostatique. L'inhibiteur a été adsorbé sur la surface d'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

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

Mots clés : corrosion, inhibiteur de corrosion, extraction de Peel grenade, polarisation, adsorption

ملخص:

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

مستخلص قشور الرمان يقلل من معدل التآكل وكفاءة التثبيط تزداد مع تركيز لتصل إلى 93,39% عند 1,25g/l. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك الفولاذ مع وبدون المانع ، وكانت طاقة التنشيط مرتبطة بها وأظهرت أن المانع يعمل على سطح الفولاذ بواسطة تأثير كهروستاتيكي. وقد كثف المثبط على سطح الصلب يتم الامتزاز على الفولاذ وفقا لنموذج لانجميور (Langmuir).

سمح MEB التصوير من طبقة ملتصقة ومستقرة على سطح الصلب.

الكلمات المفتاحية: التآكل ، مانع التآكل ، مستخلص قشور الرمان ، الاستقطاب، الامتزاز.

Abstract :

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

The Pomegranate Aqueous Extract reduces the corrosion rate and the inhibition efficiency increases with its concentration and attains 93, 39% à 1, 25 g/l.

The temperature effect on the corrosion, behavior of mild steel without and with inhibitor, the associated activation energy have been determined and proved that the inhibitor interacts on the steel surface by electrostatic effect. The inhibitor was adsorbed on the steel surface according to the modified Langmuir adsorption isotherm model.

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

Key words: corrosion, corrosion inhibitor, Pomegranate Aqueous Extract, polarization, adsorption.