

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
Université du 20 août 1955 – SKIKDA



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

### **Mémoire de Master**

Filière : Chimie - Spécialité : Electrochimie et corrosion

Présenté par :

**BLAMM TAHANI**  
**BOUBETTA FATHIA**

**Approche naturelle de l'inhibition de corrosion de l'acier inoxydable  
304L dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M)**

**Soutenu le : 02/07/2023**

Devant le jury :

Dr. H.FERKOUS	MCB	Université de Skikda	Présidente
Dr. N.BENACHOUR	MCA	Université de Skikda	Encadreur
Dr.H.BOUGHAZI	MAA	Université de Skikda	Examinatrice

**Année universitaire : 2022/2023**



# Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu, tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que le courage pour dépasser toutes les difficultés.

On veut remercier *Dr. Naima BENACHOUR* de nous avoir honorées en acceptant de diriger ce travail, et qui nous a accordé le soutien et l'aide durant les différentes étapes, ainsi que pour ces précieuses orientations. Nous la remercions profondément pour son encouragement continu pour accomplir ce projet.

Nous tenons à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury *Dr. FERKOUS* et *Dr. BOUGHAZI*.

Nous remercions également tous les membres du laboratoire d'électrochimie et corrosion de l'université Skikda et les ingénieurs plus particulièrement *Abdenouri Noura*, *Fligha Khawla*, *Samira Cheniki* et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Sans oublier nos collègues du master spécialité électrochimie et corrosion et tous nos enseignants de la Filière de Chimie qui ont contribué à notre formation.



# Dédicace

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers,*

*✚ A ma très chère mère :*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours **mama Halima***

*✚ A mon très cher père :*

*Mon père qui est mon modèle dans la vie qui peut être fière et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie **papa Rabah**.*

*✚ Mes chers frères et mes chères sœurs :*

***Salah, Azzedine, Abderrahmane, Razika, Farida, SARA, Iman, Rahma et Chayma***

*✚ A mes amis :*

***Chahra, Hayat, Kawtar, Lamia, Abla et Chayma***

*✚ A ma chère amie et binôme **Tahani***

*Fathia*







# Dédicaces

*Tout d'abord louange à ALLAH qui m'a guidé sur le droit chemin tout au long de mes études et m'a inspiré les bons pas.*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à mon père **Makhlouf** que j'adore.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman **Soraya**.*

*A mes chères sœurs **Nihad, Ibtihal et Djihane***

*A mon petit frère **Mossaab***

*A mes chères amies : **Lamia, Maroua, Lina, Saliha, Habiba, Hayat, Chaima et Radja***

*A ma chère amie et binôme **Fathia***

*A tous ceux qui ont participé d'une manière ou d'une autre.*



**TAHANI**

## Abréviation

<b><i>symboles et abréviation</i></b>	
HCl	Acide chlorhydrique
1 M	Une fois molaire
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
°C	Degré Celsius
E	Potentiel
E <sub>corr</sub>	Potentiel de corrosion
I <sub>corr</sub>	Intensité de courant de dissolution
Ag/AgCl	Electrode de référence Argent/Chlorure d'argent
J <sub>corr</sub>	La densité du courant de corrosion
J <sub>corr</sub> '	Densité de courant sans inhibiteur
$\eta$	L'efficacité
R	Résistance
$R_p$	La résistance de polarisation
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge
$R_s$	Résistance de la solution
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
$\beta_a$	Coefficient de Tafel anodique
$\beta_c$	Coefficient de Tafel cathodique
Cd	Cadmium
Cl-	Ion Chlorure
ppm	Partie par million
OCP	Potentiel à circuit ouvert
s	Seconde
S	La surface de l'électrode
$\Omega$	Ohm
$Z(\omega)$	L'impédance électrochimique
$\omega$	La pulsation
Z	Le module

## Liste des figures

---

### Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	corrosion généralisée	6
I.2	Corrosion localisée de l'acier inoxydable 304L	7
I.3	corrosion galvanique	7
I.4	la corrosion par piqûre	8
I.5	la corrosion caverneuse	8
I.6	corrosion intergranulaire	9
I.7	corrosion sélective	9
I.8	corrosion érosion	10
I.9	corrosion sous contrainte	10
I.10	Structure d'un acier inoxydable ferritique	12
I.11	Structure d'un acier inoxydable martensitique	13
I.12	Métallographie d'un acier inoxydable austéno-ferritiques	14
I.13	Métallographie d'un acier inoxydable austénitique	15
I.14	Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Cr	16
I.15	Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni	17
I.16	Coupe du digramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs Croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle $\gamma$	18
I.17	Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni	18
I.18	palier de passivité	20
I.19	Influence de la teneur en chrome sur les courbes anodiques des aciers inoxydables	20
II.1	principe de la protection cathodique	25
II.2	protection par anode sacrificielle	26
II.3	La protection cathodique par courant imposé	26
II.4	Principe de la protection anodique d'un métal passivable déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$ .	27

## Liste des figures

---

II.5	Exemple de protection anodique	27
II.6	Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat	28
II.7	Classement des inhibiteurs de corrosion	31
II.8	Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal	33
II.9	Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion	37
II.10	Photographie de l' <i>Atriplexhalimus</i>	38
III.1	Principales formes des courbes potentiel-temps	45
III.2	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes	46
III.3	Courbe de polarisation $I=f(E)$	47
III.4	Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel	48
III.5	Courbe de polarisation linéaire	49
III.6	Schéma d'une fonction de transfert	50
III.7	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	51
III.8	(1) ; Diagramme d'impédance correspondant. 2); Représentation simplifiée d'une interface électrochimique de transfert de charge	52
III.9	Diagramme vectorielle de l'impédance $\bar{Z}$	53
III.10	La plante d' <i>Atriplex halimus</i>	55
III.11	Préparation de la solution inhibitrice	56
III.12	Dimensions d'échantillon utilisé dans les tests électrochimiques	57

## Liste des figures

---

III.13	l'opération de polissage	57
III.14	L'immersion de l'échantillon	59
III.15	Le bain marie Thermostat	59
III.16	Cellule électrochimique à 3 électrodes	60
III.17	Dispositif de mesures électrochimiques	60
IV.1	spectrophotomètre de flamme	64
IV.2	Courbe d'étalonnage de Na <sup>+</sup>	65
IV.3	Courbe d'étalonnage de K <sup>+</sup>	65
IV.4	Ultra violet-visible type Shimadzu UV mini.1240	67
IV.5	Ultra violet-visible type Shimadzu UV mini.1240	67
IV.6	Micrographie de la surface de l'acier inoxydable par le microscope optique après l'immersion dans HCl après 24h.	68
IV.7	variation de l'efficacité inhibitrice du l'atriplex halimus sur l'acier inoxydable 304L dans une solution HCl (1M) à différentes concentration après 24h	70
IV.8	Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier inoxydable 304L dans une solution HCl à 1M en présence de 400 ppm d'atriplex halimus à des différentes températures	72
IV.9	olution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304L présence d'atriplex halimus enmilieu HCl 1M.	73
IV.10	urbe de polarisation de l'acier inoxydable 304L dans HCl (1M) présence de différentes concentrations de l'Atriplex Halimu (400, 600, 800) ppm	74
IV.11	Diagramme d'impédanceNyquist de l'interface acier / solution au potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304Ldans HCl contenant l'inhibiteur à différents concentrations	75

## Liste des figures

---

IV.12	Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte	77
-------	-------------------------------------------------------	----

## Liste des tableaux

---

N°	Titre	Page
III.1	Composition chimique de l'acier inoxydable 304L	56
IV.1	Taux d'absorption de l'inhibiteur à différentes concentrations	68
IV.2	L'influence du temps 24h 1M HCl acier inox 304L	69
IV.3	L'influence du temps 72h	70
IV.4	l'effet de la température <b>35 c°</b> après 2h	71
IV.5	l'effet de la température <b>45 c°</b> après 2h	71
IV.6	l'effet de la température <b>55 c°</b> après 2h	71
IV.7	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de l'acier inoxydable dans HCl (1M) sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations	74
IV.8	Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir du diagramme d'impédance	76

## SOMMAIRE

Introduction .....	2
--------------------	---

### Chapitre I

I.Généralités sur la corrosion.....	5
I.1 Définition .....	5
I.2 Les types de corrosion.....	5
I.2.1 Corrosion chimique.....	5
I.2.2 Corrosion électrochimique.....	5
I.2.3 Corrosion bactérienne.....	6
I.3 Les formes de corrosion.....	6
I.3.1 Corrosion généralisée ou uniforme.....	6
I.3.2 Corrosion localisée.....	7
I.4 Les facteurs de la corrosion.....	10
I.4.1 Effet de la température.....	10
I.4.2 Effet de l'acidité.....	11
I.4.3 Régime hydrodynamique.....	11
I.4.4 La salinité.....	11
I.5 Les aciers inoxydables.....	11
I.5.1 Définition de l'acier inoxydable.....	12
I.5.2 Principales familles d'aciers inoxydables .....	12
I.5.3 Les digrammes d'équilibre des aciers inoxydables.....	15
I.5.4 Caractéristiques mécaniques et chimiques des aciers inoxydables.....	18
I.6 Résistance à la corrosion .....	19

### Chapitre II

II. Moyens de protection contre la corrosion.....	25
II.1 Protection électrochimique.....	25
II.1.1 Protection cathodique.....	25
II.1.2 Protection anodique .....	26
II.2 Protection par revêtement.....	27
II.2.1 Protection inorganiques non métalliques .....	28

II.2.2 Protection par revêtements organiques.....	29
II.3 Les inhibiteurs de corrosion.....	29
II.3.1 Définition .....	29
II.3.2 Propriétés.....	29
II.3.3 Utilisations industrielles courantes.....	29
II.3.4 Condition d'utilisation.....	30
II.3.5 Les classes d'inhibiteurs.....	30
II.3.6 Mécanismes et principes d'action .....	33
II.3.7 Efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	33
II.3.8 Adsorption des inhibiteurs .....	34
II.3.9 Isothermes d'adsorption.....	35
II.3.10 Les inhibiteurs verts de corrosion.....	36
II.4 Généralités sur l'atriplexhalimus .....	37
II.4.1 Répartition géographique.....	38
II.4.2 Résistance des atriplexhalimus aux différents stress.....	38
II.4.3 Intérêt médicaux et utilisation.....	39

## **Chapitre III**

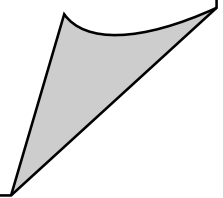
III. Méthodes d'études.....	44
III.1 Méthodes gravimétrique.....	44
III.2 Les méthodes électrochimiques stationnaires .....	45
III.2.1 Potentiel d'abandon $E = f(t)$ .....	45
III.2.2 Courbes de polarisation I-E.....	46
III.2.3 La résistance de polarisation.....	49
III.3 Les méthodes électrochimiques transitoires.....	50
III.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	50
III.3.2 Principes de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	50
III.3.3 Définition de l'impédance.....	51
III.3.4 Représentation graphique de l'impédance .....	53
III.3.5 Résistance de la solution.....	53
III.3.6 Capacité de double couche .....	54

III.3.7 Résistance de transfert de charge.....	54
III.4 Préparation des solutions.....	55
III.4.1 Préparation de la solution corrosive .....	55
III.4.2 Préparation de la solution inhibitrice.....	56
III.4.3 Matériaux , méthodes et préparation de l'échantillon .....	56
III.4.4 Mesure gravimétrique (perte de masse).....	58
III.4.5 Méthodes électrochimiques.....	59

## **Chapitre IV**

IV. Caractérisation de l'inhibiteur .....	64
IV.1 Spectrophotométrie de flamme.....	64
IV.1.1 Courbes d'étalonnage de Na <sup>+</sup> et K <sup>+</sup> .....	65
IV.2 Analyses par spectrophotométrie UV/ visible.....	66
IV.3 Observation de la surface de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique.....	68
IV.4 Méthode gravimétrique.....	69
IV.5 Méthodes électrochimiques stationnaires.....	72
IV.5.1 Evolution du potentiel en fonction du temps.....	72
IV.5.2 Les courbes de polarisation (droite de tafel).....	74
IV.6 Méthodes transitoires .....	75
IV.6.1 Les impédances électrochimiques (SIE).....	75
Conclusion .....	79

# ***Introduction générale***



## *Introduction générale*

---

### *Introduction générale*

Les aciers inoxydables sont utilisés dans des applications importantes comme matériau de construction dans divers environnements agressifs tels que dans l'industrie chimique, le dessalement et les déchets d'usines de traitement de l'eau et dans l'industrie pétrolière en raison de son excellente résistance à la corrosion générale, adéquates à des propriétés mécaniques à haute température, fabricabilité bonne et la soudabilité. [01]

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs à savoir la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, et les contraintes qui lui sont imposées. [02]

Parmi les moyens efficaces de protection contre la corrosion, on trouve les inhibiteurs de corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible teneur au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être consacré soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection temporaire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [3].

Les solutions acides ont beaucoup été employées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications sont le nettoyage, le décapage et l'élimination de dépôts localisés. Afin de limiter et diminuer l'agressivité de ces solutions acides sur les matériaux métalliques, l'emploi des inhibiteurs de corrosion est indispensable [4].

C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier inoxydable 304L en milieu acide chlorhydrique HCl (1M), par un extrait d'une plante naturelle

## *Introduction générale*

---

l'Atriplexhalimus en utilisant la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimique à fin de déterminer leur efficacité inhibitrice, leur mode d'action ainsi que certains paramètres propres à l'inhibition de corrosion.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres:

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et les aciers inoxydables 304L.
- ✓ Le second chapitre traite la protection contre la corrosion et l'emploi des inhibiteurs.
- ✓ Le troisième chapitre sera accordé à méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.
- ✓ Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

*Chapitre I :*

**La corrosion et les aciers inoxydables 304L.**

### ***I.Généralités sur la corrosion***

#### ***I.1Définition :***

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [05].

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxydes par une attaque plus au moins rapide du milieu corrosif [06].

Ce phénomène est peut être vue sous sa forme globale comme une réaction naturel spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/Environnement [07].

La corrosion est un véritable fléau industriel, on estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année.

#### ***I.2Les types de corrosion***

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [08].

##### ***I.2.1Corrosion chimique***

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, etc. [9].

##### ***I.2.2Corrosion 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 appelle 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 [10].

### ***1.2.3 Corrosion bactérienne***

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de  $H_2SO_4$  par certains types de bactéries) [10].

### ***1.3 Les formes de corrosion***

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [11]:

#### ***1.3.1 Corrosion généralisée ou uniforme :***

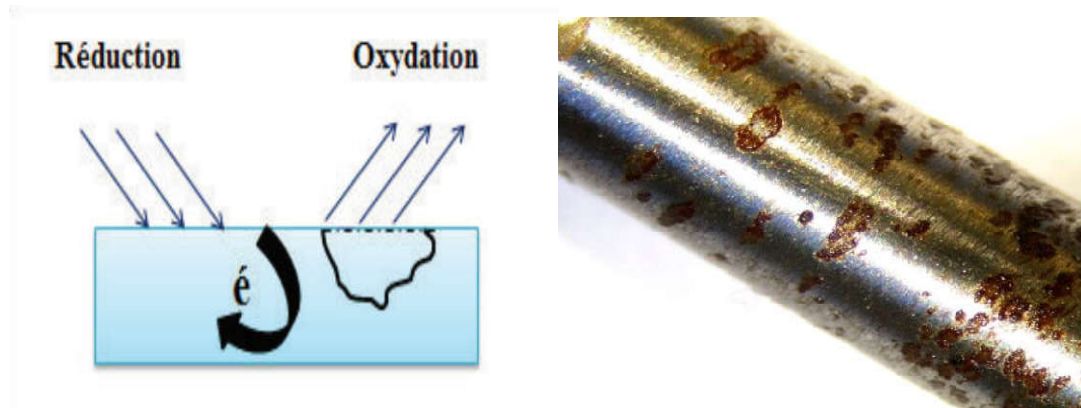
Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau. Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie [12].



**Figure I.1** : corrosion généralisée

### *1.3.2 Corrosion localisée :*

C'est la forme la plus dangereuse, la corrosion localisée intervient lorsqu'il existe dans le système considéré, une hétérogénéité du métal, du milieu ou des conditions physico-chimiques existant à la surface [13] :



*Figure I.2 :* Corrosion localisée de l'acier inoxydable 304L

### *1.3.2.1 Corrosion galvanique :*

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cet électrolyte, c'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans les nombreuses applications industrielles (accouplements acier- laiton, assemblage soudés de différentes natures...) [14].



**Figure I.3 :** corrosion galvanique

### ***1.3.2.2 Corrosion par piqûres :***

La corrosion par piqûres peut se produire en tout point de la surface d'un acier inoxydable exposée à un milieu chloruré. Elle se caractérise par une dissolution très localisée et très rapide de zones de petites dimensions dépassant rarement 1 à 2 mm . La piqûre peut se produire à température ambiante, mais les risques sont très nettement accrus par une augmentation de température. Ils sont aussi accrus par une augmentation de la teneur en ions Cl<sup>-</sup>, par un mauvais état de surface (rayure, amorce d'arc lors du soudage,...etc.). La présence d'oxygène accroît également les risques de piqûres [15].



**Figure I.4 :** la corrosion par piqûre

### ***1.3.2.3 Corrosion caverneuse:***

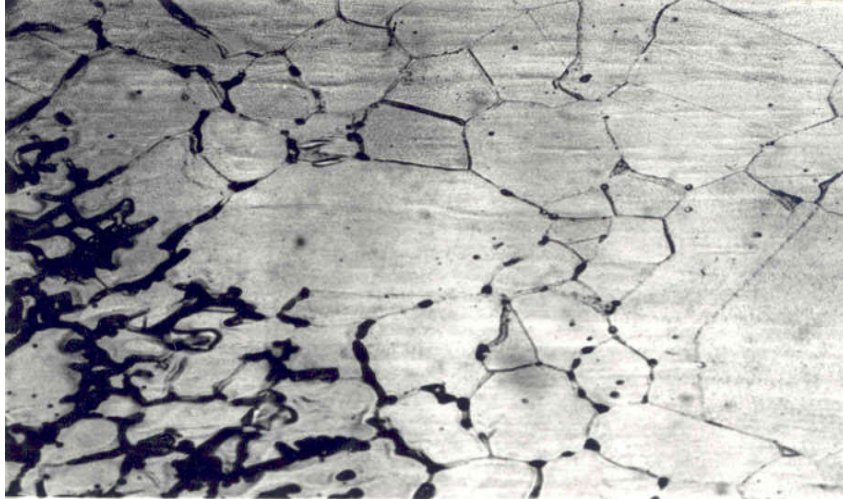
La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [16].



**Figure I.5 :** la corrosion caverneuse

### ***I.3.2.4 Corrosion inter granulaire:***

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [16].



**Figure I.6** : corrosion intergranulaire

### ***I.3.2.5 Corrosion sélective:***

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [16].



**Figure I.7** : corrosion sélective

### ***I.3.2.6 Corrosion érosion:***

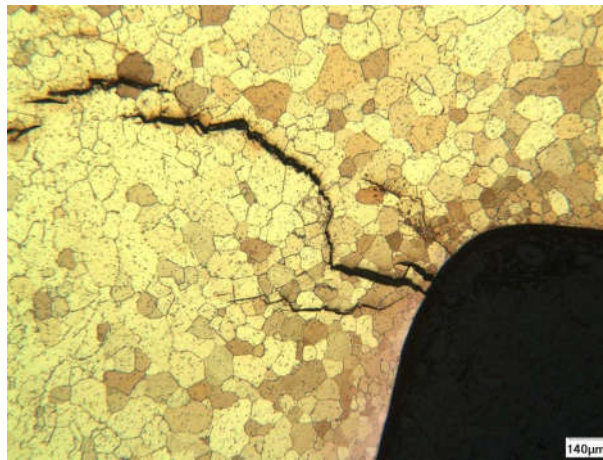
La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [16].



**Figure I.8** : corrosion érosion

### ***1.3.2.7 Corrosion sous contrainte:***

Par définition, la corrosion sous contrainte est une fissuration du métal, que résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [16].



**Figure I.9** : corrosion sous contrainte

### ***1.4 Les facteurs de la corrosion :***

#### ***1.4.1 Effet de la température***

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [17].

### ***1.4.2 Effet de l'acidité***

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la micro structure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [18].

### ***1.4.3 Régime hydrodynamique***

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de la matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [19].

### ***1.4.4 La salinité***

La salinité est définie par la masse totale en gramme de sels inorganiques contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates étant remplacés par des oxydes, les bromures et les iodures par leurs équivalents en chlorures et les matières organiques étant oxydées. Elle peut varier selon les zones géographiques et les saisons [20].

### ***1.5 Les aciers inoxydables***

Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines: vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement le chrome qui, au-delà de 12 à 13 % en solution dans la matrice, produit la résistance souhaitée à l'oxydation. Dans la pratique, on constate déjà une inoxydabilité au-delà de 10% de chrome en solution. Ceci est dû au phénomène de "couche passive" enrichie en oxydes de Chrome qui se crée à leur surface et qui se régénère naturellement. Des éléments d'alliage complémentaires, et surtout Nickel et Molybdène, renforcent encore ce mécanisme auto-protecteur.[21]

### ***1.5.1 Définition de l'acier inoxydable***

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer, ils contiennent des éléments d'addition comme le carbone, le nickel, le molybdène, etc. Pour éviter la précipitation des carbures de chrome ils ont une faible teneur en carbone ( $\%C < 1,2 \%$ ), et une teneur en chrome importante ( $\%Cr > 10,5 \%$ ) pour passiver la surface de la pièce par formation d'une couche de  $Cr_2O_3$ , cette couche protectrice d'oxyde de chrome procure une excellente résistance à la corrosion [22].

### ***1.5.2 Principales familles d'aciers inoxydables :***

#### ***1.5.2.1 Ferritique :***

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'acier ferritique (figure I.10) à haute teneur en chrome, ou encore d'aciers superferritique. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures [23].



**Figure I.10:** Structure d'un acier inoxydable ferritique [23].

#### ***1.5.2.2 Martensitique***

Fer-chrome, carbone  $> 0,1 \%$ , ferromagnétique (« magnétique »), apte à la trempe [24]. Ces aciers inoxydables sont d'une structure entièrement martensitique, la trempe confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevée. En principe, ces aciers contiennent une teneur maximale de carbone limitée à (1,2%). Leurs

teneurs en chrome sont de (12 à 18%), et ils peuvent contenir jusqu'à (7%) de nickel, et jusqu'à (3%) de molybdène. [25]



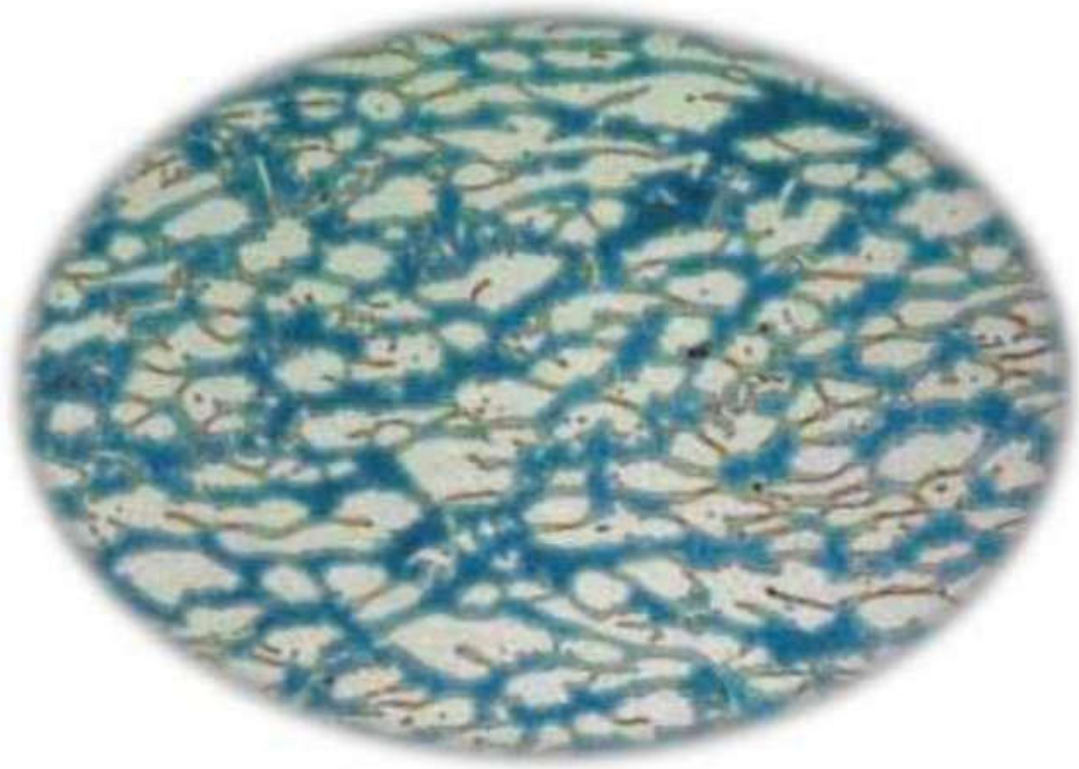
**Figure I.11:** Structure d'un acier inoxydable martensitique [23].

### ***I.5.2.3 Duplex***

Fer-chrome-nickel, structure mixte austénitique-ferritique, magnétique (la nuance la plus connue est l'EN 1.4462). Ces aciers présentent en général des caractéristiques mécaniques supérieures et une meilleure résistance à la corrosion que la plupart des nuances courantes austénitiques et ferritiques [24].

### ***I.5.2.4 Aciers austéno-ferritiques***

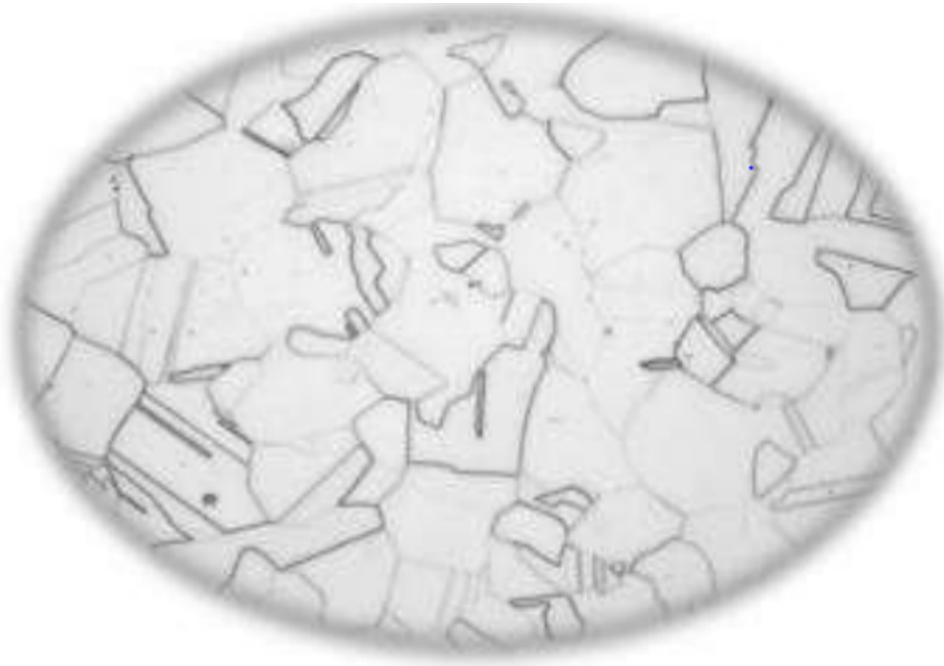
Les propriétés des aciers austéno-ferritiques sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de corrosion des aciers austénitiques et ferritiques. Ils contiennent à la base du fer et du carbone avec des additions de Chrome et de Nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un taux de ferrite situé aux environs de 50%. Les teneurs d'éléments d'addition sont : Cr (22 à 27%), Ni (4 à 8%).[26]



**Figure I.12 :** Métallographie d'un acier inoxydable austéno-ferritiques (duplex) [27].

#### ***1.5.2.5 Les aciers austénitiques***

La nuance d'acier inoxydable la plus utilisée contient 17 à 18% de chrome, 8 à 11% de nickel et 2 à 5 % de molybdène. Comparées à l'acier carbone qui possède une structure atomique cubique centrée, les nuances austénitiques possèdent une structure cubique à face centrée. Par conséquent, en plus de sa résistance à la corrosion élevée, les nuances austénitiques sont caractérisées par une grande ductilité. Leur résistance à la corrosion peut être améliorée en augmentant le taux de chrome ainsi qu'en présence d'éléments d'alliages tels que le molybdène. C'est la nuance la plus utilisée dans le domaine des bâtiments et de la construction [28].



**Figure I.13:** Métallographie d'un acier inoxydable austénitique.

### ***1.5.3 Les diagrammes d'équilibre des aciers inoxydables***

Les aciers inoxydables sont essentiellement des alliages Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni à teneur en carbone variant de 0,02 à 1% selon les nuances. Bien qu'un certain nombre d'autres éléments tels que Mo, Cu, Si, Ti, Nb..... Soit ajoutés pour améliorer la tenue à la corrosion ou des propriétés mécaniques pour de alliages particuliers, l'essentiel des propriétés des inoxydables sont liées à la connaissance des diagrammes de phases et des diagrammes TRC des alliages ternaires Fe-C-Cr ou quaternaires Fe-C Cr-Ni.[29]

#### ***1.5.3.1 Les binaires Fe-Cr***

Le chrome (CC) est un élément alphagène : il favorise l'extension du domaine ferritique comme le montre l'existence de la (boucle  $\gamma$ ) sur le diagramme Fe-Cr fig. En contournant cette boucle on peut passer continument de la ferrite  $\alpha$  à la ferrite  $\delta$ .

On peut déterminer deux régions de teneur en chrome

- % Cr < 13 : Ces alliages ont la possibilité d'être austénitique totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation  $\gamma \alpha$  par refroidissement lent ou rapide.
- % Cr > 13 : Ces alliages sont toujours «ferritiques» et de ce fait ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique. Cependant pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a

Possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire, phase sigma ( $\sigma$ ), qui pour des refroidissements lents précipite dans la matrice ferritique ou aux joints de grains entraînant une fragilisation importante de l'alliage [29].

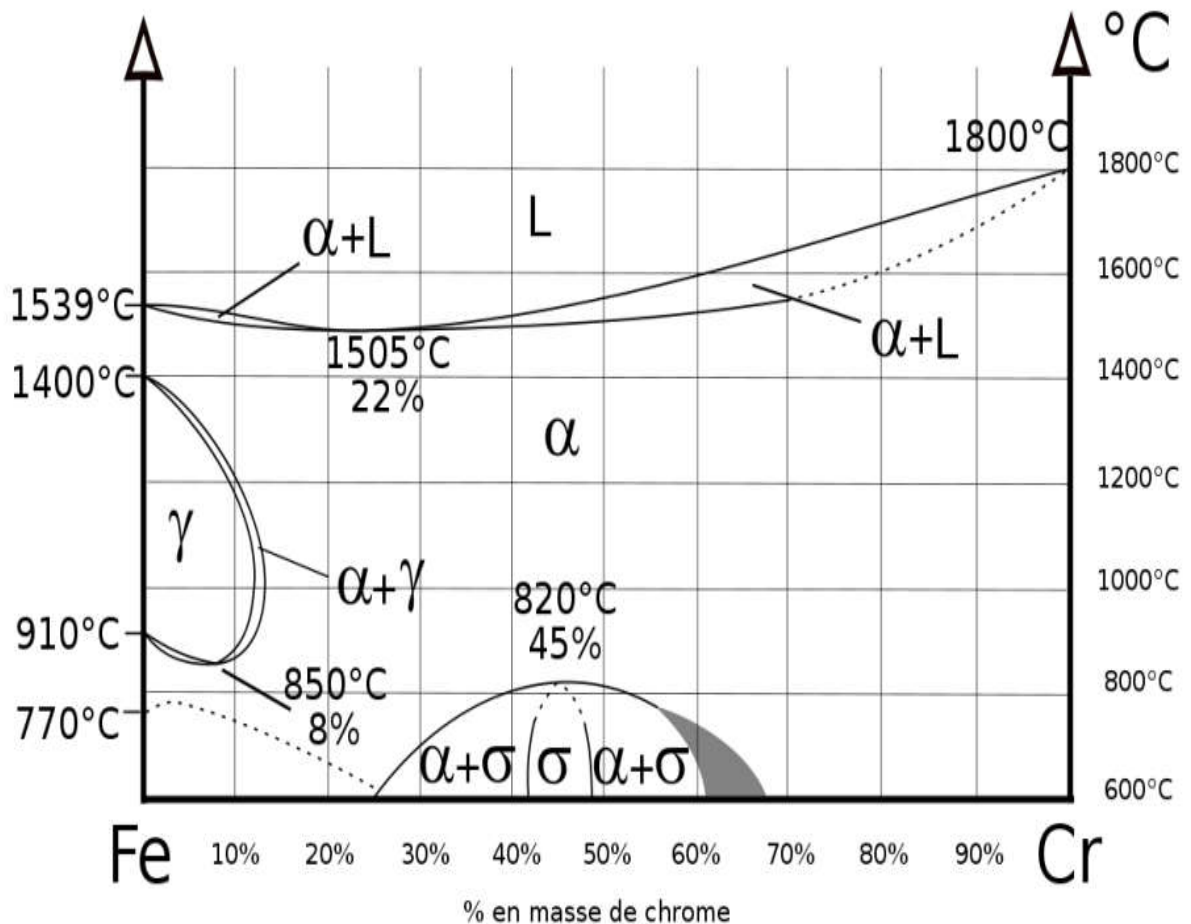


Figure I.14 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-Cr [30]

### I.5.3.2 Les binaires Fe-Ni

Le nickel (CFC) est un élément gammagène : il favorise l'extension du domaine austénitique, conduisant à un domaine  $\delta$  limité et formé (existence d'une transformation péritectique à 1512°C) [10]. Le nickel (CFC) est un élément gammagène : il favorise l'extension du domaine austénitique, conduisant à un domaine  $\delta$  limité et formé (existence d'une transformation péritectique à 1512°C) [29].

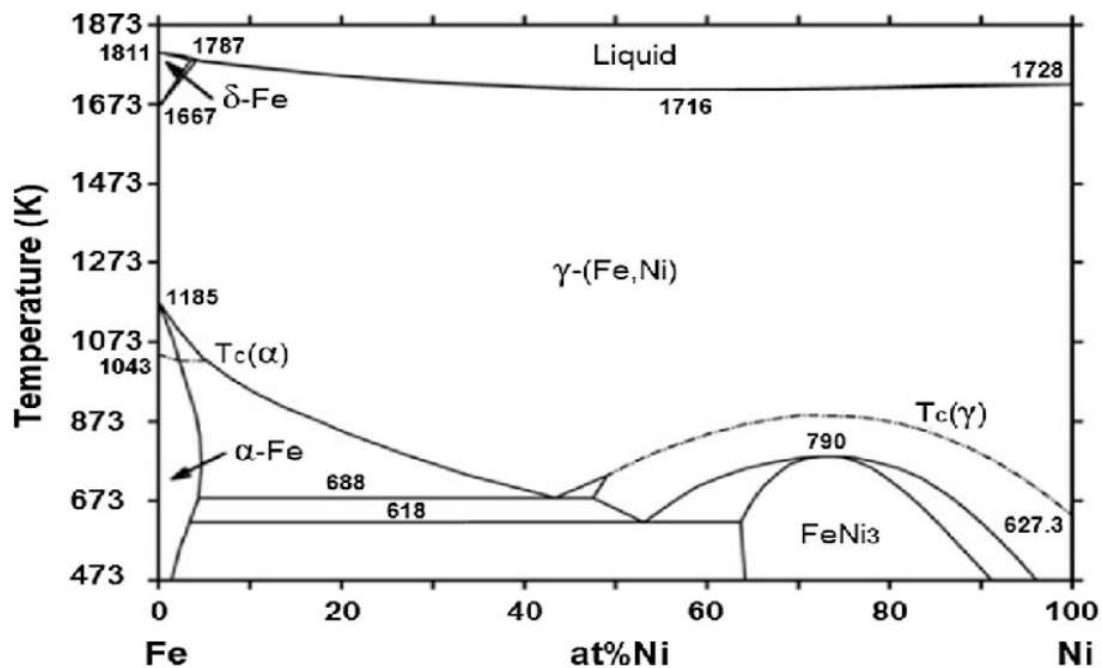


Figure I.15 : Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni [30]

### I.5.3.3 Les ternaires Fe-Ni-Cr

La constitution d'équilibre des alliages Fe-Ni-Cr dépend des teneurs relatives en Ni ( $\gamma$ -gène) et en Cr ( $\alpha$ -gène). La figure montre l'influence du nickel sur la boucle  $\gamma$  du diagramme Fe-Cr : l'addition de nickel élargit, en teneurs et températures, le domaine austénitique. En outre des coupes isothermes ternaires (refroidissements lents) montrent que la phase  $\sigma$  apparaît pour des teneurs en Cr inférieures à celles du binaire Fe-Cr : Ni favorise l'apparition de  $\sigma$ . [29]

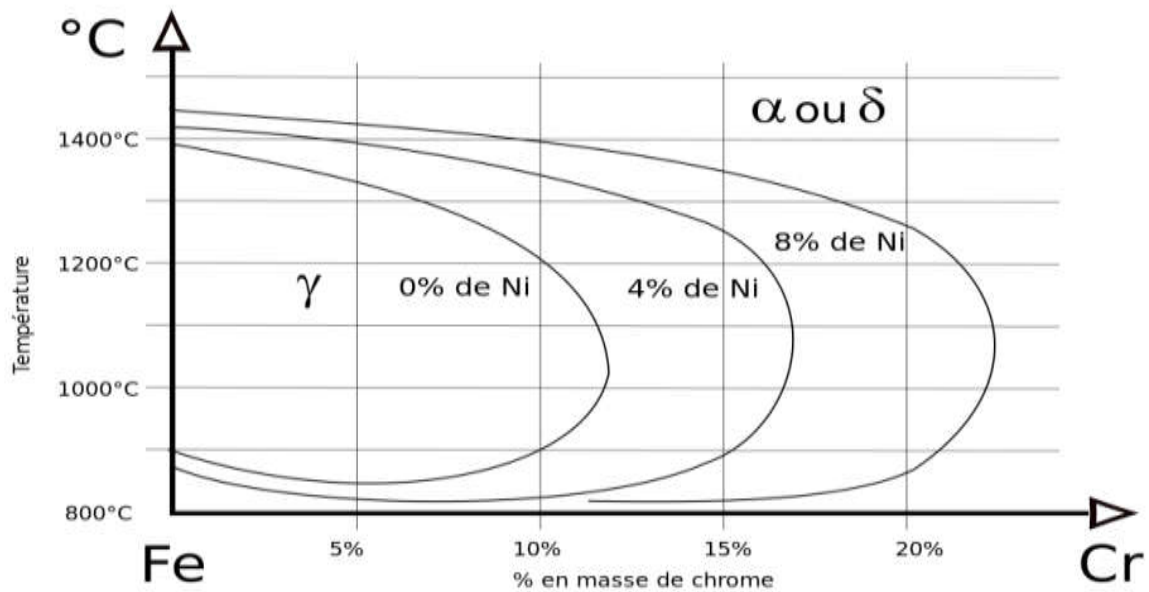


Figure I.16 : Coupe du digramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs Croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle  $\gamma$  [31]

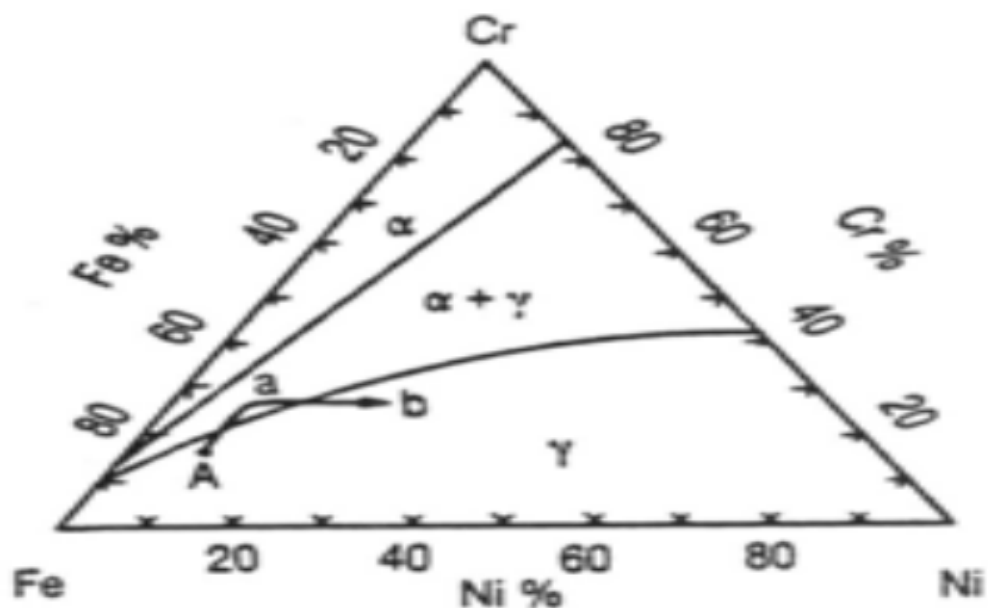


Figure I.17 : Section à 1000°C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.

#### 1.5.4 Caractéristiques mécaniques et chimiques des aciers inoxydables

Par rapport à leurs possibles substituts, les aciers inoxydables restent difficilement remplaçables au regard de leurs caractéristiques mécaniques élevées : résistance aux efforts, dureté et résistance aux chocs. Aucun des autres matériaux énumérés plus haut ne cumule toutes ces propriétés [32].

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur résistance à la corrosion est le chrome. Contrairement à ce que l'on croit généralement, ce métal est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable, mais son oxyde forme une véritable peau à la fois transparente et protectrice. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation d'un composé oxydé capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion. Les propriétés de résistance de ces alliages ont été découvertes en 1913 lorsque l'on s'aperçut que des échantillons polis en vue d'examen de laboratoire ne subissaient pas d'oxydation. En fait :

- les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif. Les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif.
- L'action des solutions aqueuses est telle que la corrosion électrochimique prend le pas sur la corrosion chimique directe ; la bonne tenue du matériau dépend des potentiels électrochimiques en surface et de leur répartition.
- Les aciers inoxydables se comportent de manière active lorsqu'ils viennent d'être usinés, décapés ou polis et de manière passive lorsque les attaques extérieures sont permises de former le film qui les protège.
- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée.

### ***1.6 Résistance à la corrosion***

La résistance à la corrosion humide des aciers inoxydables est due à un phénomène de passivité. Pour des teneurs en chrome supérieures à 10-11 %, il se forme à la surface du métal une couche passive mince (1 à 5 nm) à base d'oxyde de chrome, elle protège cependant le métal et ralentit très fortement la vitesse de corrosion [33]. Cette couche est stable dans le milieu corrosif pour un certain domaine de potentiel. Cela explique qu'à ces niveaux, la courbe courant-tension de la réaction anodique s'effondre, formant ainsi le palier de passivité ; apparaissent donc trois domaines dits d'activité, de passivité et de transpassivité.

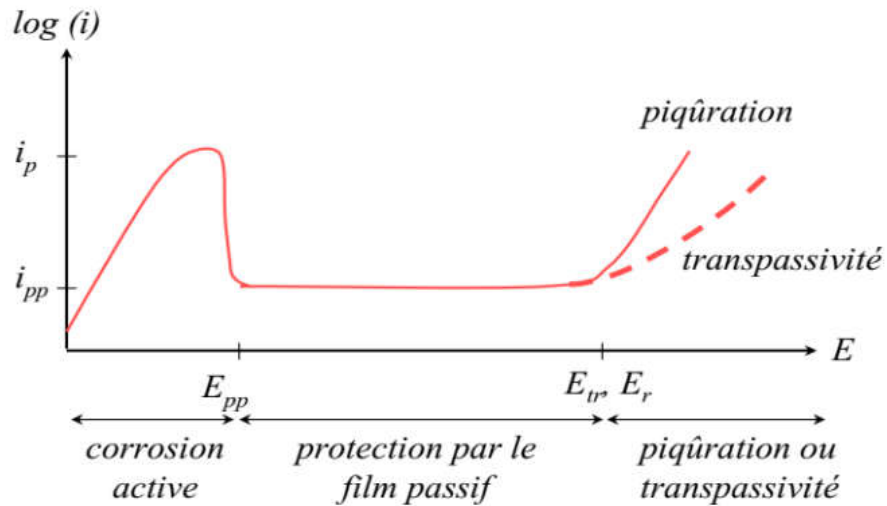


Figure I.18: palier de passivité [34].

Les conditions de corrosion libres sont à l'intersection des courbes cathodique et anodique. Dans le cas présent (figure 18) le métal ne résiste à la corrosion que si cette intersection est située sur le palier de passivité. Si la teneur en chrome augmente, la longueur du palier de passivité augmente et son niveau baisse (figure I.19). Par conséquent, la résistance à la corrosion s'améliore.

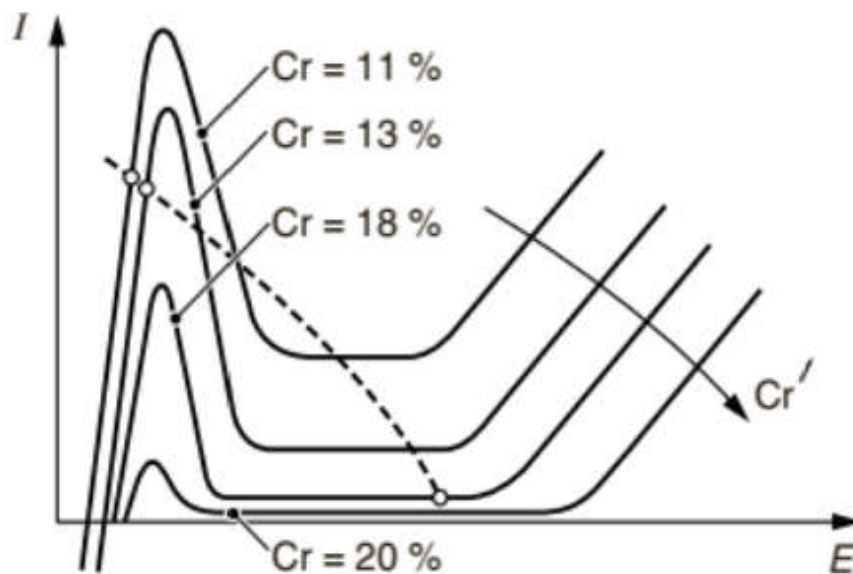


Figure I.19: Influence de la teneur en chrome sur les courbes anodiques des aciers inoxydables [33].

### **Références Bibliographiques**

- [01] : Pierre-Jean Cunat. Les techniques de l'ingénieur : Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion, édition 2000, M4541.
- [02] : P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism" 207th meeting of electrochemical society, Quebec City (Canada), 15-20 mai (2005).
- [03] : Corrosion Costs and Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies.
- [04]: Hel. Ouazzani, K. Iliopoulos , M.Pranaitis, et al. J Phys Chem. B. 115 P 1944 (2011).
- [05] : A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, Prog. Org.Coat. 45, 373 (2002).
- [06] :O.Radovico, Proc. 7th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [07]: KhoukhiFaiza, 2007/2008. Mémoire de Magister. Université de M'Hamed BouguaraBoumerdès.. Pages (22-50).
- [08] : G. DAUFIN, J. Talbot. « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La Corrosion Des Métaux Et Alliages », 51 (507), pp.375-398, (1971).
- [09] : Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, chimie industrielle, 2 ème édition, (1999) 240-241.
- [10] : Hakim bensabra, «Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Université de JIJEL ( 2016).
- [11] : N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale 2000.
- [12] : Livre : Matériaux utilisés en circuits eau de mer « page 204 »
- [13] : S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO2 corrosion inhibitors », British corrosion journal, Vol.32 (1997) 269.

## ***Chapitre I :La corrosion et les aciers inoxydables 304L***

---

- [14]: A:\Esirem Modèle de première année Ma 10 Electrochimie, corrosion, protection et cinétique chimique.htm.
- [15] : B. LAZHAR , "Influence des inhibiteurs organiques et inorganique sur la corrosion électrochimique d'acier en milieu acide", Mémoire de fin d'étude, universitaire d'Ouargla, 1998.
- [16] : D. LANDOLT, "Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", pages 3;9;10;11,1993.
- [17] : S. PAYAN, Thèse Doctorat, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », Université de Bordeaux (2001).
- [18] : MALOU, Natacha P, « Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal;Cas du dépôt de Jetée Nord ». UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR , ( 2002-2003).
- [19] : A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. et al. ,”AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, Corros. Sci., vol. 45, no. 1, pp. 33–58, Jan. 2003.
- [20] : G .BERONGER, H .MAZILLE, « Corrosion des métaux et alliages », ( 2002), p 354, 355, 356, 360, 361, 362.
- [21] : Livre / Aciers inoxydables. Aciers réfractaires et Aciers résistant au fluage / Duale Robin / techniques de l'ingénieur.
- [22] : AMY Zahia ;, Université Mouloud Mammeri de T.Ouzou, Caractérisation de l'acier inoxydables X5.Cr Ni,18-10 et étude de son oxydation à température. Année 2013
- [23] : HAMZA-Soumia, “Caractérisation des joints soudés des pipelines en acier inox 304L,Thèse de doctorat,” Université Biskra, 2019.
- [24] : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acier\\_inoxydable](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acier_inoxydable).
- [25] : K.H. Lo et al. / Recent developments in stainless steels ./ Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104

## ***Chapitre I :La corrosion et les aciers inoxydables 304L***

---

[26] : Mémoire de magister «Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309» \_ Présenté par : Kamel MADDOURI

[27] : P. Joly, "Etude de la rupture d'aciers inoxydables austéno-ferritiques moulés, fragilisés par vieillissement à 400°C, thèse de doctorat," École Nationale Supérieure des Mines de Paris Sciences et Génie des Matériaux, 1992.

[28] : Steel Construction Institute, Structures en acier inoxydable – Guide de conception, Quatrième. SCI, Silwood Park, Ascot, Berks, SL5 7QN, UK, 2006.

[29] : Précis de Métallurgie «élaboration structures-propriétés et normalisation» 5e Edition.

[30] : M. Hansen, «Constitution of Binary Alloys », 2nd Edition McGraw Hill, New York, (1958).

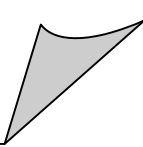
[31] : C. Pierre-Jean, Acier inoxydable, Critère de choix et structure, In : Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).

[32] : M. Naoun, "Influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, Thèse de doctorat," Université de Batna, 2014.

[33] : Livre. Editeur. Michel Colombié et coll. (MATÉRIAUX MÉTALLIQUES). 2e Edition. Parte C - Alliages ferreux. Section 5 - ACIERS INOXYDABLES.

[34] : Durée de vie et propriétés de surface / [http://mms2.ensmp.fr/mat\\_paris/duree/transparentes/Amphi\\_Surfaces\\_2008.pdf](http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/duree/transparentes/Amphi_Surfaces_2008.pdf)

**Chapitre II :**  
**La protection contre la corrosion**  
**et l'emploi des inhibiteurs.**



## Introduction

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [01].

### II. Moyens de protection contre la corrosion

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion. Il sera possible de lutter contre ces effets par [02].

#### II.1 Protection électrochimique

##### II.1.1 Protection cathodique

La protection cathodique est utilisée souvent pour protéger les structures lourdes en acier tel que les installations chimiques, les conduites enterrées, les bateaux. Elle pourra se faire soit par

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la **Figure II.1**. Elle montre que le déplacement du potentiel dans le domaine de protection (zone hachurée) correspond à  $E < E_{prot}$ . la densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut :  $i_c =$

$i_{prot}$ [03]

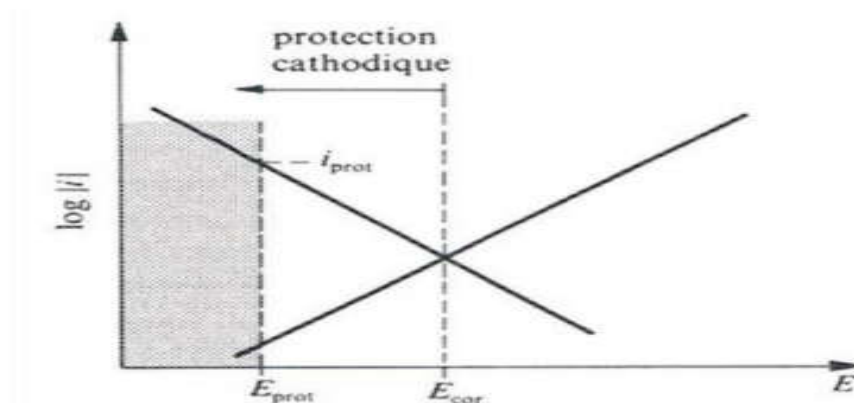


Figure II.1 : principe de la protection cathodique

**II.1.1.1 La protection par anode sacrificielle :**

L'anode sacrificielle forme une pile avec la structure à protéger qui joue le rôle de cathode, elle doit posséder un potentiel inférieur que l'on veut protéger.[04]

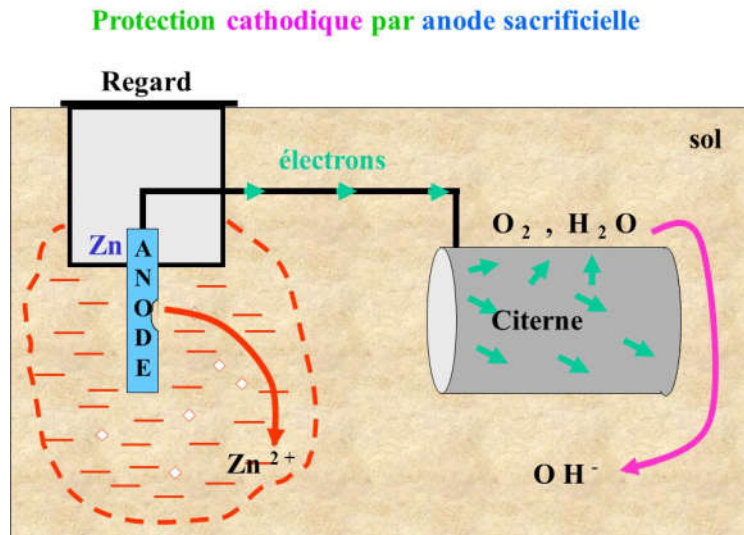


Figure II.2 : protection par anode sacrificielle

**II.1.1.2 La protection par courant imposé :**

Elle implique l'utilisation d'un redresseur. Cette technique offre l'avantage de pouvoir régler la tension ou le courant selon le besoin.

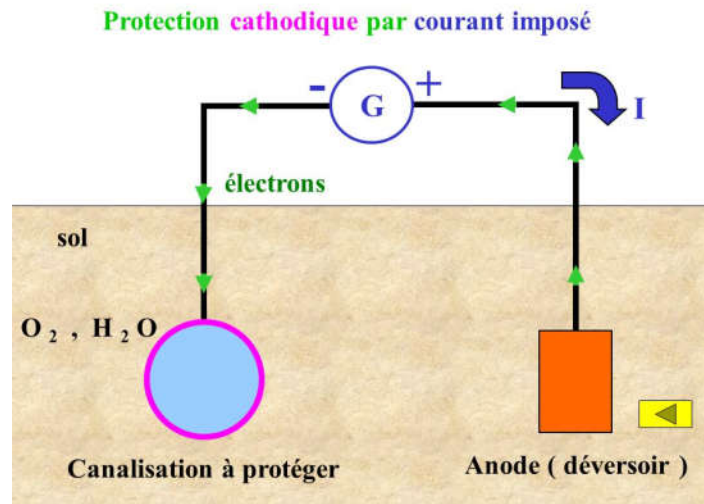
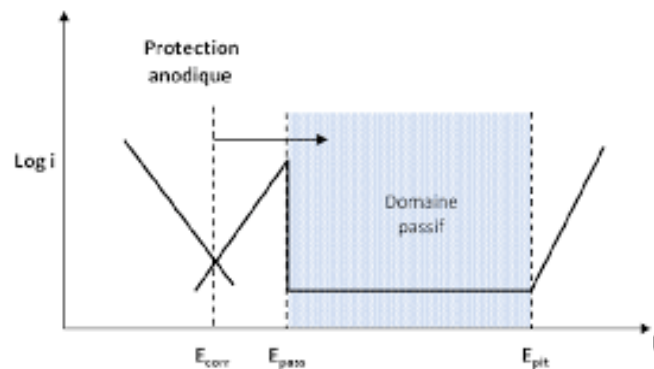


Figure II.3 : La protection cathodique par courant imposé

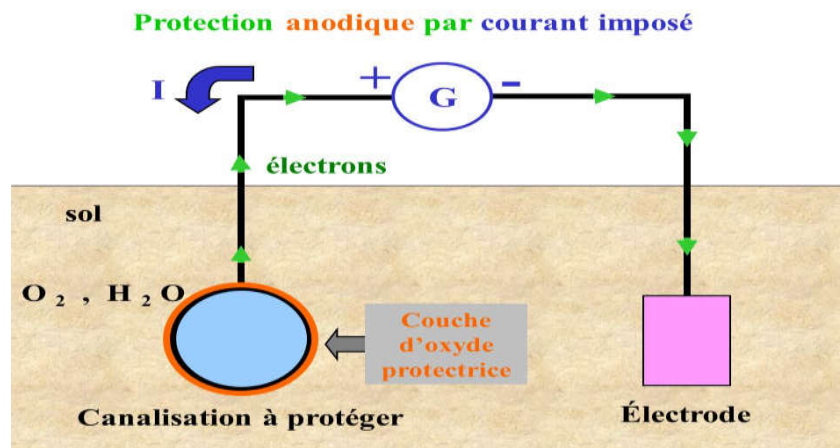
**II.1.2 Protection anodique :**

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif  $E_{corr} < E_{pass}$ . Une polarisation anodique permet dans ce cas de

déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant. [03]



**Figure II.4 :** Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à :  $E_{pass} < E < E_{pit}$ .



**Figure II.5 :** Exemple de protection anodique

## II.2 Protection par revêtement

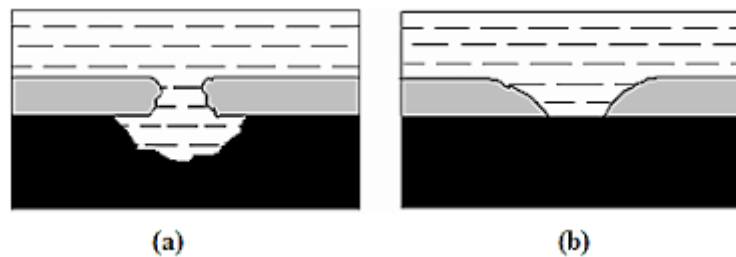
Protection par revêtements métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure II.6), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste

protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur [5].



**Figure II.6 :** Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie),
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

### ***II.2.1 Revêtements inorganiques non métalliques***

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

#### **a) Les couches de conversion**

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration,
- La chromatisation.

#### **b) Les couches étrangères au substrat**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

### ***II.2.2 Protection par revêtements organiques***

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [06]:

- Revêtements en bitume,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

### ***II.3 Les inhibiteurs de corrosion***

#### ***II.3.1 Définition***

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.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [07].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [08].

#### ***II.3.2 Propriétés***

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères [09]. Il doit :

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- ❖ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ❖ Etre stable aux températures d'utilisation.
- ❖ Etre efficace à faible concentration.
- ❖ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ❖ Etre peu onéreux.

#### ***II.3.3 Utilisations industrielles courantes***

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;

- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### ***II.3.4 Conditions d'utilisation***

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

- Soit comme protection permanente [10].
- Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage). Un inhibiteur 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.

### ***II.3.5 Les classes d'inhibiteurs***

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

- leur composition chimique :
  - inhibiteurs organiques ;
  - inhibiteurs inorganiques (minéraux) ;
- leur mode d'action :
  - inhibiteurs d'adsorption ;
  - inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation) ;
- la nature électrochimique du processus :
  - inhibiteurs anodiques ;
  - inhibiteurs cathodiques ;
  - inhibiteurs mixtes.

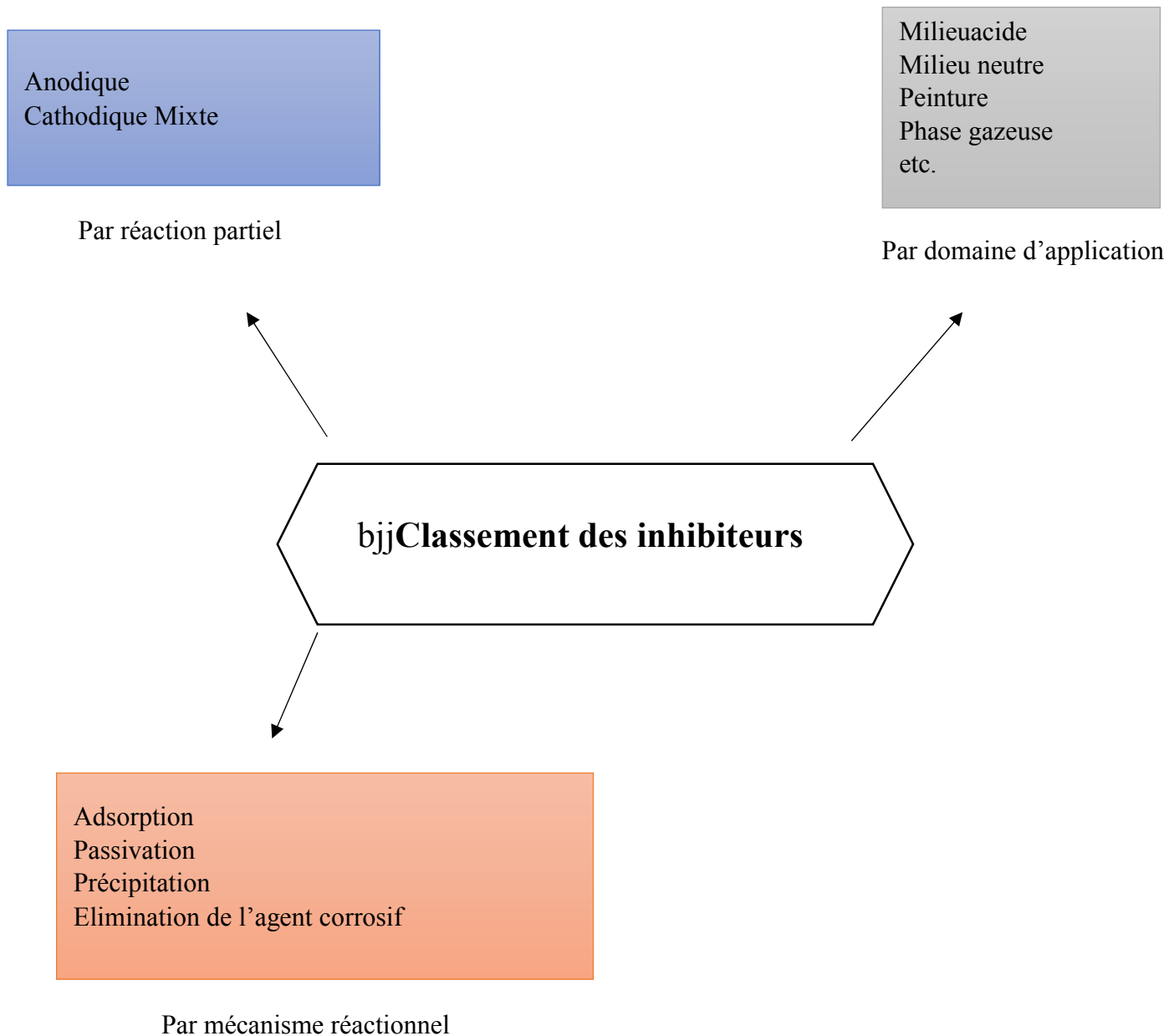


Figure II.7 : Classement des inhibiteurs de corrosion

### II.3.5.1 Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer : les Inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique

de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. [03]

### ***II.3.5.2 Par réaction électrochimique partielle***

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois

types d'inhibiteur :

#### ***II.3.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques***

Ils ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier. [03]

#### ***II.3.5.2.2 Les inhibiteurs cathodiques***

Ils induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH<sup>-</sup> sur les cathodes. [03]

#### ***II.3.5.2.3 Les inhibiteurs mixtes :***

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques.

### ***II.3.5.3 Par mécanisme réactionnel***

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

- par adsorption, par passivation,
- par précipitation d'un film,
- par élimination de l'agent corrosif.

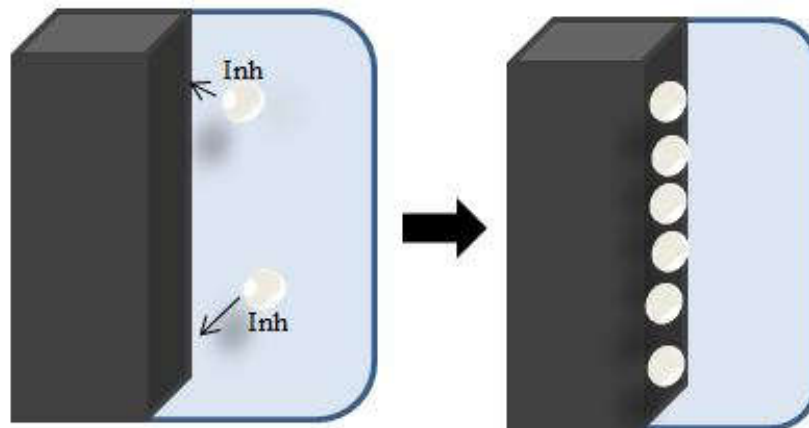
La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent

l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. [03]

### ***II.3.6 Mécanismes et principes d'action***

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif, et celle-ci peut être préexistante (couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée). Dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface (Figure II.8). Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux. L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.



**Figure II.8** : Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.

### ***II.3.7 Efficacité d'un inhibiteur de corrosion***

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

#### **-Taux d'inhibition**

$$\tau = \frac{-u + u_0}{u_0} (\%)$$

## Coefficient d'inhibition

$$\gamma = \frac{u_0}{u}$$

Où  $u_0$  : la mesure de corrosion exprimée en perte de masse ou en intensité de corrosion en absence d'inhibiteur;

$u$  : La mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

### *II.3.8 Adsorption des inhibiteurs*

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [11].

#### *II.3.8.1 Adsorption physique*

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [12].

#### *II.3.8.2 Adsorption chimique*

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [13]. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [14]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : **O < N < S < Se < P**

### **II.3.9 Isotherme d'adsorption**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques les plus couramment utilisés, isotherme de Langmuir, de Temkin et de Frumkin.

#### **II.3.9.1 Isotherme de Langmuir**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [15].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur et à la fraction de sites d'adsorption non occupée ( $1 - \theta$ ).

$$V_{des} = K_{des}(1 - \theta)C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (2)$$

À l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (3)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC_{inh} \quad (4)$$

Avec 
$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$$

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

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1 + KC_{inh}} \quad (5)$$

Le réarrangement de l'équation (6) donne:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (6)$$

Dans cette équation,  $k$  désigne le coefficient d'adsorption.

### ***II.3.9.2 Isotherme de Temkin***

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

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (7)$$

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

### ***II.3.9.3 Isotherme de Frumkin***

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation:

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

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

### ***II.3.10 Les inhibiteurs verts de corrosion***

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un intérêt, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité. Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. Le développement de la chimie verte et des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (Figure II.9).

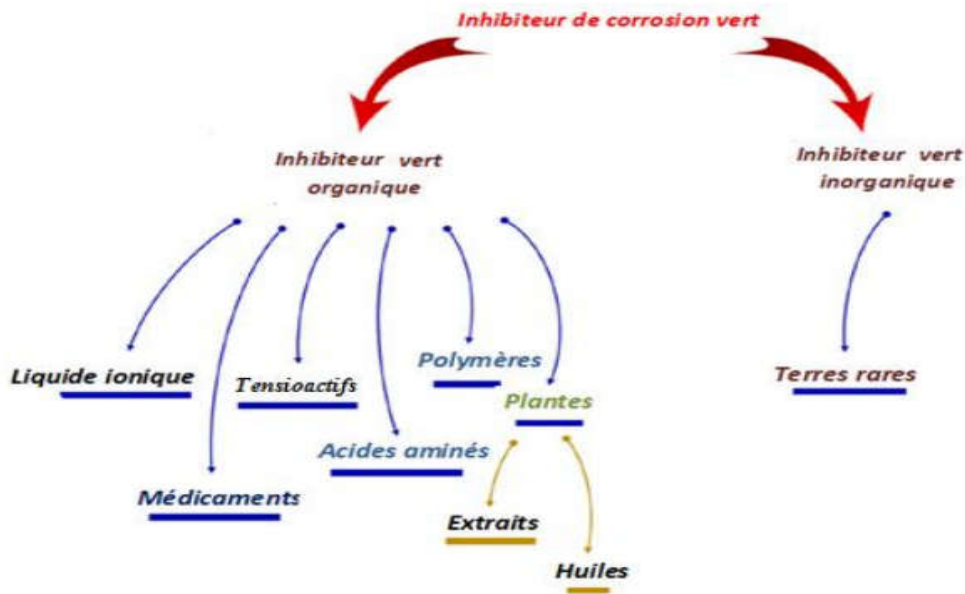


Figure II.9 : Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion

#### ***II.4 Généralités sur l'Atriplexhalimus***

Le genre *Atriplex* fait partie de la famille des *Chenopodiaceae* présents dans les régions arides et semi-arides où le phénomène de désertification prend une grande ampleur [16]. Il existe plus de 400 espèces dans tous les continents [17] dont 48 dans le bassin méditerranéen et au moins cinq d'entre elles pourraient servir d'arbustes de nourriture animale [18].

Les *Atriplex* sont des plantes halophytes [19] qui se caractérisent par une grande tolérance à l'aridité et à la salinité.



**Figure II.10** : Photographie de l'*Atriplexhalimus*[20].

### ***II.4.1 Répartition géographique***

#### ***II.4.1.1 Dans le monde***

A. halimus est distribué de la région méditerranéenne à l'Asie occidentale, y compris le Sud du Portugal, la France, le Sud et Est de l'Espagne (les îles Canaries), l'Italie, la Grèce, Malte, la Turquie, Chypre, Israël, la Syrie, le Liban, Jordanie, Tunisie, Maroc, Algérie, Libye, Égypte et Arabie saoudite [21].

#### ***II.4.1.2 Répartition en Algérie:***

L'Algérie possède une flore riche et diversifiée, *Atriplexhalimus* est spontané dans les sols bioclimatiques semi-arides et arides. Les plus grandes superficies correspondent aux zones dites steppiques (Tébessa, Batna, M'sila, Boussaâda, Biskra, Djelfa, Tiaret, Saida) [22]. Les chotts (lacs salés et sebkhas) sont les spots les plus préférentiels de cette plante.

### ***II.4.2 Résistance des atriplexhalimus aux différents stress***

*Atriplexhalimus* est une espèce endémique des régions méditerranéennes arides et semiarides fortement résistante aux différents stress tels que ; la salinité [23], l'ensoleillement accru et la sécheresse [24], les métaux lourds [25-26] et le froid [27].

#### ***II.4.2.1 Résistance à la salinité***

Comme d'autres halophytes, l'*Atriplexhalimus* accumule les principaux ions de la salinité dans ses tissus en les stockant dans les vacuoles [28]. Les halophytes sont des plantes

naturellement tolérantes au sel et poussent bien. Elles représentent la limite supérieure des capacités adaptatives des organismes végétaux à la salinité. L'*Atriplexhalimus* est particulièrement bien adapté aux régions arides affectées par la salinité [23].

#### ***II.4.2.2 Résistance au froid***

Les espèces d'*Atriplexhalimus* sont relativement tolérantes au froid et leur voie photosynthétique demeure active de 4 à 10 °C [27]. Les populations diploïdes de cette espèce ont montré une plus grande acclimatation au froid que les tétraploïdes, ceci est apparemment dû à un plus grand ajustement osmotique et à des teneurs faibles en eau dans les feuilles [27].

#### ***II.4.2.3 Résistance aux métaux lourds***

La germination de l'*Atriplexhalimus* semble être résistante à des concentrations élevées [29, 30]. L'*Atriplexhalimus* accumule de grandes quantités de cadmium (Cd) dans ses tissus (surtout dans les racines), suggérant la possibilité de leur utilisation dans la décontamination des sols pollués par le Cd [25].

#### ***II.4.2.4 Résistance à la sécheresse***

L'arbuste fourrager d'*Atriplexhalimus* survit à un fort stress hydrique. C'est une plante qui peut résister à la sécheresse de trois façons différentes :

- Par stockage d'eau, ce qui permet de continuer le cycle de vie avant qu'un déficit hydrique ne se développe.
- Par diminution de perte d'eau à travers le changement de la conductibilité des stomates, cité par El Aichin 1991 [23].

#### ***II.4.3 Intérêts médicaux et utilisation***

L'*Atriplexhalimus* est utilisé dans le traitement de l'acidité gastrique ; les graines sont ingérées comme vomitif. Les feuilles sont utilisées dans le traitement des maladies cardiovasculaires, du diabète et de l'hypertension, le rhumatisme, voir même le traitement de la malaria.

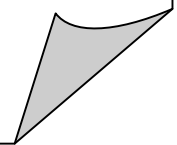
### ***Références Bibliographiques***

- [1] : M. Boulkroune « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1, (2014).
- [02] : S. Saadoune, «Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2010)
- [03] : Dr Hakim BENSABRA – Cours Corrosion Et Protection Des Métaux Département de Genie de procédés- université de Jijel
- [04] : J. J Lamoureux, "Précis de corrosion"; Masson, Beau chemin (1994)
- [05].** B. Stanislas, Etude du Dimensionnement Optimal d'un Système de Protection Cathodique, Alimenté par Energie Solaire , Université de Boumerdès, 2010.
- [06].** E. W. Skerray, L. L. Shreir, Corrosion, NewnesButterworth , London, 1976.
- [07] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. Dyson, J. Inorg. Chem, 43 (2004) 2197.
- [08] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. Dyson, J. Am. Chem. Soc, 126 (2004) 15876.
- [09] E.Heitz, 4th European symposium on corrosion Inhibitors Ann. University Ferrara, Italy, **(1975)** 432.
- [10] A. Aouniti, H. Elmsellem, S. Tighadouini, M. Elazzouzi, S. Radi, A. Chetouani, B. Hammouti, A. Zarrouk, Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium, Journal of Taibah University for Science, 10 (2016) 774-785.
- [11] Berzins, T., &Delahay, P. "Theory of electrolysis at constant current in unstirred solution. II. Consecutive electrochemical reactions." Journal of the American Chemical Society 75.17 (1953): 4205-4213.
- [12] Matsuda, H., &Ayabe, Y. "Electrolytic Preparation of Titanium from Fused Salts." Electrochemistry 59 (1955) 494.

- [13] Nicholson, R. S., & Shain, I. "Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems." *Analytical Chemistry* 36.4 (1964): 706-723.
- [14] Bard, A. J., Faulkner, L. R., & Brisset, J. L., *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, 1983.
- [15] G. Reinhard, U. Rammelt, In *Proceeding of 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara., (1985), p183.
- [16] Butin, R. (1981). "Fabrications mécaniques."
- [17] Hirt, M.A. et Bez, R. (2001), " Construction métallique", Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **10** : 66, 70-71.
- [18] Sail, L. (2013). "Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé [Doctorat thesis]." Tlemcen, Algérie.
- [19] Constantin, F. (2011). *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
- [20] Martinez J.P., Ledent J.F., Bajji Met Kinet J-M. Effect of water stress on growth, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> accumulation and water use efficiency in relation to osmotic adjustment in two populations of *Atriplex halimus* L. *Journal of Plant Growth regulation*. 41(1). 2003, pp. 64-65.
- [21] Walker D-J, Lutts S, Sanchez-Garcia M, Correal E. 2014. *Atriplex halimus* L. Its biology and uses. *Journal of Arid Environments*, 100, 11 -121.
- [22] Benrebiha F Z., 1987. *Contribution à l'étude de la germination de quelques espèces d'Atriplex locales et introduites*. Mémoire de magister en sciences agronomiques, Institut National Agronomique, El-Harrach, Alger : 5- 20.
- [23] Bajji, M., J.-M. Kinet, et al. (1998). "Salt stress effects on roots and leaves of *Atriplex halimus* L. and their corresponding callus cultures." *Plant science* **137**(2): 131-142.
- [24] Martínez, J.-P., S. Lutts, et al. (2004). "Is osmotic adjustment required for water stress resistance in the Mediterranean shrub *Atriplex halimus* L?" *Journal of Plant Physiology* **161**(9): 1041-1051.

- [25] Lutts, S., I. Lefevre, et al. (2004). "Heavy metal accumulation by the halophyte species Mediterranean saltbush." *Journal of Environmental Quality* **33**(4): 1271-1279.
- [26] Manousaki, E. and N. Kalogerakis (2009). "Phytoextraction of Pb and Cd by the Mediterranean saltbush (*Atriplexhalimus* L.): metal uptake in relation to salinity." *Environmental Science and Pollution Research* **16**(7): 844-854.
- [27] Walker, D. J., P. Romero, et al. (2008). "Seasonal changes in cold tolerance, water relations and accumulation of cations and compatible solutes in *Atriplexhalimus* L." *Environmental and Experimental Botany* **64**(3): 217-224.
- [28] Walker, D., S. Lutts, et al. (2014). "*Atriplexhalimus* L.: Its biology and uses." *Journal of Arid Environments* **100**: 111 -121.
- [29] Martínez-Fernández, D. and D. J. Walker (2012). "The effects of soil amendments on the growth of *Atriplexhalimus* and *Bituminariabituminosa* in heavy metal-contaminated soils" *Water, Air, & Soil Pollution* **223**(1): 63-72.
- [30] Mohammed, M. and L. Brahim (2015). "Effect of some heavy metals on germination and early seedling growth of *Atriplexhalimus* subsp. *Schweinfurthii*"

**Chapitre III :**  
**Méthodes d'étude de la corrosion**



## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

---

### *Introduction*

La corrosion des métaux dépend de plusieurs facteurs ce qui rend l'étude de ce phénomène, très complexe, d'où la nécessité d'utilisation de plusieurs méthodes pour caractériser la surface, estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant au cours de la dégradation des métaux.

Les avantages de méthodes électrochimiques sont la mesure de courte durée et les informations mécanistique qu'ils fournissent qui non seulement aide à la conception des stratégies de protection de corrosion, mais aussi dans la conception de nouveaux inhibiteurs.

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Les méthodes électrochimiques stationnaires
- Les méthodes électrochimiques transitoires

### *III.Méthodes d'études*

#### *III.1Méthode gravimétrique*

Cette méthode facile à mettre en œuvre, elle nécessite des moyens simples, elle permet de déterminer la vitesse de corrosion, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion ( $W$ ) est donnée par la relation suivante [01] :

$$w = \frac{\Delta m}{s.t} \quad (1)$$

$\Delta m$ : la perte de masse en mg.

$S$  : la surface exposée en  $m^2$ .

$t$  : le temps d'exposition dans la solution en heure.

### **L'efficacité inhibitrice**

L'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$EI(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (2)$$

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

$w_{inh}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [02].

### III.2 Les méthodes électrochimiques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [03].

#### III.2.1 Potentiel d'abandon ( $E=f(t)$ )

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel d'équilibre, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié (spectroscopie d'impédance électrochimique) [04].

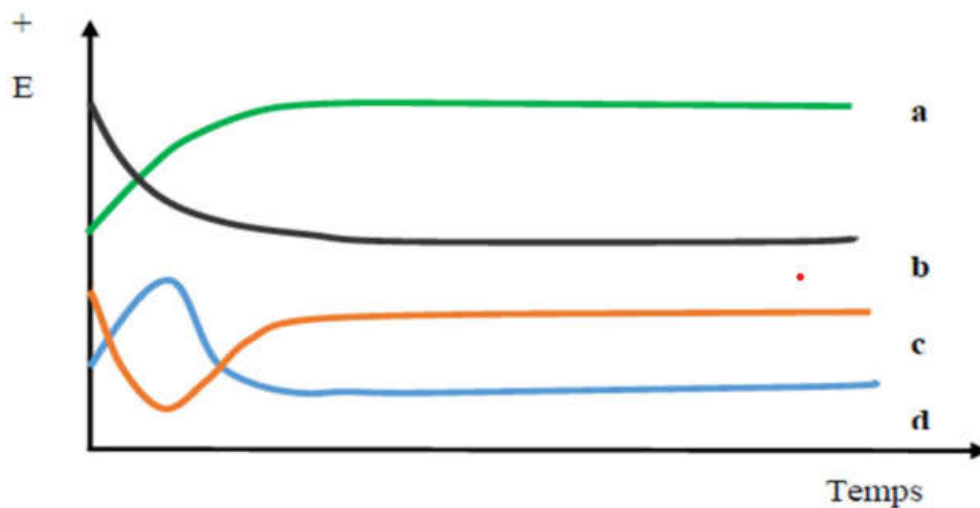


Figure III.1 : Principales formes des courbes potentiel-temps

- **Courbe a :** le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a une passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.
- **Courbe b :** le potentiel devient de moins en moins noble. Ou plus négatif, il y a une attaque continue du métal.

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

•**Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a une attaque suivie de passivation.

•**Courbe d** : Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis détruite. Le métal est alors mis à nu.

Le potentiel en circuit ouvert consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence. La valeur et le signe du potentiel dépendent de la composition du matériau, de la température et de l'hydrodynamique de l'électrolyte [05].

### III.2.2 Courbes de polarisation (I-E) :

Les courbes intensités-potentiels (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une courbe  $I=f(E)$ , qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail WE et l'électrode de référence RE et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail WE et la contre électrode CE (ou électrode auxiliaire) [06.07].

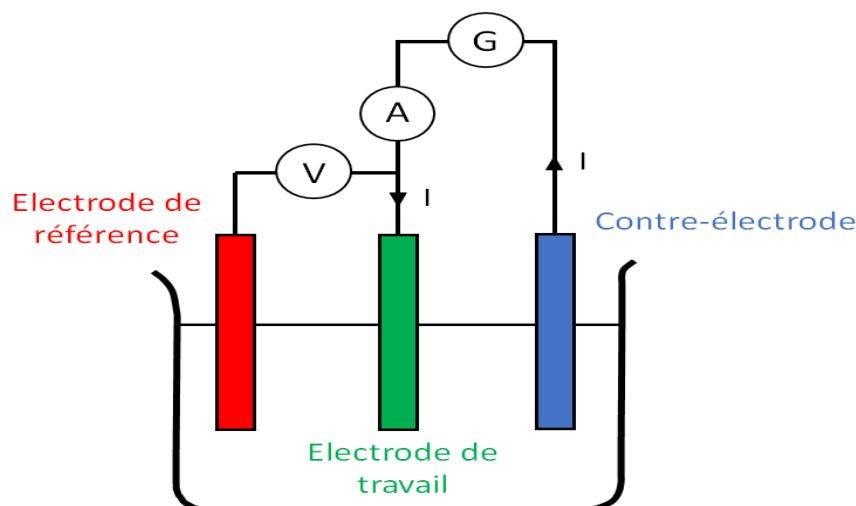


Figure III.2 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes

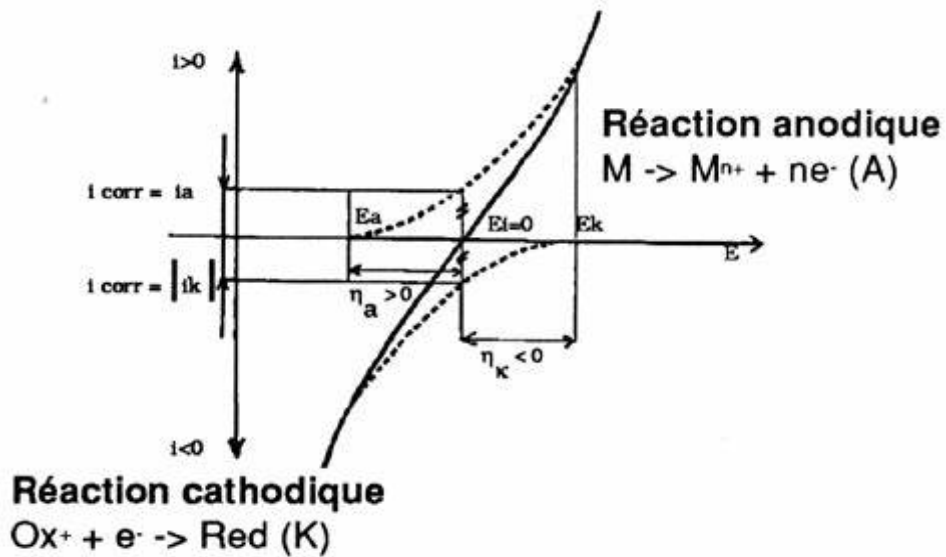


Figure III.3: Courbe de polarisation  $I=f(E)$  [07]

**L'équation de Butler-Volmer :**

Toutes les réactions (électrochimiques) obéissent à l'équation d'Arrhenius :

$$K = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \dots \dots \dots (03)$$

De même, les courants anodiques et cathodiques sont définis par :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \dots \dots \dots (04)$$

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\left(1 - \alpha\right) \frac{n F}{RT} \eta\right) \dots \dots \dots (05)$$

En tout point de la courbe de polarisation, le courant global est la somme des courants anodiques ( $i_a$ ) et cathodiques ( $i_c$ ) des réactions partielles (figure 03)

L'équation complète suivant le modèle de Butler-Volmer en absence de transfert de matière s'écrit :

$$i = i_0 \left[ \exp\left(-\left(1 - \alpha\right) \frac{n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right] \dots \dots \dots (06)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de transfert ;  $i_0$  ( $i_{corr}$ ) correspond à la densité de courant de corrosion. Le coefficient de transfert se trouve entre 0 et 1 et sa valeur normale est d'environ 1/2.

### Droites de Tafel :

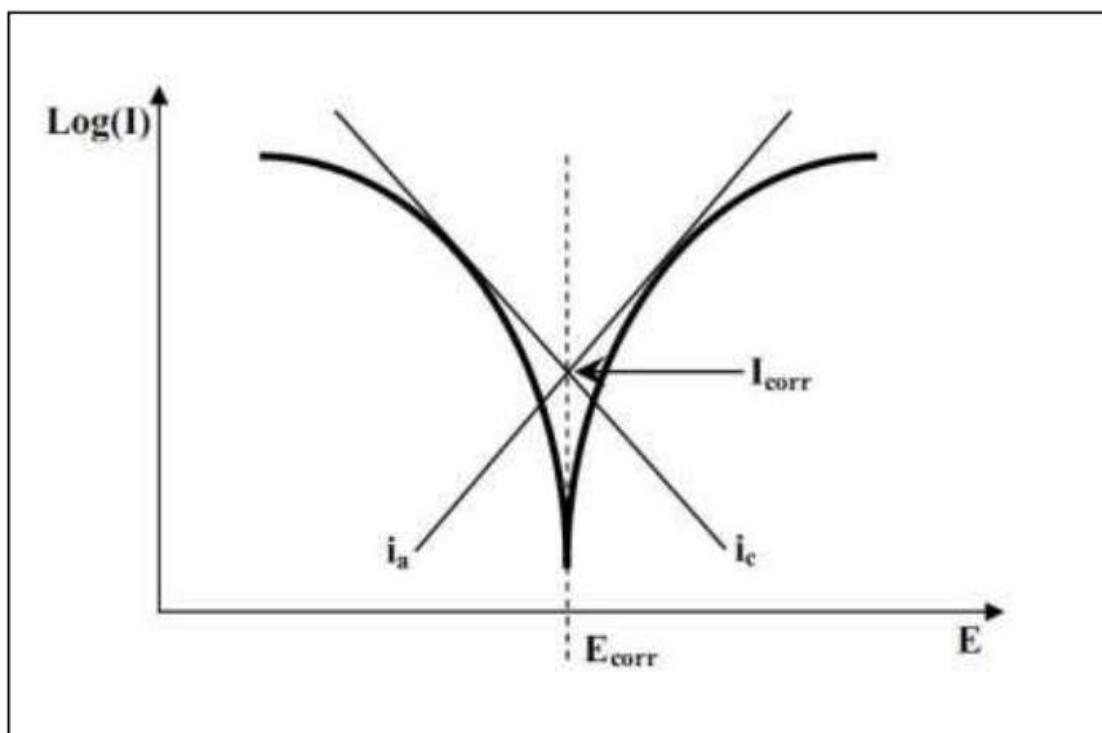
Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre, dans ce cas on peut écrire:

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{i}{i_0} \text{ et } \eta_c^A = -b_c \log \frac{|i|}{i_0} \dots \dots \dots (07)$$

Si nous traçons  $\log(i) = f(E)$  (figure 04), nous mettons en évidence des parties linéaires correspondant à  $\eta_a^A$  et  $\eta_c^A$

dont les pentes sont  $b_a$  et  $b_c$  en rabattant le demi plan  $(E, I_a)$  sur le demi plan  $(E, I_c)$ , nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant  $i_{corr}$  et  $E_{corr}$  On peut déterminer la densité du courant de corrosion  $i_{corr}$  à partir de la relation Suivante :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \dots \dots \dots (08)$$



**Figure III.4 :** Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.

Cette représentation permet de déterminer ( $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion [08,09].

### III.2.3 La résistance de polarisation

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes «intensité-potentiel» au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (figure 5), la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \text{ En } (\Omega \cdot \text{cm}^2) \dots\dots\dots(09)$$

La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre. Concrètement pour calculer une  $R_p$ , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de +20mV ou +10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0.2 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultant [10,11].

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation ( $R_p$ ) est inversement proportionnelle à la vitesse de la corrosion  $i_{corr}$  on a :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c) \cdot i_{corr}} \dots\dots\dots (10)$$

$\beta_a$  et  $\beta_c$  Sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique.

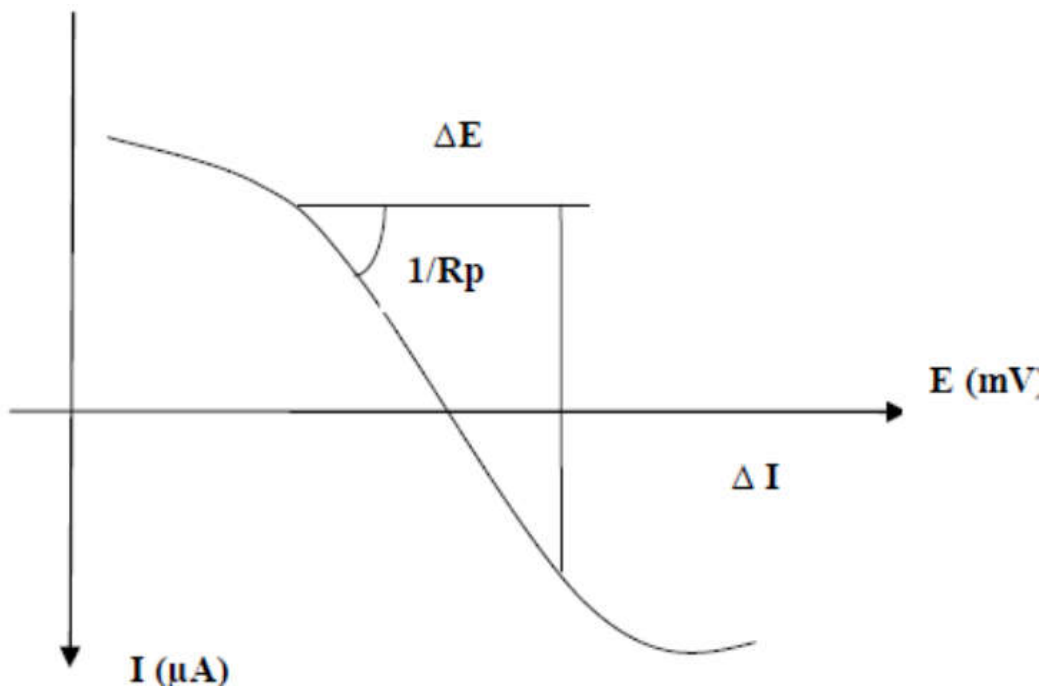


Figure III.5 : Courbe de polarisation linéaire.

### *III.3 Les méthodes électrochimie transitoires*

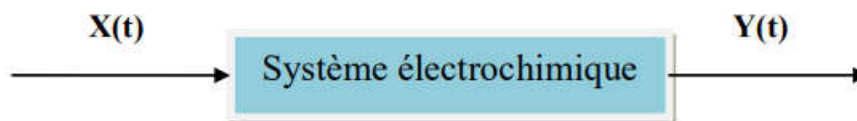
Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [12].

#### *III.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique*

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, caractérisation des couches minces, cinétique d'électrode et les batteries [13].

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge ...etc.) [13].

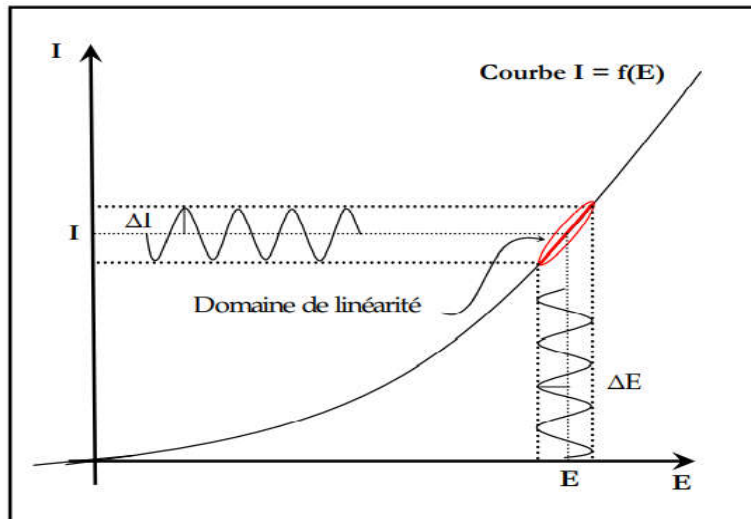
La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « la boîte » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (Figure III.6). Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que  $Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$ ,  $X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$  [14].



**Figure III.6:** Schéma d'une fonction de transfert [13].

#### *III.3.2 Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique :*

Le principe de la SIE consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modalisation de potentiel électrique sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle par rapport au potentiel (figure III.7).



**Figure III.7 :** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14].

En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (11),

$$E(t) = E_s + \sin(\omega t + \varphi) \dots\dots\dots (11)$$

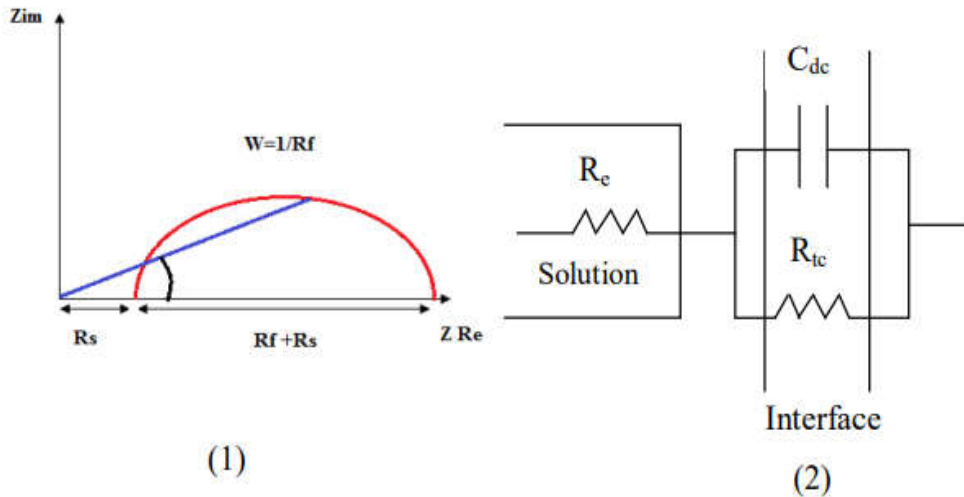
Avec :

$\omega = 2\pi f$  La pulsation en rad/sec

$f$ : La fréquence de perturbation en Hz [13].

### **III.3.3 Définition de l'impédance :**

L'impédance d'un circuit est constituée de résistances électriques, capacités, inductances et définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse.



**Figure III.8:** (1); Diagramme d'impédance correspondant. (2); Représentation simplifiée d'une interface électrochimique de transfert de charge

L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit, en calculant la fonction de transfert  $H(\omega)$  du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  qui est un nombre complexe [12]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{-j\varphi} \dots\dots\dots (12)$$

Dans l'équation (I.8)  $\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles  $\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$ ,

$|Z|$  : est le module de l'impédance ( $j^2 = -1$ )

Et  $\varphi$  l'angle de déphasage, entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance. On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle (figure 09) d'une partie réelle et d'une partie imaginaire [15]:

$$\vec{Z} = R + j(X_L - X_C) \dots\dots\dots (13)$$

Où :

$Z_{Re} = R$  est la partie réelle de l'impédance.

$Z_{im} = (X_L - X_C)$  est la partie imaginaire de l'impédance

$X_L = \omega L$  est la réactance inductive dans le cas où le circuit contient une inductance L.

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

$X_C = \frac{1}{\omega C}$  est la réactance capacitive dans le cas où le circuit contient une capacité C. Par exemple dans le cas d'un circuit capacitif RC en série (capacité + résistance):

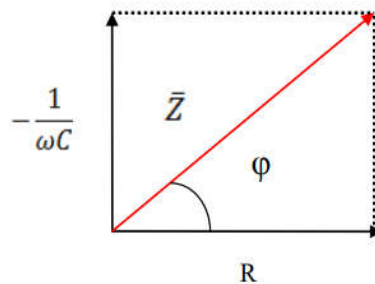


Figure III.9: Diagramme vectorielle de l'impédance  $\bar{Z}$  [15]

### III.3.4 Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique :

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance ( $Z_{im}$ ) en fonction de la partie réelle d'impédance  $Z_{Re}$  pour les différentes fréquences.
2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et le déphasage  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires.

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique [13].

### III.3.5 Résistance de la solution:

Lors du contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique [14].

La conséquence est la création d'une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre électrode

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

---

sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$ , l'impédance de la chute ohmique est [14]:

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \dots \dots \dots (14)$$

### III.3.6 La capacité de double couche:

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par la relation [14]:

$$Z_c(\omega) = -j \frac{1}{\omega C} \dots \dots \dots (15)$$

Où :

C : est la capacité de double couche.

$\omega$ : La pulsation en [ $rad. s^{-1}$ ] (avec  $\omega=2\pi f$  où f est la fréquence du signal en Hertz).

j: Facteur de la partie imaginaire avec  $j^2 = (-1)$  .

### III.3.7 Résistance de transfert de charges :

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.

Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique par rapport au potentiel (E) [14].

$$Z_{Rtc} = R_{tc} = \frac{\partial I_F}{\partial E} \dots \dots \dots (16)$$

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

---

### III.4 Préparation des solutions :

#### III.4.1 Préparation de la solution corrosive

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique à 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commercial de HCl à 37% avec l'eau distillée

$$C = n / v = m / MV$$

$$m_{\text{solution}} = C \cdot V \cdot M = 36,5 * 1 * 1 = 36,5g$$

$$M \text{ soluté} = m \text{ solutions} * 100 / C\% = 36,5 * 100 / 36,38 = 100,32g$$

$$\rho = m / v$$

$$V = m / \rho$$

$$V = 100,32 / 1,19 = 84,3ml$$

**C** : concentration de produit(HCl) en (Mol/l)

**V** : volume de produit (HCl) en (ml)

**M** : La masse molaire de produit(HCl) en (g /mol)

**m** : La masse de produit(HCl) en (g)

**$\rho$**  : La masse volumique de produit (HCl) en (g/ml)

#### III.4.2 Préparation de la solution inhibitrice

##### L'inhibiteur utilisé

Notre choix du matériel végétal s'est porté sur l'*Atriplexhalimus*, communément appelée « Gtaf » car elle est très abondante dans la région de Batna et possède de plusieurs application thérapeutique et traditionnelles.



**Figure III.10** : La plante d'*Atriplexhalimus*

Dans une fiole jaugée de 1000 ml de solution HCl M on a introduit 0.5g d'inhibiteur après l'avoir broyé et dissous dans l'éthanol, nous l'avons filtré pour obtenir 1000 ppm de solution

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

mère Ensuite on a préparé des solutions inhibitrices de concentrations suivantes : 400ppm ; 600ppm ; 800ppm de la manière suivante.

Nous avons préparé les concentrations précédentes à partir de la solution mère avec la loi de dilution.

$$C_i * V_i = C_f * V_f$$

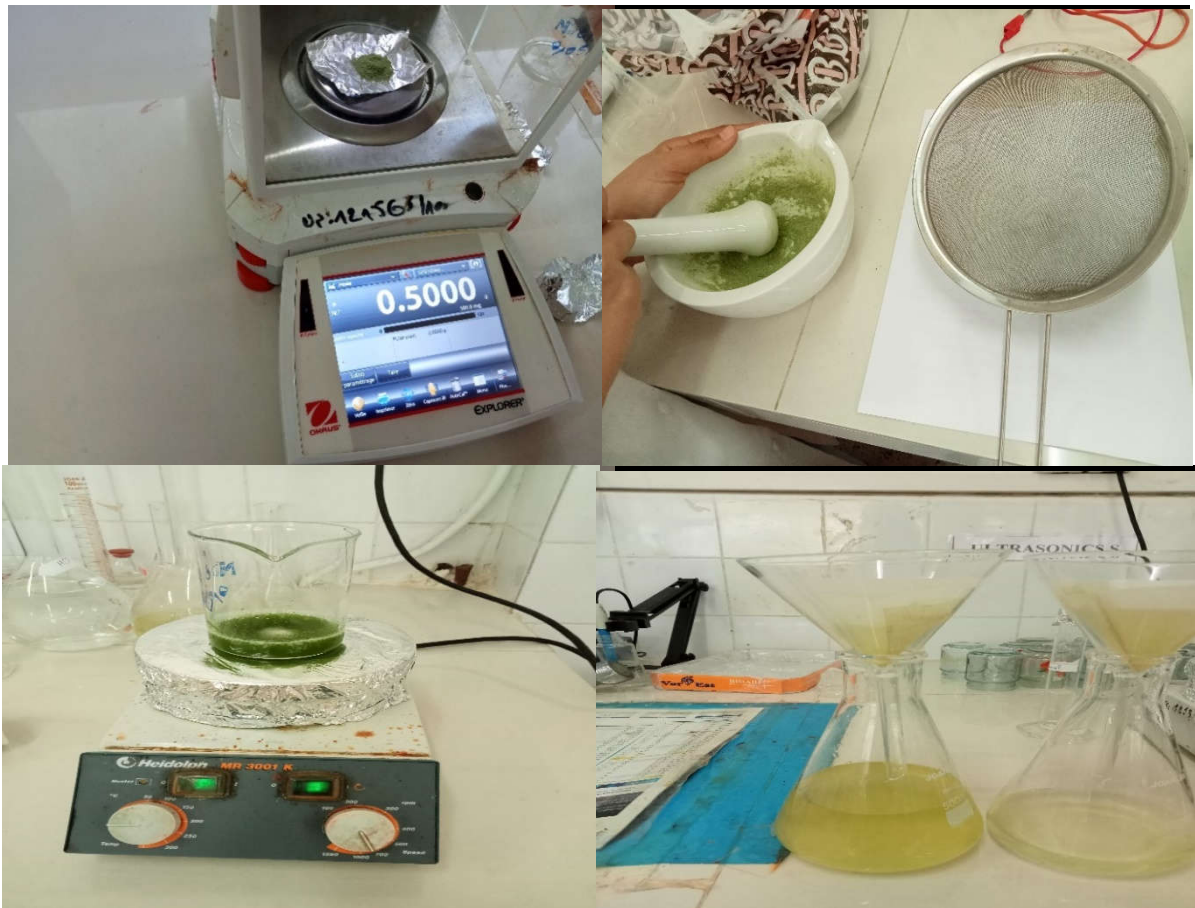


Figure III.11 : Préparation de la solution inhibitrice.

### III.4.3 Matériaux, méthodes et préparation de l'échantillon

#### III.4.3.1 Matériau utilisé

Le matériau, utilisé dans cette étude, est l'acier inoxydable 304L. Sa composition chimique est représentée dans le tableau III.1

Tableau III.1 - Composition chimique de l'acier inoxydable 304L.

Référence	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	N	Fe
304L	0.26	1.49	0.52	19.23	9.45	0.24	0.002	0.027	0.064	Bal

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

Les aciers inoxydables présentent une excellente résistance à la corrosion. Ces aciers riches en chrome sont ductiles et ont une résistance mécanique élevée. Ils sont amagnétiques et sont formables et soudables.

Les échantillons sont découpés sous forme de disque de 14 mm diamètre et une épaisseur de 2 mm (figure III.12)

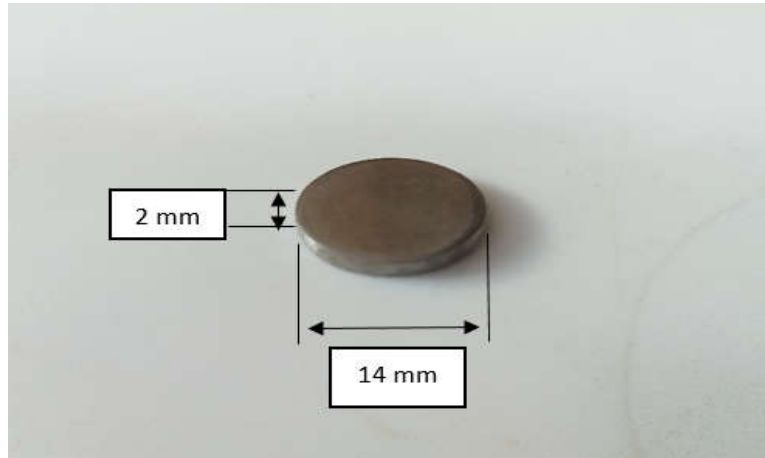


Figure III.12 : Dimensions d'échantillon utilisé dans les tests électrochimiques

### III.4.3.2 Polissage

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 400, 600, 800, 1000, 1500 et 2000 afin d'obtenir un état de surface uniforme et miroir. Ensuite, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone.

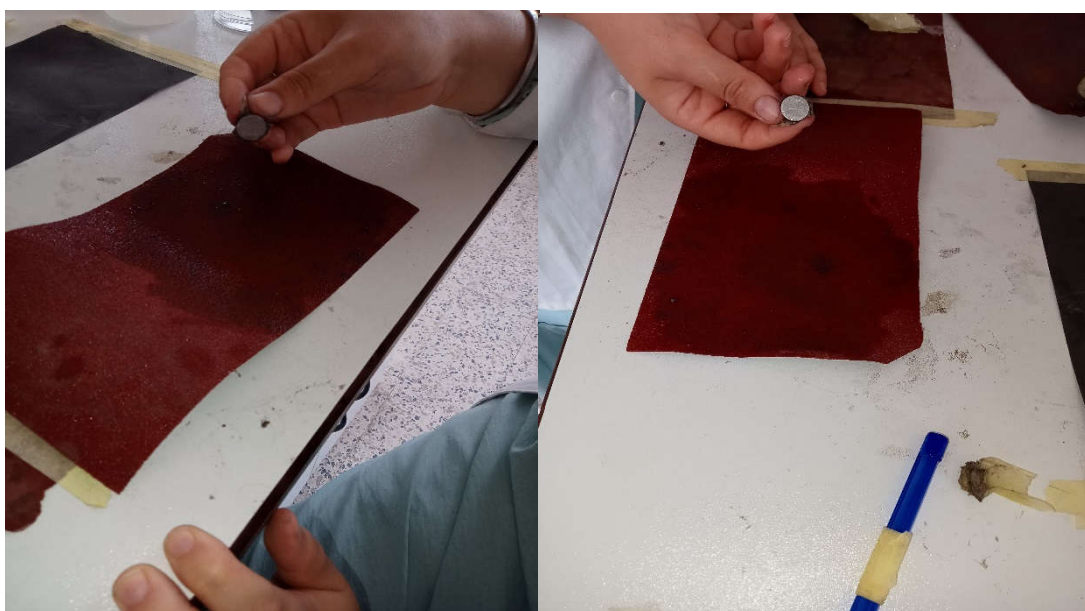


Figure III.13 : l'opération de polissage

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

---

### *III.4.4 Mesures gravimétriques (perte de masse)*

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif en l'absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étudiés pendant une durée de 24 heures et 72 heures à une température ambiante, 35°C, 45°C et 55°C à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

#### *III.4.4.1 Matériel utilisé*

- ✓ Spatule
- ✓ Verre de montre
- ✓ Entonnoir
- ✓ Eprouvette gradué
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Fioles jugées
- ✓ Acétone
- ✓ Acide chlorhydrique HCl
- ✓ Inhibiteur vert (AtriplexHalimus)
- ✓ Eau distillée
- ✓ Papier abrasif
- ✓ Balance analytique
- ✓ pied de canal
- ✓ Bain marie Thermostat
- ✓ Une pince
- ✓ Echantillon en acier

#### *III.4.4.2 Mode opératoire*

##### **❖ Effet du temps**

Pour étudier l'effet du temps en inhibiteur nous avons immergé les aciers pendant 24h et 72h à une température ambiante dans un bécher un volume de 10 ml de la solution sans inhibiteur et aussi dans la solution avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations qui varient de 400ppm, 600ppm et 800ppm.



Figure III.14 : L'immersion de l'échantillon

### ❖ L'influence de la température

Pour tester l'influence de la température, nous avons donc effectué une immersion de l'acier dans un bécher contenant 10 ml de la solution sans et avec inhibiteurs ensuite on les a porté dans un bain marie pendant 2h et 3h pour les températures : 35°C, 45°C et 55°C.



Figure III.15: Le bain marie Thermostat

Après l'immersion l'échantillon est retiré puis sa masse est mesurée.

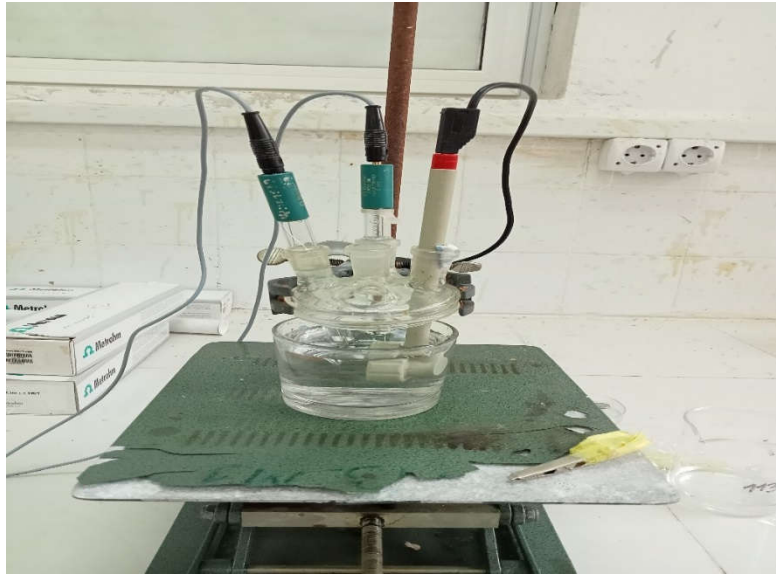
### III.4.5 Méthode électrochimique

#### III.4.5.1 Appareillages utilisés

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique (**figure III.16**) : Une électrode de référence (Ag/AgCl) pour les mesures de potentiel. Une électrode auxiliaire en platine servant

## Chapitre III : Méthodes d'étude de la corrosion

à la fermeture du circuit électrique et une électrode de travail à base de l'acier inoxydable 304L.



**Figure III.16** : Cellule électrochimique à 3 électrodes.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type METROHM (AUTOLAB) (**figure III.17**), piloté par le logiciel NOVA 2.0.



**Figure III.17** : Dispositif de mesures électrochimiques

### *III.4.5.2 Condition expérimentales*

- ❖ La vitesse de balayage du potentiel : le choix de la vitesse de balayage en potentiel est important. Pour nos essais, nous avons choisi la vitesse de 0.0005 V/s.
- ❖ Temps d'attend avant de polariser l'échantillon : 30 minutes.
- ❖ Surface de l'électrode de travail : 6,1544  $cm^2$ .
- ❖ La température des essais est celle du milieu ambiant.
- ❖ Le volume de la solution est 200 ml.
- ❖ Le rinçage avec l'eau distillée et à l'acétone avant chaque essai.

### *Références Bibliographiques*

- [01]: X. Wang, H. Yang, F. Wang, Corros. Sci. 53 P113–121 (2011).
- [02]: C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1 005.
- [03]: W. Neil, C. Gauard, Corros. Sci., 36: 837, 1994.
- [04]: M. TOUIKER, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [05]: Elena Luminita Din-STIRBU, Thèse de doctorat, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Univ. PITESTI – Roumanie (2005).
- [06]: MOHAMED ALLAM, « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique », Mémoire de magister, université Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA, chimie inorganique et environnement, (2017).
- [07]: M. A. Khenadeki, « Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivés de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique », Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [08],[09],[10],[11],[12] : K. BLMOKER, « Effet de la peau de l'oignon rouge sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M) », Mémoire de Master, Université de Skikda, Algérie (2019).
- [13]: AIT ALI YAHIA SORAYA, "Elaboration Et Caractérisation De Nanotubes De TiO<sub>2</sub>", mémoire de Magister, université de Tizi-Ouzou, 2012, pages 48-51.
- [14]: JEAN-BAPTISTE JORCIN, "spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages AlCu ", le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse; 2007, pages 10-12.
- [15]: T. WILDI, "Electrotechnique", De Boeck Université Troisième édition 1999.



**Chapitre IV :**  
*Résultats et discussions*

## Introduction

Dans ce chapitre, On présente les résultats obtenus lors de ce travail ainsi que leurs interprétations.

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion d'un acier inoxydable 304L, immergé dans une solution de HCl (1M), en présence et en absence de l'inhibiteur (ATRIPLEX HALIMUS), ont été obtenus par deux méthodes : la méthode de la masse perdue (gravimétrie) et par la méthode électrochimique.

### *IV Caractérisation de l'inhibiteur*

#### *IV.1 Spectrophotométrie de flamme*

La spectrophotométrie de flamme est une méthode d'analyse utilisée par les chimistes pour détecter la présence d'ions métalliques, cette méthode est basée sur la couleur de la flamme produite lorsque l'ion est chauffé, les électrons des ions métalliques gagnent en énergie et peuvent sauter sur des niveaux d'énergies plus élevés [100].

- Couleur de flamme de  $\text{Na}^+$  jaune
- Couleur de flamme de  $\text{K}^+$  violet.
- Couleur de flamme de  $\text{Ca}^+$  rouge orangé



**FigureIV.1** : Spectrophotomètre de flamme

### IV.1.1 Courbe d'étalonnage de $Na^+$ et $K^+$

La courbe d'étalonnage sont établies à l'aide d'une gamme de concentrations choisies soient : 10, 20, 30, 40 ,50 ppm. La courbe nous permet de tracer la variation de la concentration en fonction de la densité optique. Ces tracés permet d'obtenir l'équation de la droite de régression qui servira pour la détermination de la concentration de  $Na^+$  et  $K^+$  dans les différents essais.

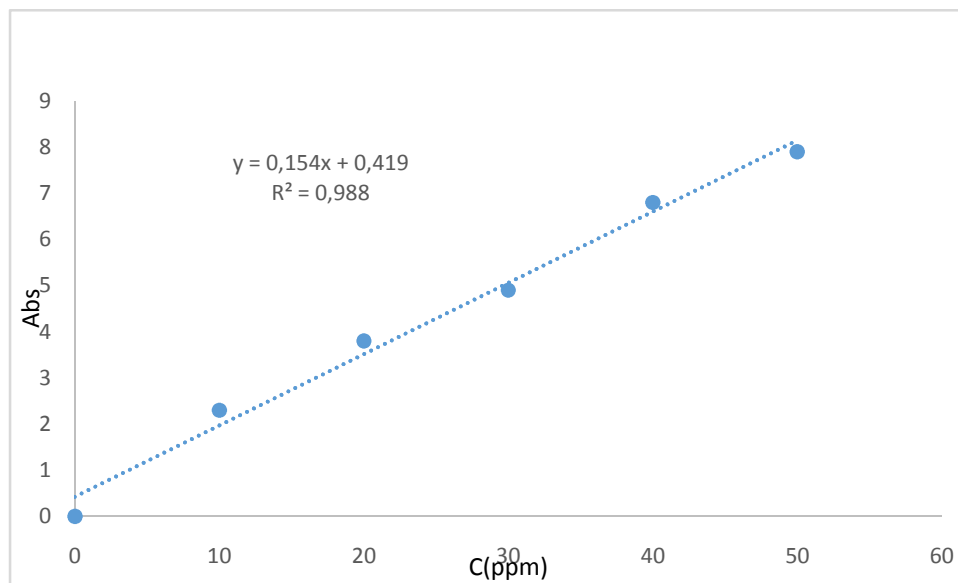


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de  $Na^+$

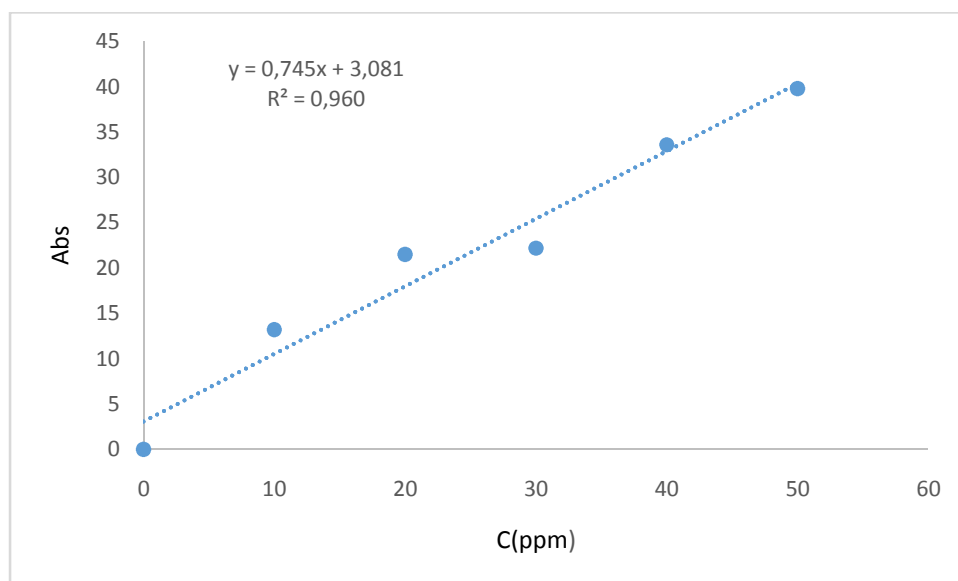


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de  $K^+$

### Interprétation

Le rapport des pentes montre que l'intensité de la raie d'émission pour les  $\text{Na}^+$  est supérieure à 98,8 %. Ces résultats illustrent le fait que, pour des concentrations identiques en inhibiteur dans un volume donné, l'échantillon génère des différences d'intensité du signal qui ne sont pas compensées par une densité locale en Al plus importante dans le cas des  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

La concentration de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  est calculée à partir de l'équation de régression linéaire ( $y = ax + b$ ) de la gamme d'étalonnage, établie avec le standard étalon de la solution (10 ppm-50ppm).

- ❖ En remplaçant dans l'équation extraite de la courbe d'étalonnage de  $\text{Na}^+$

$$2.3 = 0.1546x + 0.419$$

$$x = \frac{2.3 - 0.419}{0.1546}$$

$$x = 12.17\text{ppm}$$

- ❖ En remplaçant dans l'équation extraite de la courbe d'étalonnage de  $\text{K}^+$

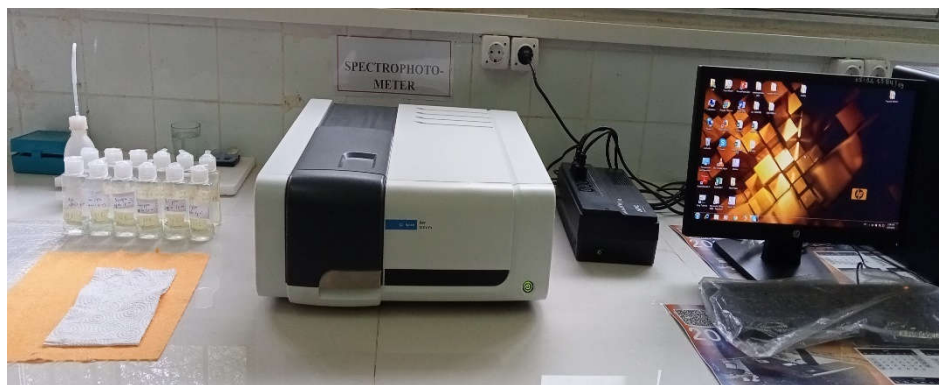
$$20 = 0.7454x + 3.081$$

$$x = \frac{20 - 3.081}{0.7454}$$

$$x = 22.69\text{ppm}$$

### IV.2 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

*La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. L'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de BeerLambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.*



**Figure IV.4:** Ultra violet-visible type Shimadzu UV mini.1240

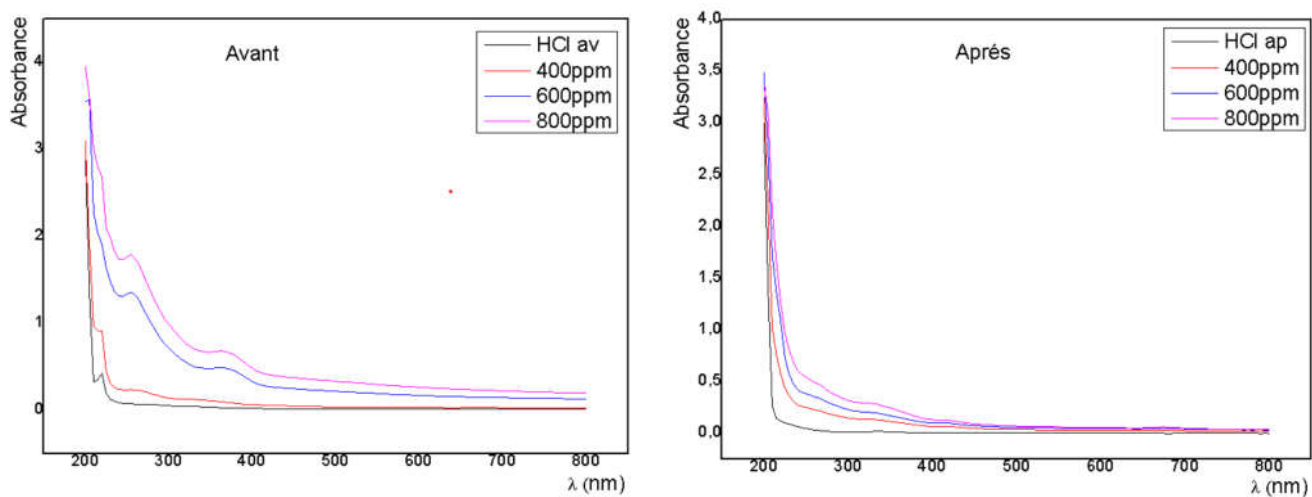
Le taux d'absorbance à partir de la loi suivante :

$$\tau = 1 - \frac{A_f}{A_i} \times 100$$

$\tau$  : taux (%)

$A_f$  : absorbance finale

$A_i$  : absorbance initiale



**Figure IV.5 :** Spectre UV-visible avant et après l'étude électrochimique

## Chapitre IV :Résultats et discussions

---

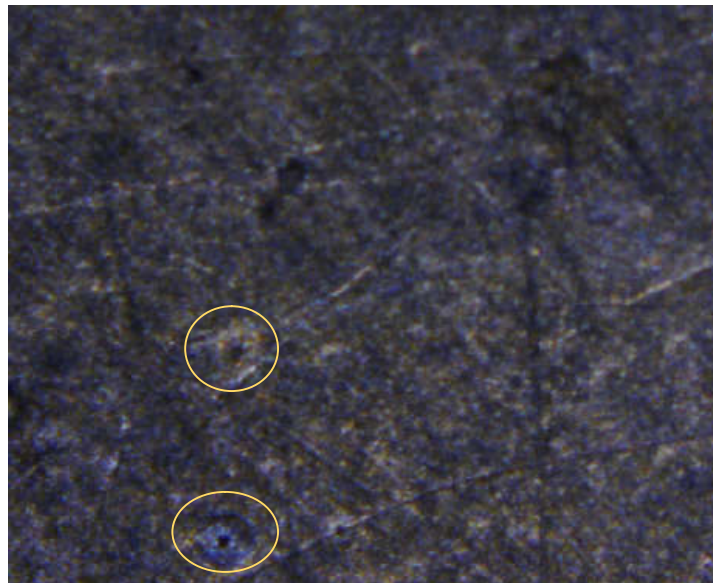
D'après la figure on peut constater la disparition des pics caractérisant la fonction organique après les tests électrochimiques ce qui est attribué à la bonne adsorption de notre inhibiteur.

**Tableau IV.1:** Taux d'absorption de l'inhibiteur à différentes concentrations

Concentration	Le taux ( $\tau$ %)
400ppm	36.66
600ppm	73.13
800ppm	71.34

### *IV.3 Observation de la surface de L'acier inoxydable 304L par le microscope optique*

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.



**Figure IV.6 :** Micrographie de la surface de l'acier inoxydable après l'immersion dans HCl après 24h.

Nous observons clairement l'apparition des piqures à la surface de notre échantillon, ceci est en concordance avec le comportement des aciers inoxydables dans les milieux chlorurés.

### IV.4 Méthode gravimétrique

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur l'acier inoxydable en milieu agressif HCl (1M) en présence de différentes concentrations d'inhibiteur ATRIPLEX HALIMUS, ainsi nous avons testé l'influence du temps et l'effet de la température sur le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion.

La relation de la vitesse de corrosion  $V_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t}$

La relation de l'efficacité  $E(\%) = \frac{V_{corr}(HCl) - V_{inh}}{V_{corr}(HCl)} \times 100$

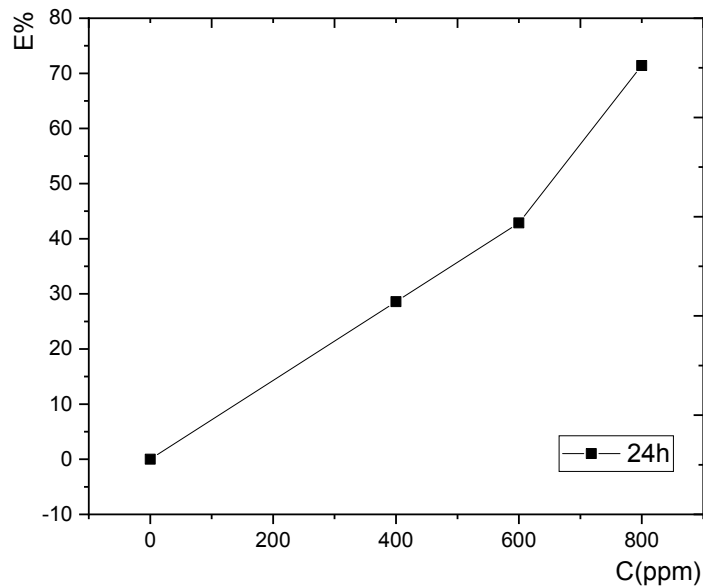
#### ❖ L'influence du temps

Les paramètres de la corrosion calculés par gravimétrie après 24 heures d'immersion en fonction des différentes concentrations de l'inhibiteur ATRIPLEX HALIMUS et à la température ambiante sont illustrés dans les tableaux suivants :

**Tableau IV.2** : L'influence du temps 24h 1M HCl acier inox 304L

Concentration (M)	$V_{corr}(g/cm^2 \cdot s^{-1})$	Efficacité (%)
Blanc	$9.47831 \cdot 10^{-06}$	0
400ppm	$6.77022 \cdot 10^{-06}$	28,57144
600ppm	$5.41617 \cdot 10^{-06}$	42,85721
800ppm	$2.70809 \cdot 10^{-06}$	71,42856

### Représentation graphique



**Figure IV.7 :** variation de l'efficacité inhibitrice du l'atrilplexhalimus sur l'acier inoxydable 304L dans une solution HCl (1M) à différentes concentrations après 24h.

**Tableau IV.3 :** L'influence du temps 72h

Concentration (M)	$V_{Corr}(g/cm^2 \cdot s^{-1})$	Efficacité (%)
Blanc	$5,19051 \cdot 10^{-06}$	0
400ppm	$2,70809 \cdot 10^{-06}$	47,82632
600ppm	$4,06213 \cdot 10^{-06}$	21,73929
800ppm	$4,28781 \cdot 10^{-06}$	17,39155

### ❖ L'effet de la température

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Il est indispensable d'étudier l'effet de la température, étant donné que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier aussi la nature de l'interaction. Pour cela, nous avons fait des essais à différentes températures **35 °C**, **45 °C** et **55 °C** pendant deux heures d'immersion dans HCl 1M, et dans la solution en inhibiteur et on a donc déterminé la vitesse de corrosion et l'efficacité en fonction de température. , les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux suivants :

**Tableau IV.4** : l'effet de la température **35 °C** après 2h

Concentration (M)	$V_{Corr}(g/cm^2 \cdot s^{-1})$	Efficacité (%)
Blanc	$1,62485 \cdot 10^{-4}$	0
400ppm	$1,62485 \cdot 10^{-5}$	90,00166
600ppm	$1,13798 \cdot 10^{-4}$	29,96399
800ppm	$4,87456 \cdot 10^{-5}$	69,99938

**Tableau IV.5** : l'effet de la température **45 °C** après 2h

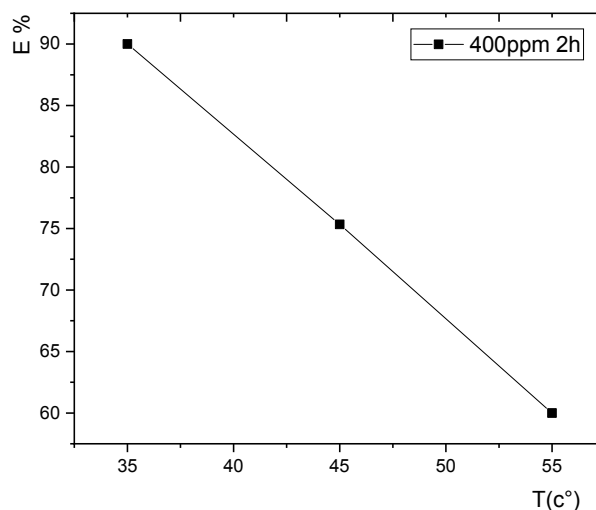
Concentration (M)	$V_{Corr}(g/cm^2 \cdot s^{-1})$	Efficacité (%)
Blanc	$6,49941 \cdot 10^{-5}$	0
400ppm	$1,62486 \cdot 10^{-5}$	75,34149
600ppm	$4,87561 \cdot 10^{-5}$	20,368002
800ppm	$3,24971 \cdot 10^{-5}$	49,99992

**Tableau IV.6** : l'effet de la température **55 °C** après 2h

Concentration (M)	$V_{Corr}(g/cm^2 \cdot s^{-1})$	Efficacité (%)
Blanc	$8,12426 \cdot 10^{-5}$	0
400ppm	$3,24971 \cdot 10^{-5}$	59,99992
600ppm	$6,49941 \cdot 10^{-5}$	19,99998

800ppm	$4,87456 \cdot 10^{-5}$	39,99995
--------	-------------------------	----------

### Représentations graphiques



**Figure IV.8 :** Variation de l'efficacité inhibitrice de l'acier inoxydable 304L dans une solution HCl à 1M en présence de 400 ppm d'atriplexhalimus à différentes températures.

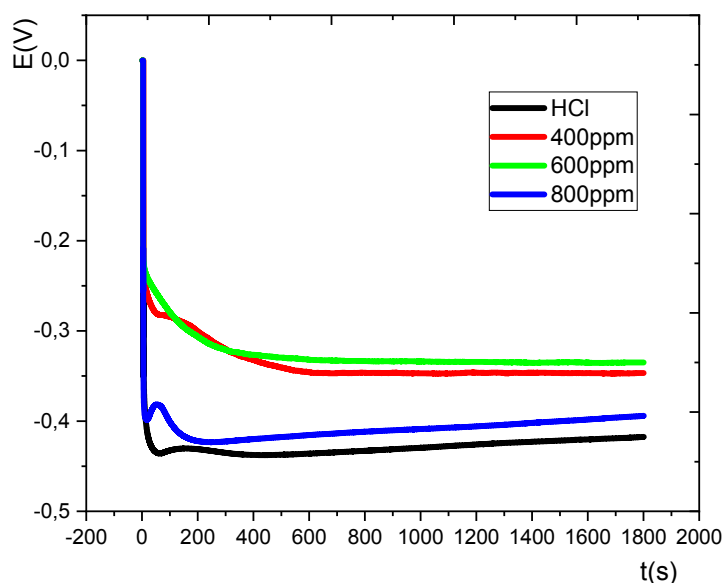
### Interprétation

La molécule inhibitrice a montré une efficacité d'inhibition maximale de 90% dans 1 M HCl à une concentration de 400ppm après 2heures d'immersion, et une température 35°C, considérée comme une concentration optimale. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice et la diminution de la vitesse de corrosion de l'acier dans 1M HCl en absence et en présence d'inhibiteur démontrent que le comportement de ce dernier peut être attribué à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier qui prévient et retarde la dégradation de la surface du métal par le milieu agressif. Cependant à une température ambiante l'efficacité maximale est de 71% dans une concentration en inhibiteur 800ppm. Néanmoins, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes d'inhibition mis en jeu.

### IV.5 Méthodes électrochimiques stationnaires

#### IV.5.1 Evolution du potentiel en fonction du temps

La figure III.1.1.8 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier inoxydable 304L ( $E_{corr}$ ) durant 30 min d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur, les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.



**Figure IV.9 :** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304L en présence d'atrilplexhalimus en milieu HCl 1M.

### Interprétation

En absence de l'inhibiteur un état quasi-stationnaire est établi dès la première minute. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce aux produits de corrosion.

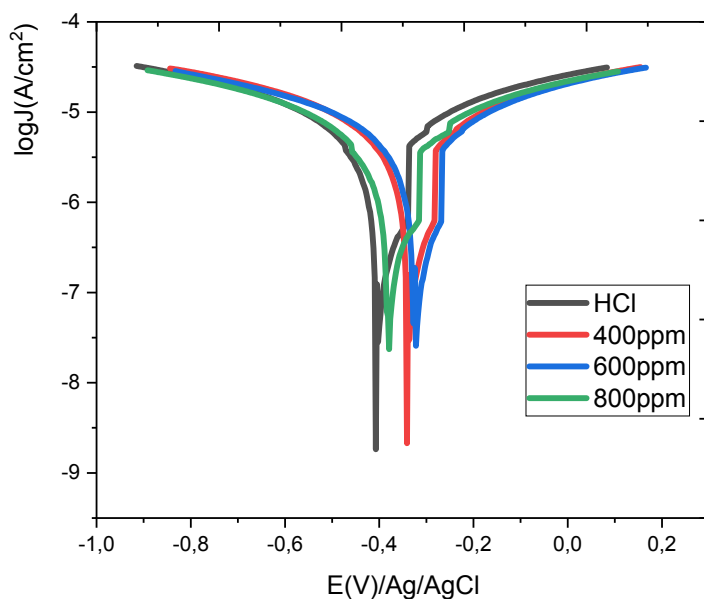
En présence du composé atrilplexhalimus, le potentiel de corrosion évolue vers des valeurs positives, cet anoblissement est d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'évolution des courbes chrono-potentiométriques suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption de l'inhibiteur.

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon semblent montrer que la surface métallique est progressivement protégée dans le cas de la solution contenant l'inhibiteur, alors que pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Ces constatations restent qualitatives et doivent, par la suite, être confirmées par d'autres méthodes électrochimiques.

### IV.5.2 Les courbes de polarisations (droites de Tafel)



**Figure IV.10 :** Courbe de polarisation de l'acier inoxydable 304L dans HCl (1M) en présence de différentes concentrations de l'AtriplexHalimus (400, 600, 800) ppm

**Tableau IV.7** Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de l'acier inoxydable dans HCl (1M) sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Différentes concentrations	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ ( $A \cdot cm^{-2}$ )	R( $\Omega$ )	Corrosion (mm/ans)	$\eta$ (%)
Blanc	-0,40722	$2,9722 \cdot 10^{-6}$	21220	0,034537	0
400ppm	-0,34122	$1,5559 \cdot 10^{-6}$	22107	0,018079	47,65
600ppm	-0,32786	$1,1679 \cdot 10^{-6}$	22673	0,013571	60,70
800ppm	-0,38262	$1,0213 \cdot 10^{-6}$	27403	0,011867	65,63

$$\text{l'efficacité } \eta(\%) = \frac{j_{corr(inh)} - j_{corr(HCl)}}{j_{corr(inh)}} \times 100$$

### Interprétation

En absence de l'inhibiteur, la courbe indique une évolution du potentiel vers de valeur de plus en plus négatif, signe de la dégradation continue et de la dissolution du métal. L'évolution du potentiel est généralement attribuée à la modification de l'état de surface de l'échantillon.

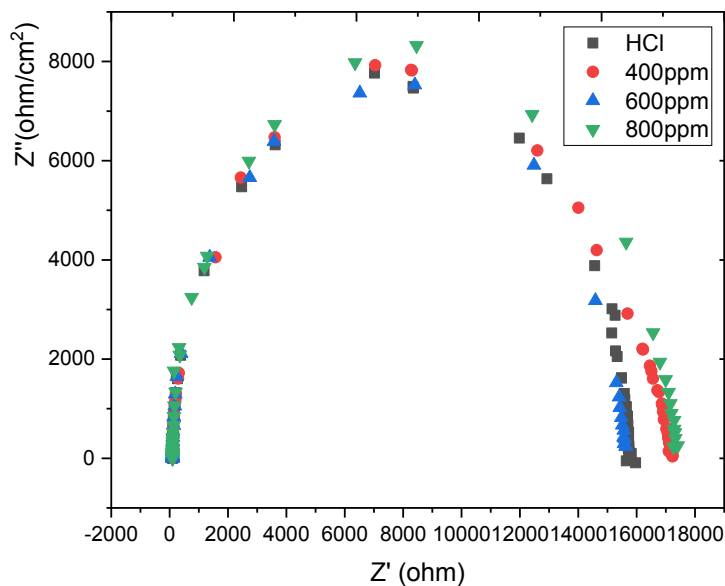
Les résultats du tableau IV.7 et de la figure IV.10 montrent clairement que la molécule possède d'excellentes propriétés inhibitrices à la corrosion de notre échantillon en milieu 1 M HCl. Les paramètres électrochimiques évoluent d'une manière logique dont on constate un déplacement des potentiels vers des valeurs positives en fonction de la concentration de l'inhibiteur, d'une autre part une diminution remarquable de la densité de courant de corrosion ceci est du à l'effet protecteur de l'inhibiteur étudié.

L'efficacité croit avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ceci est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par la molécule inhibitrice adsorbée. On peut observer également une allure des courbes de Tafel qui traduit un comportement mixte de l'inhibiteur.

### IV.6 Méthodes transitoires

#### IV.6.1 Les impédances électrochimiques (SIE)

La figure représente les diagrammes d'impédance sous forme de Nyquist de l'acier inoxydable 304L après l'immersion en absence et en présence d'inhibiteur.



**Figure IV.11:** Diagramme d'impédance Nyquist de l'interface acier / solution au potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304L dans HCl contenant l'inhibiteur à différentes concentrations.

### Interprétation

L'amélioration des propriétés du film se caractérise sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.

La boucle peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface.

Les spectres d'impédances réalisés sont similaires. La boucle capacitive est attribuable à la formation d'une couche barrière à l'interface avec l'électrode. En effet, la valeur de la capacité, est supérieure aux valeurs attendues pour les phénomènes de double couche sur les métaux, généralement comprise entre 10 et 50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Le tableau indique une augmentation de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent clairement l'amélioration des propriétés du film protecteur en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

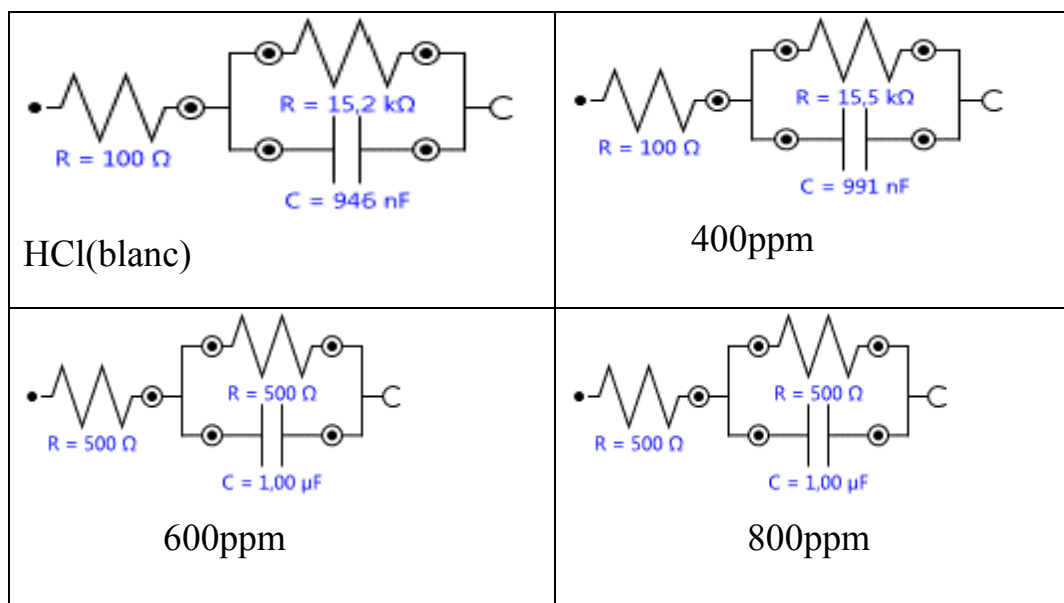
Les résultats obtenus sont caractérisés dans le tableau suivant :

## Chapitre IV : Résultats et discussions

**Tableau IV.8:** Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir du diagramme d'impédance.

Inhibiteur	Concentration d'inhibiteur	$R_s(\text{ohm.cm}^2)$	$R_{tc}(\text{K.ohm.cm}^2)$	C
-	0.00 (blanc)	100,44	15200	$9,4561.10^{-07}$
Atriplex	400ppm	100,42	15478	$9,9145.10^{-07}$
Atriplex	600ppm	100,45	16424	$9,8148.10^{-07}$
Atriplex	800ppm	100,27	16880	$9,6968.10^{-07}$

- ✓ Les diagrammes d'impédance ont été simulés par un logiciel Zsimpwin, le circuit électrique équivalent proposé est présenté sur la **figure IV.12**



**Figure IV.12 :** Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte

# ***Conclusion générale***

## ***Conclusion générale***

---

### ***Conclusion générale***

Le travail qu'on a mené consiste étudier l'efficacité inhibitrice d'une plante connue sous le nom de (ATRIPLEXHALIMUS) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M).

L'étude du pouvoir protecteur de cet inhibiteur a été réalisée par la technique de perte de masse et la technique électrochimique (les courbes de polarisation potentiodynamique, et les diagrammes d'impédance électrochimique).

Les résultats expérimentaux obtenus par la méthode de la masse perdue montrent que l'efficacité inhibitrice du ATRIPLEX HALIMUS augmente avec l'élévation de la concentration en inhibiteur et atteint une efficacité de 71.43% à la concentration de 800 ppm.

L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur pour les températures 35°C, 45°C et 55°C a montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'efficacité inhibitrice.

D'autre part l'étude faite par la méthode électrochimique où on a testé l'effet de la variation de la concentration en inhibiteur a montré que :

Par la technique électrochimique stationnaire nous avons remarqué que la densité de courant  $I_{corr}$  diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et les courbes ont indiqués que nos extraits agissent comme des inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique).

Par la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE nous avons remarqué que la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur vert ce qui indique la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal.

Les résultats obtenus à partir des différentes techniques étaient en bon accord avec les phénomènes observés.

Enfin on peut dire que cette étude a montré que la plante *Atriplexhalimus* a un pouvoir inhibiteur contre la corrosion des aciers inoxydables dans les milieux acides.



## Résumé

L'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 304L dans une solution de HCl 1M par la plante *Atriplex halimusa* a été évaluée par les techniques gravimétrique et électrochimiques (polarisation potentiodynamique (Tafel) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). Les résultats obtenus de l'étude gravimétrique ont montré que, l'efficacité inhibitrice a augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et diminue avec l'accroissement de la température. Les courbes de polarisation ont montré que ces extraits agissent comme inhibiteurs de type mixte pour les réactions anodique et cathodique. Les courbes d'impédance ont montré la formation d'une couche protectrice inhibitrice de la corrosion sur la surface de l'acier étudié. Les résultats obtenus à partir des différentes techniques étaient en bon accord avec les phénomènes observés. Enfin on peut dire que cette étude a montré que la plante *Atriplex halimus* a un pouvoir inhibiteur contre la corrosion des aciers inoxydables dans les milieux acides.

**Mots clés :** Inhibition, corrosion, acier inoxydable 304L, *Atriplex halimus*.

## Abstract

The corrosion inhibition of 304L ionoxidable steel in a 1M HCl solution by the Atriplexhalimus plant was evaluated by gravimetric and electrochemical techniques (potentio-dynamic polarization (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)). . The results obtained from the gravimetric study showed that the inhibitory efficiency increased with the increase in the concentration of the inhibitor and decreased with the increase in temperature. Polarization curves showed that these extracts act as mixed-type inhibitors for anodic and cathodic reactions. The impedance curves showed the formation of a protective corrosion inhibiting layer on the surface of the steel studied. The results obtained from the different techniques were in good agreement with the observed phenomena. Finally, we can say that this study showed that the Atriplexhalimus plant has an inhibiting power against the corrosion of ionoxidable steels in acidic environments.

**Key words:** Inhibition, corrosion, ionoxidable steel, Atriplex halimus.

## ملخص

تم تقييم تثبيط تآكل الفولاذ المقاوم للأكسدة 304 لتر في محلول حمض الهيدروكلوريك M1 بواسطة مصنع Atriplexhalimus بتقنيات قياس الجاذبية والكهروكيميائية (الاستقطاب الديناميكي الفعال (Tafel) والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS)). أظهرت النتائج المتحصل عليها من دراسة قياس الوزن أن الكفاءة التثبيطية تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتنخفض مع زيادة درجة الحرارة. أظهرت منحنيات الاستقطاب أن هذه المستخلصات تعمل كمثبطات من النوع المختلط للتفاعلات الأنودية والكاثودية. أظهرت منحنيات المقاومة تكوين طبقة واقية مانعة للتآكل على سطح الفولاذ المدروس. كانت النتائج التي تم الحصول عليها من التقنيات المختلفة في توافق جيد مع الظواهر المرصودة. أخيراً، يمكننا القول أن هذه الدراسة أظهرت أن نبات Atriplex halimus له قوة تثبيط ضد تآكل الفولاذ القابل للأيونات في البيئات الحمضية.

الكلمات المفتاحية: تثبيط، تآكل، الفولاذ المقاوم للصدأ 304L، Atriplex halimus.