

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
Université 20 Août 1955 - SKIKDA

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de Fin d'Etudes en vue de l'obtention d'un diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : **Electrochimie-corrosion**

Présenté par : **MAKSEM Rayane**

Thème

L'efficacité des inhibiteurs verts

Soutenu le : 08/07/2025 devant le jury:

Y.BOUDINAR	MCA Examinatrice	Université 20 Août 1955-Skikda
HAMMOUDA	MCA Présidente	Université 20 Août 1955-Skikda
A.CHAOUCH	MAA Rapportrice	Université 20 Août 1955-Skikda

Année Universitaire : 2024 / 2025

Remerciements

*Je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force, la santé et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement mon encadreur **Assia CHAOUCH**, pour avoir dirigé ce travail ainsi que pour ses conseils et son aide précieuse ;*

*Nous exprimons notre vive reconnaissance à **l'ensemble des membres du jury** pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à commencer par madame **Yamina BOUDINAR** , pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos très sincères remerciements et notre vive reconnaissance au **N.HAMMOUDA** , pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de notre Soutenance.*

Enfin, tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, que ce soit par leur amitié, leurs conseils ou leurs soutien moral.

Dédicace

*,À mon père ,Toi dont je porte le nom avec fierté Toi qui as semé la paix
,là où il y avait des épines ,Que Dieu t'enveloppe de Sa miséricorde Toi,
.l'absent le plus cher à mon cœur*

*,À ma mère,Toi qui m'as appris les valeurs avant les mots Toi dont les
,prières veillent sur moi, jour et nuit Ma lumière, ma force, ma source
.d'amour infini*

*.À mes frères et sœurs, Ma force, mon refuge, ma fierté Merci **Jihad,**
.Firas, Doaa et Ikram d'être mon pilier*

*Aujourd'hui, une page de fatigue se tourne,Et une fierté éternelle s'écrit
.dans mon histoire*

Rayane

Résumé

Le comportement de corrosion du fer blanc dans une solution corrosif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) ainsi que l'effet de l'ajout d'un extrait A (extrait d'écorce de grenade) ou B (extrait de feuille de basilic) ont été étudiés à l'aide de la méthode gravimétrie et des méthodes électrochimiques.

Il a été constaté que l'efficacité de l'inhibition augmente à mesure que la concentration de l'extrait A ou B est augmentée à 800 ppm.

De plus, l'ajout d'extrait A ou B augmente la résistance du fer blanc à la corrosion par piqûres.

Les résultats de la polarisation potentiodynamique suggèrent que l'inhibiteur A ou Bcomporte comme un inhibiteur de type anodique.

Mots-clés : fer blanc ,inhibiteur de corrosion, méthodes électrochimiques, solution corrosif .

الملخص

تمت دراسة سلوك التآكل للصفائح في محلول أكل (2% NaCl ، حمض الستريك 0.5% ، حمض الأسيتيك 1%) وتأثير إضافة المستخلص A (مستخلص قشر الرمان) أو B (مستخلص أوراق الريحان) باستخدام الطرق الوزنية والكيميائية الكهربائية. لوحظ أن فعالية التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المستخلص A أو B إلى 800 جزء في المليون. علاوة على ذلك، فإن إضافة المستخلص A أو B تزيد من مقاومة الصفائح للتآكل النقطي. تشير نتائج الاستقطاب الديناميكي الكهربائي إلى أن المثبط A أو B يتصرف كمثبط من النوع الأنودي .

الكلمات المفتاحية : مثبط تآكل الصفائح، الطرق الكهروكيميائية، المحلول المسبب للتآكل .

Abstract

The corrosion behavior of tinplate in a corrosive solution (2% NaCl, 0.5% citric acid, 1% acetic acid) and the effect of adding extract A (pomegranate peel extract) or B (basil leaf extract) were studied using gravimetric and electrochemical methods.

It was found that the inhibition efficiency increased as the concentration of extract A or B increased to 800 ppm.

Furthermore, the addition of extract A or B increased the resistance of tinplate to pitting corrosion.

The potentiodynamic polarization results suggest that inhibitor A or B behaves like an anodic inhibitor.

Keywords: tinplate, corrosion inhibitor, electrochemical methods, corrosive solution.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	I
Dédicace	II
Résumé	III
Table des matières	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VI
Liste des abréviations	VII
Introduction générale	1
Chapitre I Généralité sur la corrosion et le fer balnc :	
I.1 Introduction :	5
I.2 Définition de la corrosion	5
I.3 Différentes formes de la corrosion	6
I.3.1 Corrosion chimique (sèche)	6
I.3.2 Corrosion biochimique (bactérienne).....	6
I.3.3 Corrosion électrochimique (humide)	6
I.4 Mécanisme de corrosion	6
I.5 Morphologie de la corrosion :	7
I.5.1 Corrosion généralisée	7
I.5.2 Corrosion localisée (zonale).....	8
I.6 Facteurs de corrosion	13
I.7 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	14
I.7.1 Effet de la température	14
I.7.2 Effet de l'acidité.....	14
I.7.3 Régime hydrodynamique	14
I.7.4 Salinité.....	15

I.8 Le Fer blanc	15
I.8.1 Définition:	15
I.8.2 Structure du fer blanc:	15
I.8.3 Les type d'aciers:	16
I.8.4 Revêtements d'étain : L'étamage	17
I.8.4.1 Propriété et utilisation du l'étain	17
I.9 caractéristique du fer blanc.....	20
I.10 Diagramme de Pourbaix de Fer	20
I.11 Diagramme de Pourbaix de l'étain.....	21
I.12 Fabrication Industrielle du fer-blanc	22
I.12.1 Préparation de l'acier	22
I.12.2 L'étamage.....	23
I.12.3 Brillantage	24
I.12.4 Passivation.....	24
I.12.5 Couche d'huile	24
I.13 Conclusion.....	25

Chapitre II : Inhibiteur de corrosion

II.1 Historique	332
II.2 Définition	332
II.3 Conditions d'utilisation	33
II.4 Propriétés des inhibiteurs	33
II.5 Utilisations	34
II.6 Efficacité des inhibiteurs de corrosion.....	34
II.7 Classes d'inhibiteurs.....	34
II.7.1 Classification selon la réaction partielle	36
II.7.1.1 Inhibiteurs anodiques ou passivant.....	36
II.7.1.2 Inhibiteurs cathodiques.....	36

II.7.1.3 Inhibiteurs mixtes	37
II.7.2 Classification selon le domaine d'application	37
II.7.2 .1 Inhibition en milieu acide	37
II.7.2 .2 Inhibition en milieu neutre	38
II.7.2 .3 Inhibition en phase gazeuse	39
II.7.2 .4 Inhibiteurs pour peintures	40
II.7.3 Classification par mécanisme réactionnel	40
II.7.3.1 Inhibition par adsorption	40
II.7.3.2 Inhibition par passivation	40
II.7.3.3 Inhibition par précipitation	40
II.7.3.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif	40
II.8 la nature des molécules de l'inhibiteur :	41
II.8.1 Les inhibiteurs organiques :	41
II.8.2 Les inhibiteurs minéraux :	41
II.9 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	41
II.10 Conclusion	42
Chapitre III : partie experimenta	
III.1 Introduction	46
III.2 Méthodes électrochimiques	46
III.2.1 Méthodes électrochimiques stationnaires	46
III.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert	46
III.2.1.2 Courbes de polarisation	47
III.2.1.3 Droites de Tafel	48
III.2.2 Méthodes électrochimiques stationnaires :	49
III.2.2.1 Le modèle devient plus complexe	50
III.3 Méthode d'observation de surface.....	51
III.3.1 Microscopie optique	51
III.4 Procédures expérimentales.....	52

III.4.1 Matériau utilisé	52
III.4.2 Elaboration des électrodes de travail	52
III.4.3 milieu corrosif.....	53
III.4.3.1 Chlorure de sodium NaCl :	53
III.4.3.2 Acide citrique :	53
III.4.3.3 Acide acétique :	54
III.4.4 Préparation de l'extrait de plante (Inhibiteur organique)	55
III.4.4 .1 Préparation de la poudre des feuilles.....	55
III.4.4 .2 Les matériels et les produits utilisés pour préparer de l'extrait.....	56
III.5 Montage expérimental	58
III.5.1 Cellule électrochimique	58
III.6 Conditions expérimentales	59
III.7 Conclusion.....	59
Chapitre IV : Resultats et discussion	
IV.1.Introduction	62
IV.2. Comportement du fer blanc dans le milieu corrosif	62
IV.2.1 Méthode de perte de masse :	62
IV.2.2. Etude de la corrosion par perte de masse	62
IV.2.2.1.Avec inhibiteur.....	62
IV.2. 2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	67
IV.2. 3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	71
IV.2. 2. 1.Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	73
II.3. Influence de la température	75
a) Les courbes de polarisations.....	75
b) Impédance électrochimique.....	77
IV.4. Analyse de la surface.....	78
Conclusion générale.....	82

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.	5
Figure I.2	Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.	7
Figure I.3	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.	8
Figure I.4	Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.	9
Figure I.5	Corrosion par piqûre de l'aluminium.	9
Figure I.6	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.	10
Figure I.7	Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).	10

Figure I.8	Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.	11
Figure I.9	La tribocorrosion	11
Figure I.10	La corrosion sous contrainte	12
Figure I.11	La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique	13
Figure I.12	Des bobines de produit final en fer blanc et emballages alimentaires	15
Figure I.13	Présentation Minéral d'étain	18
Figure I.14	Diagramme potentiel- pH du fer à 25C0 .	21
Figure I.15	Diagramme d'équilibre E-pH su système étain-eau, à 25C°	21
Figure I.16	Préparation de l'acier (A) procédé laminage à chaud, (B) tôles laminées à froid	23

Figure. II.1	Métal au contact d'un milieu agressif.	33
Figure. II.2	Classement des inhibiteurs de corrosion.	35
Figure. II.3	a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.	36
Figure. II.4	Présence d'inhibiteur mixte.	37
Figure. II.5	Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.	38
Figure III.1	Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions	46
Figure III. 2	Courbe de polarisation $I=f(E)$.	48
Figure III.3	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	49

Figure III.4	Représentation de a) l'impédance électrochimique et b) du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique régie par le transfert de charges	50
Figure.III.5	Représentation dans le plan de Nyquist d'un contrôle mixte et circuit électrique.	50
Figure. III.6	Représentation dans le plan de Nyquist d'un contrôle mixte et circuit électrique.	51
Figure III.7	Photographie du microscope optique.	51
Figure III.8	Electrode de travail se forme pastille (fer blanc E2/2).	52
Figure III.9	Structure d'un cristal de chlorure de sodium [8].	53
Figure III.10	Formule brut topologique et représentation 3D d'acide citrique	54
Figure III.11	Formule brute topologique et	54

	représentation 3D d'acide acétique	
Figure III.12	A) écorces grenade après séchage (a) et réduite en poudre (b)	55
	B) feuilles de basilic après séchage (a) et réduite en poudre (b)	
Figure III.13	Agitation de l'extrait de écorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite	56
Figure .III.14	Filtration de mélange de écorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite	57
Figure III.15	La filtrat dans le rotavap de écorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite	57
Figure .III.16	La filtrat dans le rotavap de écorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite	57
Figure .III.17	Montage expérimental à 3 électrodes	58

Figure .III.18	Montage électrochimique	59
Figure IV. 1	Influence de la concentration d'inhibiteur - Basilic-Ocimum basilicum L- sur la perte de masse du fer blanc dans la solution A (après immersion à 25 °C)	63
Figure IV. 2	Effet de la température sur la perte de masse en milieu A, sans inhibiteur et avec inhibiteur.	65
Figure IV.3	Influence de la température sur le calcul de la vitesse de corrosion	66
Figure IV.4	Courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5 , Acide Acétique 1) en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur A.	67
Figure IV.5	Courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide	68

	<p>citrique 0.5 , Acide Acétique 1) en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur B.</p>	
Figure. IV.6	<p>Evolution de la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion du fer blanc en fonction de concentration de l'inhibiteur A ou B dans une solution acide</p>	70
Figure IV.7	<p>Spectres d'impédance du fer blanc en milieu du mélange (NaCl 2%, Acide citrique 0.5 , Acide Acétique 1) sans et avec addition d'extrait A à différentes concentrations à T = 25°C.</p>	72
Figure IV.8	<p>Spectres d'impédance du fer blanc en milieu du mélange (NaCl 2%, Acide citrique 0.5 , Acide Acétique 1) sans et avec addition d'extrait B à différentes concentrations à T = 25°C.</p>	72

Figure IV.9	Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte en présence d'extrait A à 800 ppm	73
Figure IV.10	Courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5 , Acide Acétique 1) à différentes températures.	75
Figure IV.11	Courbes d'impédance électrochimique obtenues à différentes températures dans une solution	77
Figure IV.12	Microscope optique, avant et après traitement d'image, traduisant l'effet des de deux inhibiteurs sur l'état de surface de du fer blanc en milieu corrosif pour une concentration optimale .	78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Les facteurs de la corrosion	13
Tableau II.2	Composition chimique des trois types d'acier.	16
Tableau I.3	Les différentes propriétés physiques .	18
Tableau I.4	Les différentes propriétés chimiques.	19
Tableau III.1	Composition chimique du fer blanc .	52
Tableau.III.2	Caractéristiques physico-chimiques de NaCl.	53
Tableau.III.3	Caractéristiques physico-chimiques d'acide citrique.	54
Tableau III.4	Les matériels et les produits utilisés pour préparer l'extrait des écorces grenad	56
Tableau IV.1	Valeurs de la perte de masse du fer blanc dans la solution acide en fonction de la concentration d'inhibiteur B .Basilic-Ocimum basilicum L. après immersion à température 25 °C	63
Tableau IV.2	Influence de la température sur la perte de masse en milieu A, sans inhibiteur et avec inhibiteur.	64
Tableau IV.3	Influence de la température sur le calcul de la vitesse de corrosion	66
Tableau. IV.4	Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence de l'inhibiteur A .	68
Tableau. IV.5	Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence de l'inhibiteur B	69

Tableau IV.6	Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal / solution en fonction de la concentration en inhibiteur A.	74
Tableau IV.7	Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution en fonction de la concentration en inhibiteur B.	74
Tableau IV.8	Résultat des courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5 , Acide Acétique 1) à différentes températures.	76
Tableau IV.9	Résultat des courbes d'impédance	78

Liste des abréviations

NaCl	Chlorure de sodium
SIE	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique
ER	Électrode de Référence
Ag/AgCl	Électrode de référence à argent/chlorure d'argent
EMB	Entreprise d'Emballage
AUTOLAB	Nom du potentiostat-galvanostat utilisé
FRA	Frequency Response Analyser (Analyseur de réponse en fréquence)
MO	Microscopie Optique
ppm	Parties par million
URASM	Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie
A	Extrait d'écorce de grenade
B	Extrait de feuille de basilic

Introduction générale

Introduction générale

Le fer blanc est largement utilisé dans l'industrie de la conserve, car il est le matériau d'emballage le plus courant. En raison de son excellente formabilité, de sa soudabilité et de sa résistance à la corrosion, ainsi que de son bel aspect étain [1-3]. Cependant, l'utilisation du fer blanc dans les produits alimentaires corrosifs pose encore des problèmes importants, tels que la corrosion, la perte d'étanchéité, la décoloration, la sécurité alimentaire, etc. [3-6].

Il existe plusieurs méthodes pour protéger le fer blanc contre la corrosion.

L'une d'elles consiste à ajouter des inhibiteurs naturels à la solution en contact avec la surface afin de réduire la vitesse de corrosion et d'inhiber la réaction de corrosion. La protection contre la corrosion est obtenue par adsorption de molécules inhibitrices à la surface du fer blanc, selon deux types de processus : l'adsorption chimique et l'adsorption physique. Le mécanisme d'adsorption à la surface du fer blanc réduit la vitesse de corrosion en augmentant ou en diminuant les réactions cathodiques ou anodiques et en réduisant la vitesse de diffusion des composants agressifs à la surface du fer blanc [7]. De nombreuses opportunités s'offrent à nous pour découvrir de nouveaux inhibiteurs de corrosion économiques et écologiques à partir de cette source exceptionnelle de produits naturels, tels que les composés phytochimiques d'origine végétale. L'efficacité inhibitrice des extraits végétaux est attribuée à la présence d'espèces organiques complexes, dont des composés phénoliques. Les groupes fonctionnels à doubles liaisons conjuguées, à atomes d'azote et d'oxygène ou à cycles aromatiques, constituant les principaux centres d'adsorption [8], font partie intégrante de ces composés organiques. C'est pourquoi un nouveau groupe d'inhibiteurs de corrosion naturels, susceptibles de remplacer les inhibiteurs synthétiques, est actuellement à l'étude.

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement électrochimique du fer blanc en milieu agressif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur A (extrait d'écorce de grenade) ou B (extrait de feuille de basilic).

L'efficacité inhibitrice d'extrait A ou B a été évalué par la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Cette mémoire est organisée en quatre chapitres suivis d'une conclusion générale :

- ✧ Le premier chapitre est consacré aux informations générales sur la corrosion du fer blanc ;
- ✧ Le chapitre II introduit les concepts théoriques des inhibiteurs et un aperçu de l'utilisation des inhibiteurs verts .
- ✧ Le troisième chapitre rassemble le protocole expérimental détaillé ainsi que les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude.
- ✧ Le dernier chapitre est consacré à la présentation, l'analyse et la discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, la conclusion générale résume les principales observations et points de vue de ce travail

Références

- [1]: D. Yfantis, A. Yfantis, B. Tzalas, D. Schmeisser, *Corrosion*, 56(2000) 700-708.
- [2]: G. F. Cui, J. H. Wang, N. Li, X. Q. Huang, *Materials Chemistry and Physics*, 97(2006) 488-493.
- [3]: S. Blunden, T. Wallace, *Food and Chemical Toxicology*, 41(2003)1651-1662.
- [4]: A. V. Pournaras, M. I. Prodromidis, A. P. Katsoulidis, A. V. Badeka, D. Georgantelis, M. G. Kontominaset, *Journal of Food Engineering*, 86(2008)460-464.
- [5]: P. W. Board, R. V. Holland, R. J. Steele, *British Corrosion Journal*, 7(1972)87-95.
- [6]: R. Catala, J.M. Cabanes, J.M. Bastidas, *Corrosion Science*, 40(1998) 1455-1467.
- [7]: Ninčević Grassino A. Plant extracts as a natural corrosion inhibitors of metals and its alloys used in food preserving industry. In: Science within food: Up-to-date advances on research and educational ideas. Badajoz, Spain: Formatex Research Center; 2017. pp. 185–93.
- [8]: Velázquez-González MA, Gonzalez-Rodriguez JG, Valladares-Cisneros MG, Hermoso-Diaz IA. Use of *Rosmarinus officinalis* as green corrosion inhibitor for carbon steel in acid medium. *AJAC*. 2014;5(2):55–64.

Chapitre I :
Généralité sur la corrosion et le fer balnc

I.1 Introduction :

La corrosion est un problème qui touche tous les secteurs en particulier l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principales sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui découlent de ce problème [1]

De nombreuses études ont été et continuent d'être menées dans différentes Industries

Chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour Adopter les meilleurs moyens de protection. Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont Applicables selon le milieu agressif ayant tous l'objectif de ralentir la vitesse de Corrosion [2]

I.2 Définition de la corrosion

La norme Internationale **ISO8044** définit la corrosion comme «l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie».

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [3].

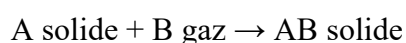


Figure I.1 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

I.3 Différentes formes de la corrosion

I.3.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de Corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d'O₂, H₂ Et CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle Est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [4,5]. La réaction qui se produit est de la forme :



I.3.2 Corrosion biochimique (bactérienne)

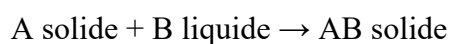
La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre

biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [6].

I.3.3 Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [7]. Pour une corrosion électrochimique on a :



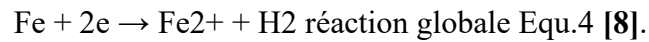
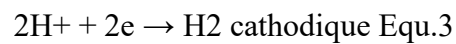
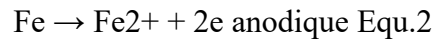
I.4 Mécanisme de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :

Chapitre I : Généralité sur la corrosion et le fer blanc

Métal + agent oxydant \rightarrow métal oxydé + agent réducteur Equ.1.

Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique :



I.5 Morphologie de la corrosion :

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

- ✧ La corrosion uniforme (généralisée),
- ✧ La corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale » [9].

I.5.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple.

[10]



Figure I.2 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

I.5.2 Corrosion localisée (zonale)

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir : [11]

a. La corrosion galvanique (bimétallique):

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur.

Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps. [12]

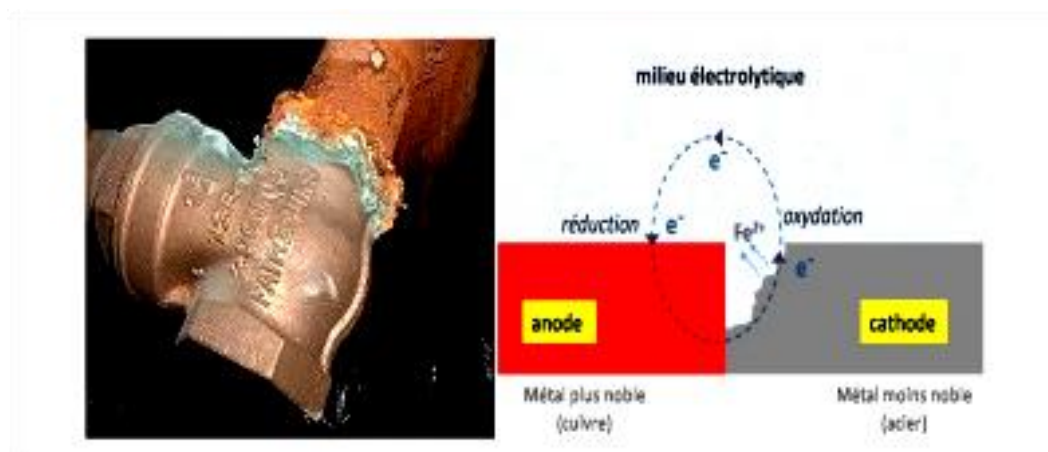


Figure I.3 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

b. La corrosion caverneuse (par crevasse) :

Ce type de corrosion est extrêmement répandu car les occasions d'avoir des différences de concentration en un point du côté liquide, sont aussi grandes que d'avoir, du côté métal, des différences de structure [13]. La cause la plus courante est l'oxygénation différentielle, l'eau s'oxygénant par contact avec l'air rencontré, la moindre particule déposée à la surface du métal crée, entre elle et le métal, une zone sous-oxygénée par rapport au liquide en circulation, d'où la formation d'une pile de concentration [14,15], le fer va se dissoudre dans la zone sousoxygénée (anode) et les

ions OH⁻ vont être générés dans la zone oxygénée (cathode) . Les différences de température peuvent être aussi à l'origine de différences de potentiel [16]



Figure I.4 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

c. La corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif.

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse. [17]

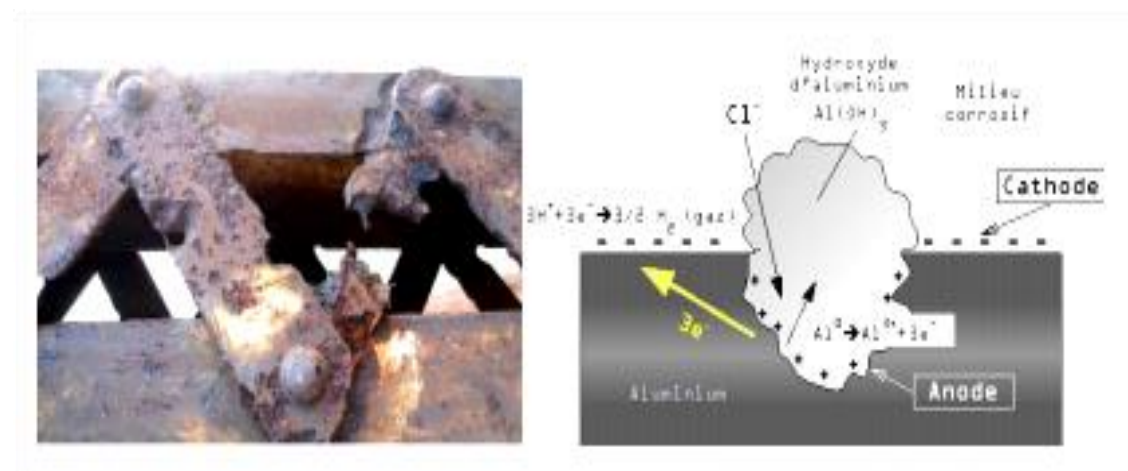


Figure I.5 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

d. La corrosion inter-granulaire :

La corrosion inter granulaire correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence de milieux agressifs. [18]

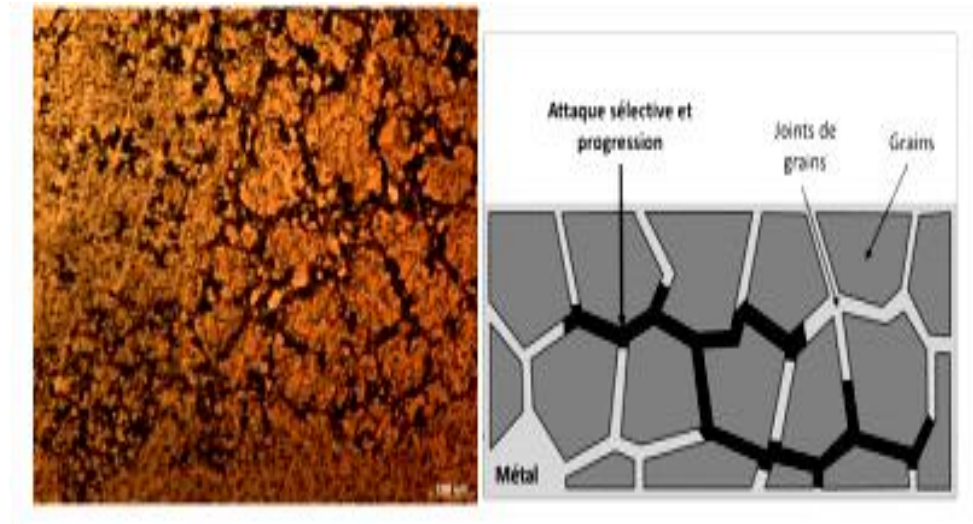


Figure I.6: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

e. La corrosion sélective :

Comme son nom l'indique, C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure Métallique poreuse. [19]

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.

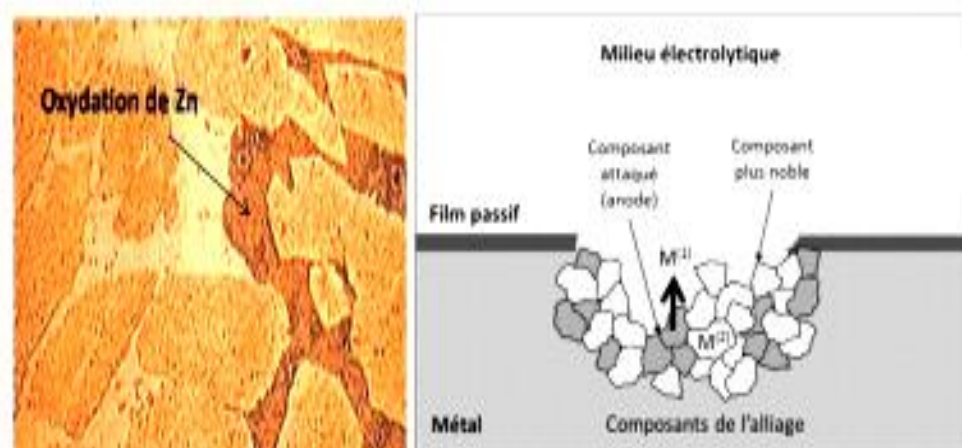


Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

f. La corrosion érosion :

Elle 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 de fluide. [20]

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

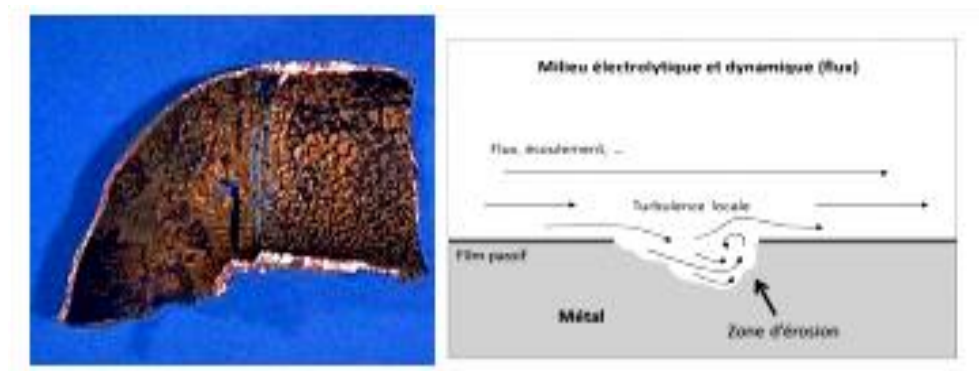


Figure I.8: Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

g. Corrosion frottement (tribocorrosion) :

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion. [10]



Figure I.9 : La tribocorrosion

h. La corrosion sous contrainte :

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses. Les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. [10]

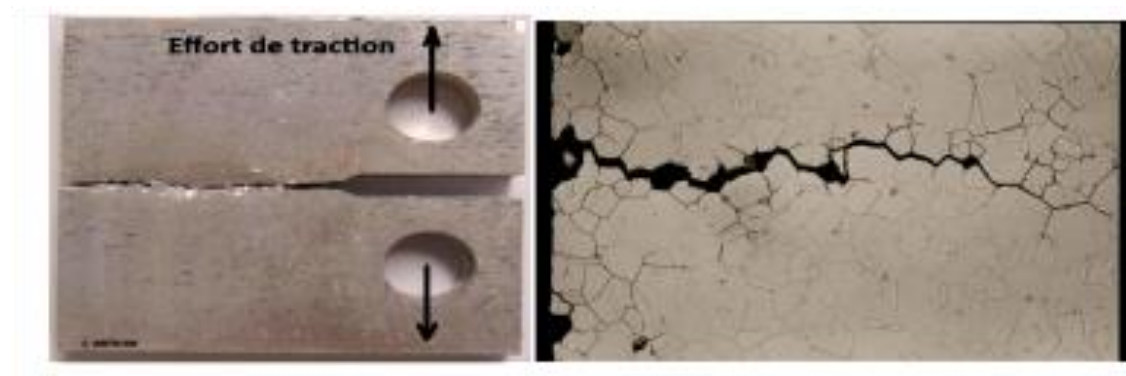


Figure I.10 : La corrosion sous contrainte

i. Fragilisation par hydrogène :

D'une façon générale, la fragilisation à l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées comme les alliages de titane et se traduit par la progression rapide de fissure. L'hydrogène par diffusion à l'état atomique pénètre jusqu'au réseau de la matrice métallique et pourrait fragiliser le matériau. En fait, le mouvement de dislocation est rendu plus difficile, autrement dit l'énergie de cohésion entre les atomes est diminuée. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contraintes, la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures [21]



Figure I.11 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

I.6 Facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

Tous ces facteurs sont représentés dans le tableau (I.1) suivant :

Tableau I.1 : Les facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif oxydant	-Composition de l'alliage	-Etat de surface	-Vieillessement
-Teneur en oxygène Et autre gaz dissous.	-Procédé élaboration	-Emploi d'inhibiteurs	-Tension mécanique
-pH du milieu	-Impureté	-Emploi d'inhibiteurs	-Modifications des revêtements protecteurs
-Additions d'inhibiteurs	-Traitement thermique	-Procédes d'assemblage	
-Température	-Traitement mécanique	Forme des pièces	
-Pression	-Additions protectrices		

I.7 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle [22, 23]

I.7.1 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 la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [24].

I.7.2 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [25].

I.7.3 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 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 [26].

I.7.4 Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [27].

I.8 Le Fer blanc

I.8.1 Définition:

Le fer-blanc désigne la tôle d'acier doux ou extra doux, d'épaisseur inférieure à 0,5 mm, de faible teneur en carbone (est inférieure à 0,08 %) recouverte d'étain sur les deux faces. Il est essentiellement utilisé pour :

- ✧ la fabrication des emballages alimentaires métalliques destinés à la conserve alimentaire.
- ✧ la fabrication d'emballages pour divers produits industriels.



Figure I.12: Des bobines de produit final en fer blanc et emballages alimentaires

I.8.2 Structure du fer blanc:

La coupe transversale de ce matériau avec un revêtement E1 montre :

Fer : C'est une feuille d'acier extra doux (teneur en carbone inférieure à 0,15%) [28].

L'étain allié (FeSn₂) : C'est une couche intermétallique, formée par diffusion de l'étain dans le fer. Elle assure l'adhérence du revêtement de l'étain au fer.

L'étain libre (Sn) : C'est la couche qui joue le rôle le plus important.

La couche de passivation : Elle est constituée d'oxyde d'étain, d'oxydes de

Chapitre I : Généralité sur la corrosion et le fer blanc

chrome et parfois de chrome métallique. Elle joue un rôle déterminant dans l'adhérence des revêtements organiques et dans la résistance de fer-blanc à la sulfuration de l'étain au contact de produit sulfurant, et la résistance à la corrosion atmosphérique [29].

Le film d'huile : Il facilite la manipulation et le glissement du fer-blanc sur les machines lors de sa transformation, réduit les dommages causés par les frottements et favorise les opérations d'impression et de vernissage.

I.8.3 Les type d'aciers:

Il existe trois types d'acier adoptes actuellement à travers le monde définis par les normes

ASTEM :

- ✧ Le type L faible en métalloïdes et en éléments métalliques résiduels est utilisé pour les conserves fortement corrosives.
- ✧ Le type MR est utilisé lorsque le milieu est moyennement ou peu corrosif. Les restrictions relatives au cuivre, et au phosphore sont allégées et celles relatives aux éléments résiduels supprimés.
- ✧ Le type MC est utilisé dans le cas d'une faible agressivité du produit à conserver, alors qu'il est exigé de l'emballage une forte raideur et une bonne résistance mécanique

Tableau II.2 : Composition chimique des trois types d'acier.

Type d'acier	Composition chimique maximale									
	C	Mn	Si	S	P	Cu	Ni	Cr	Mo	Résidus
L	0.13	0.60	0.01	0.05	0.015	0.06	0.04	0.06	0.05	0.020
MC	0.13	0.60	0.01	0.05	0.02	0.06	0.04	0.06	0.05	0.020
MR	0.13	0.70	0.01	0.05	0.15	0.06	0.04	0.06	0.05	0.020

I.8.4 Revêtements d'étain : L'étamage

Comme la méthode de l'électrodéposition de l'étain est plus uniforme que celle d'étamage au trempé et qu'elle donne les revêtements les plus fins, la plupart des tôles utilisées actuellement sont étamées par voie électrolytique. La non-toxicité des sels d'étain rend l'étamage idéal pour la conservation des aliments.

L'épaisseur habituelle des revêtements électrolytiques pour les boîtes de conserves est de $0,75\mu\text{m}$ mais pour les aliments plus corrosifs l'épaisseur peut atteindre $1,5\mu\text{m}$ ou plus.

I.8.4.1 Propriété et utilisation du l'étain

A. Propriété L'étain est un métal blanc d'argent précieux assez rare (0.004% de la croûte terrestre), et cher il existe généralement sous forme de minerai (cassitérite) symbole chimique Sn du latin stannum [30].

B. L'étain plus dur et moins dense que le plomb et peu résistant à la traction, il est très malléable, la grande malléabilité de l'étain permet de réaliser de feuilles minces (papier d'étain) quoi que le prix élevé du métal lui fasse souvent préférer le papier d'aluminium, moyennement ductile à température ambiante et peu réducteur. Il est hautement cristallisé et la déformation d'une lame d'étain produit du bruit.

C. La résistance à la corrosion d'étain : la bonne résistance de l'étain aux agents atmosphériques le fait employer comme revêtement anticorrosion pour le fer (pour la fabrication du fer blanc) et le cuivre :

c'est l'étamage, L'étain attaqué par l'eau, et bien sûr par l'oxygène. À température plus élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le dioxyde SnO_2 , et finit par brûler avec une flamme blanche. Les acides aussi attaquent vivement l'étain.

- En dessous de -13°C , il se transforme et devient pulvérulent (peste de l'étain)
- Métal mou, facile à laminier.

Sa valeur réside dans le fait de ne pas s'oxyder facilement et de ne pas former, au contact des aliments, des composés toxiques contrairement à d'autres métaux tels que le cuivre ou le plomb.



Figure I.13 : Présentation Minéral d'étain

L'étain possède différentes propriétés physico-chimiques telles que :

Tableau I.3: Les différentes propriétés physiques [31].

Propriétés physiques	
Etat ordinaire	Solide
Point de la fusion	231,928 °C (congélation)
Point d'ébullition	2270 °C
Masse volumique	5,77 g·cm ⁻³ (gris) 7,29 g·cm ⁻³ (blanc)
Masse atomique	118,710
Volume molaire	16,3 cm ³ ·mol ⁻¹
dureté	1,5
couleur	Gris argenté

Chapitre I : Généralité sur la corrosion et le fer blanc

Tableau I.4: Les différentes propriétés chimiques.

Propriété chimique	
Nom, symbole, numéro	Étain, Sn, 50
Groupe	14
Période	5
Bloque	P
Etats oxydation	0, 2, 4
Oxyde	Amphotère
Structure cristallin	Quadratique centré
Conductivité électrique	$9,17 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$
Conductivité thermique	$66,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$E^\circ \text{ Mn}^+/\text{M (V/ENH)}$	-0.14

B. Utilisation d'étain

La Production mondiale de l'étain : 250 000 tonnes par an pour utiliser dans :

Composition

- Étamage (fer blanc)

L'industrie alimentaire utilise la moitié de la production mondiale de l'étain pour étamer l'acier doux afin d'obtenir le fer blanc (boîtes de conserve)

- Alliages (bronzes)
- Matériaux de soudure [32].

Applications

- ✧ Plomberie, électricité
- ✧ Bijouterie
- ✧ Amalgames dentaires
- ✧ Récipients pour aliments, boissons, aérosols
- ✧ Sels organiques d'étain
- ✧ Biocide (en voie d'abandon)
- ✧ Additifs, colorants
- ✧ Catalyseur
- ✧ Industrie textile

I.9 caractéristique du fer blanc

Pour mettre industriellement à profit ses qualités protectrices dans l'emballage alimentaire, fer-blanc se prête aisément à ces propriétés : [33]

a) Soudabilité

Le fer-blanc se prête facilement à la soudure électrique ; soit par point, soit à la molette et la soudure aux alliages étain-plomb. Cette propriété permet de réaliser des emballages étanches et solides.

b) Aptitude au vernissage et à l'impression

La surface du fer-blanc se prête bien à l'application du vernis et d'encres ; soit pour renforcer sa protection, soit pour l'illustrer ou la décorer de façon à lui donner un aspect attrayant.

c) Aptitude à la déformation

La ductilité et la raideur du fer-blanc ont une influence positive sur le façonnage et la raideur des boîtes.

I.10 Diagramme de Pourbaix de Fer

Le diagramme de Pourbaix ou le diagramme potentiel-pH du fer définit les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide telle que le métal pur protégé par ses oxydes.

En milieu acide ($pH < 4$) ; la présence de Fe^{2+} est élevée ; l'hydroxyde ferreux dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.

En milieu neutre ($4 < pH < 10$) ; le taux de corrosion est pratiquement indépendant de pH car il se forme en surface de l'hydrogène de ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous-jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9,5 quel que soit le pH du milieu.

En milieu basique ($pH > 10$) le fer se passive surtout en présence d'oxygène et la vitesse de corrosion diminue.

Chapitre I : Généralité sur la corrosion et le fer blanc

Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction. Ces diagrammes, sont établis généralement à 25°C [34].

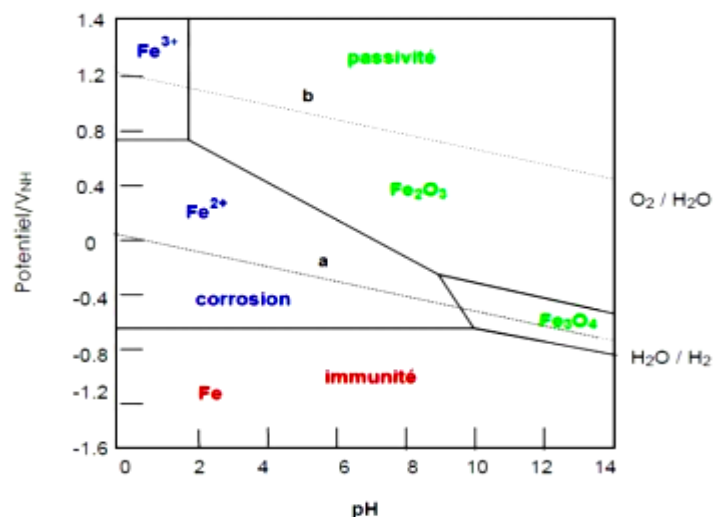


Figure I.14: Diagramme potentiel- pH du fer à 25°C .

I.11 Diagramme de Pourbaix de l'étain

D'après le diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C représenté en (Figure II.14), le domaine de stabilité de l'étain métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau. Ce métal est ainsi non noble. L'étain peut être oxydé avec formation d'oxyde stannique SnO_2 , qui existe à l'état naturel et constitue le principal minerai d'étain, la cassitérite, ou avec formation de dérivés solubles, tels les ions Sn^{2+} , HSnO_2^- et SnO_3^{2-} aux conditions extrêmes de pH [35].

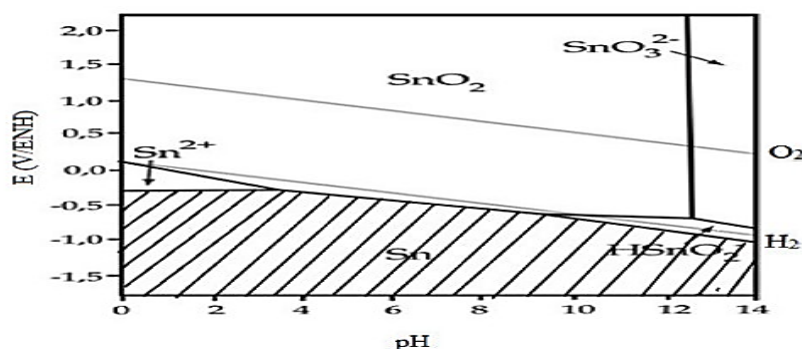


Figure I.15 : Diagramme d'équilibre E-pH su système étain-eau, à 25°C [36].

I.12 Fabrication Industrielle du fer-blanc

Les emballages métalliques à base du fer blanc sont des produits à très large utilisation. Le fer blanc est un produit d'une grande importance par rapport à sa vaste utilisation. Ce sont des aciers extrêmement doux qui sont revêtus électrolytiquement d'une couche d'étain [37].

I.12.1 Préparation de l'acier

La coulée continue de l'acier fournit des brames de composition chimique prédéterminée, qui sont acheminés vers leurs laminoirs respectifs. Le laminage s'effectue d'abord à chaud, entre 800 et 1200 °C (Figure I.5), les tôles laminées à chaud sont ensuite laminées à froid pour en réduire encore

l'épaisseur [38].

Laminés à chaud jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 2 mm. La couche d'oxyde est enlevée par décapage à l'acide chlorhydrique. Après lavage et séchage, la bande d'acier est laminée à froid, en passant par plusieurs jeux de cylindres (cages), jusqu'à 0,20 mm par exemple. La vitesse de défilement de la bande peut atteindre 110 km/h. Après dégraissage, le métal qui est fortement écroui par le laminage, est recuit à 630°C en étant protégé de l'oxydation par du diazote ou du dihydrogène. Un léger laminage à froid (skin-pass) permet un écrouissage de surface améliorant les qualités mécaniques.

Lorsque la réduction de l'épaisseur est poussée jusqu'à 30%, ce dernier laminage permet d'obtenir des bandes de 0,10 mm d'épaisseur. L'acier ainsi obtenu est alors appelé "double réduction".

Avant étamage, la surface de la bande subit un dégraissage puis un décapage à l'acide sulfurique.

L'acier avant étamage est appelé : fer noir [39]



(A)



(B)

Figure I.16 : Préparation de l'acier (A) procédé laminage à chaud, (B) tôles laminées à froid [38]

I.12.2 L'étamage

Les lignes de revêtement transforment le fer noir en fer blanc ou fer étamé, c'est-à-dire que la bande d'acier est revêtue d'étain. Ce revêtement protégera l'acier de l'oxydation et facilitera par la suite, les opérations de soudage [39].

L'étamage s'effectue par un procédé électrolytique. Il est précédé du dégraissage permettant d'éliminer les résidus gras du laminage et du décapage pour enlever la pellicule d'oxyde recouvrant la bande d'acier. La bande à étamer sert de cathode, l'anode est constituée par des barres de 47 kg d'étain pur, qui alimentent en ions Sn^{2+} l'électrolyte qui est composé d'acide 4-hydroxy- benzènesulfonique ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$) et de divers produits d'addition.

L'électrolyse de la bande s'effectue en continu, celle-ci passant dans une succession de bacs d'électrolyse, entre 35 et 40°C, dans lesquels Sn se dépose. De plus, afin de satisfaire aux différentes fonctions de l'emballage, il est possible de réaliser des revêtements différentiels pour lesquels les deux faces de la bande sont revêtues de quantités différentes d'étain (E 2,8/5,6 g/m²), dans ce cas, on parle d'étamage différentiel, comme il peut être un étamage équilibré (E 2,8/2,8 g/m² ; E5, 6/5,6 g/m²...).

I.12.3 Brillantage

Après rinçage, le fer-blanc subit une refusions vers 300°C où il prend un aspect brillant et au cours de laquelle, se forme l'alliage FeSn₂ et à l'interface Fe-Sn, par diffusion de Sn dans l'acier. Le chauffage est effectué par conduction (effet Joule) ou par induction.

I.12.4 Passivation

Traitement chimique ou électrochimique appliqué à la surface du fer-blanc électrolytique en vue d'obtenir une meilleure résistance à l'oxydation et une meilleure aptitude au vernissage et à l'impression. Le procédé habituel est un traitement cathodique dans une solution de bichromate de sodium [40]

I.12.5 Couche d'huile

L'huilage a pour but d'éviter les abrasions, de faciliter le glissement des feuilles de fer étamé. Le type d'huile utilisée est: Diotylsebacate (DOS). L'uniformité et l'importance du film d'huile jouent un rôle important aussi bien lors des opérations d'impression que de vernissage Les deux faces du ferétamé électrolytique peuvent avoir le même revêtement d'étain ou des revêtements d'épaisseurs différentes (différentiel)

I.13 Conclusion

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action d'un milieu agressif. Elle représente avec la dégradation des matériaux un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporelles.

Dans l'industrie alimentaire, on utilise très fréquemment des "boîtes" (boîtes en fer blanc) qui sont constituées par de minces plaques de fer blanc (fer-étamé).

Parmi les nombreuses applications disponibles de l'étain, il y a son utilisation comme couche métallique interne dans divers emballages. Cependant, comme pour la plupart des matériaux métalliques, son contact avec des environnements corrosifs, tels que les milieux salins et acides, entraîne de la corrosion. Par conséquent, la prévention de la corrosion de l'étain dans ces milieux a attiré l'attention industrielle et universitaire. En conséquence, l'utilisation de composés inhibiteurs de corrosion est pratique et une méthode attrayante

- [1]: A. Bensaha, A. Sabrou <<étude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide Par l'extrait de peripoloca>> Mémoire de master université de Ghardaia(2020).
- [2]: D Landolt, << corrosion et chimie de surface des métaux>> presse polytechnique et Universitaires Romandes , Lausanne(1993).
- [3]: ISO 8044, «Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définition», norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Geneve, Suisse, 2000.
- [4]: R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, 2008.
- [5]: D. Nadir ; R. Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion, 2004.
- [6]: Lefevre, B. (2014). Corrosion des aciers revêtues de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [7] : Phénomènes de corrosion ; protection des métaux.
- [8]: R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda,
- [9]: N.Akilal," étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale", Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2004.
- [10]: Dr Hakim BENSABRA, (Cours de Corrosion et Protection des Métaux) ; Département de Génie des Procédés – Université de Jijel.

- [11]: A. Sylvian, B. Gérard, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels », Press polytechniques et universitaires Romandes, (2010).
- [12]: Y. Prawoto, et al., "Stress Corrosion Cracking of Steel and Aluminum in Sodium Hydroxide: Field Failure and Laboratory Test" *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.
- [13]: G. J. Mount, W.R. Hume, "Préservation et restauration de la structure dentaire" De Boeck Supérieur, 2002.
- [14]: J. Leconte, " Tuyauteries-Protection contre la corrosion" *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique A830*, 1981.
- [15]: N. Sridhar, et al., "Service Corrosion" *ASTM International*, 2005.
- [16]: P.A. Schweitzer, « Corrosion Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Presentative Methods », Première édition, CRC Press, (2010).
- [17]: S. Maatlia+ A. Arhab, mémoire de master «Influence de l'acidité sur les paramètres Thermodynamiques de l'inhibiteur NALCO injecté dans le circuit de refroidissement dans la raffinerie de Skikda(RA1K)», université de Skikda 2021.
- [18]: Association Française de Génie Civil Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR), «Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion». Documents scientifiques et Techniques. 2003.
- [19]: H. Bensabra, Thèse de doctorat, «Etude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques

physicochimiques du béton – taux de chlorures a l’interface métal-béton», université de Jijel,2013.

[20]: P.Jean Cunat, "Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, Technique de l’ingénieur M4541", 2005

[21]: H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970.

[22]: P. Olav Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.

[23] :P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.

[24] :R.D. Kane, S. Srinivasan, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX.

[25]: P. Olav Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.

[26] :P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.

[27]: .ABEING, 56 WORLD PETROLEUM CONGRESS, VOL 2, p 847-860, 1977A .BRUYLANTS ET AL, CHIMIE GENERAL, dound, 1961.

- [28] :A. KISSOUM, mémoire de magister de l'université de Annaba en génie des matériaux (2001),"caractérisation physico-chimique de l'acier étamé sider. Etude des différents paramètres et comportement vis -à- vis de la corrosion".
- [29]: <http://envirenmentalalchemistry.com/yogi/periodic/Sn.html>
- [31] Mohamed nadir BOUCHERIT, chimie Tableau périodique, [http : // WWW geocities. Com/ed_massinissa](http://WWW.geocities.Com/ed_massinissa).
- [30]: [http : //WWW.invs.Sante.Fr/Dossier-thématiques/Environnement et sante/boisurveillance](http://WWW.invs.Sante.Fr/Dossier-thématiques/Environnement_et_sante/boisurveillance)
- [31]: M. RAMMACHE, étude d'un vernis interne protecteur pour emballage métallique alimentaire, thèse magister, 2005, Université de Skikda, p 6, 7.
- [32]: S. SAADOUNE, synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2010.
- [33] :J. Sarrazin, M. Verdaguer, L'oxydoréduction Concepts et expériences, édition Ellipses, Paris (1991).
- [34] :POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644p.
- [35] :Salima LARKEM, mémoire de master, comportement à la corrosion du fer Blanc dans une milieu acide citrique, Université du 20 Août 1955 – Skikda 2015.

- [36]: Fédération Française de l'Acier (FFA), comment fabrique-t-on l'Acier? Edition 2012, [http:// WWW.Acier.org](http://WWW.Acier.org).
- [37] :Ahmed BOUSSAHA, Mémoire de magister, Etude expérimentale des paramètres influant le sertissage des boîtes métalliques: cas de l'unité BENPACK – Batna-. , Université Batna 2007
- [38] : Commission des communautés européennes commission de coordination de la nomenclature des produits sidérurgiques, fer Blanc et fer noir en feuilles qualités dimension et tolérances ERONORM 145-78 Octobre 1978.

Chapitre II :

Inhibiteur de corrosion

II.1 Historique

Comme dans plusieurs domaines différents, il est difficile de voir l'origine précise de l'inhibition considérée comme une technologie distincte. Pourtant, il y a plusieurs décennies, il a été absolument découvert que le dépôt de chaux formé dans les tuyaux transportant les eaux naturelles liées protégeait ce tuyau ; au lieu d'augmenter perpétuellement la résistance à la corrosion des tuyaux en agissant directement sur eux, il est très judicieux de réguler les concentrations minérales des solutions transportées, cette mesure carrée à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, il n'y avait qu'une 30 d'articles traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948, Wald Rip a parlé d'un rapport de 1943 concernant sa discussion de la protection contre la corrosion dans les puits de pétrole [1].

Divers articles sur l'inhibition ont été écrits tout au long de la période allant de 1945 à 1954 : ceux-ci proscrivaient, entre autres, l'inhibition dans les domaines de l'aviation, de chaudières, des systèmes de refroidissement, des moteurs diesel, du déneigement des sels, des raffineries de pétrole, des pétroliers ...

Les articles révélés tout au long de cette époque témoignent d'un bon développement technologique dans l'inhibition de la corrosion. Au cours des quarante dernières années, on identifie une gamme croissante de résumés, d'articles et de différents ouvrages sur ce sujet : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition ont été recensés [2].

II.2 Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [3].



(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

Figure. II.1 : Métal au contact d'un milieu agressif.

II.3 Conditions d'utilisation

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

❖ Soit comme protection **permanente** : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [4].

❖ Soit comme protection **temporaire** : pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection :

protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile [4].

II.4 Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

Chapitre II : Inhibiteur vert sue la corrosion

- ✧ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en 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'utilisations.
- ✧ Etre efficace à faible concentration.
- ✧ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✧ Etre peu onéreux [5]

II.5 Utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- ✧ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriel, eaux de chaudières, etc.)
- ✧ L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations;
- ✧ Les peintures ou les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [6].

II.6 Efficacité des inhibiteurs de corrosion

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

- le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé [7]

$$r \% = \frac{u_0 - u}{u} \cdot 100\%$$

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

II.7 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières.

Chapitre II : Inhibiteur vert sue la corrosion

- ✧ Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ✧ Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ✧ Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) [8].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés selon trois critères suivants :

- Selon la réaction partielle,
- Selon le mécanisme réactionnel,
- Selon le domaine d'application

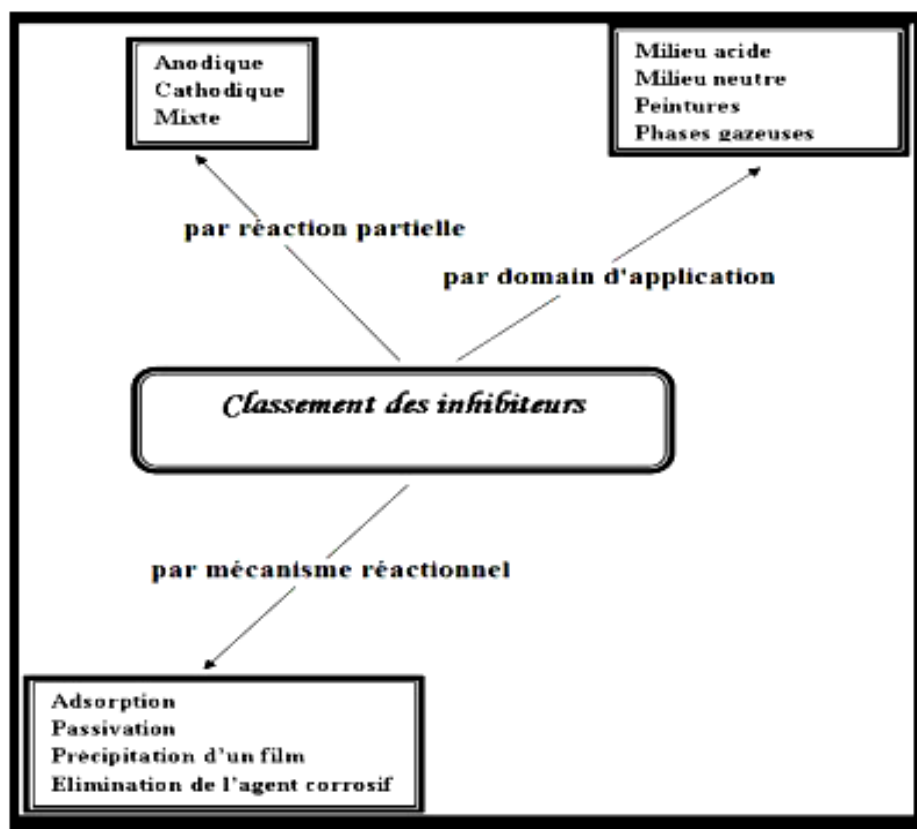


Figure. II.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.7.1 Classification selon la réaction partielle

II.7.1.1 Inhibiteurs anodiques ou passivant

Les inhibiteurs anodiques augmentent la polarisation anodique ce qui déplace le potentiel de corrosion du matériau dans les plus positives afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur du matériau.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène ;
- ✓ Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal [9,10].

II.7.1.2 Inhibiteurs cathodiques

Cathodiques Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (**Fig. II.3**). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs.

Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [11]

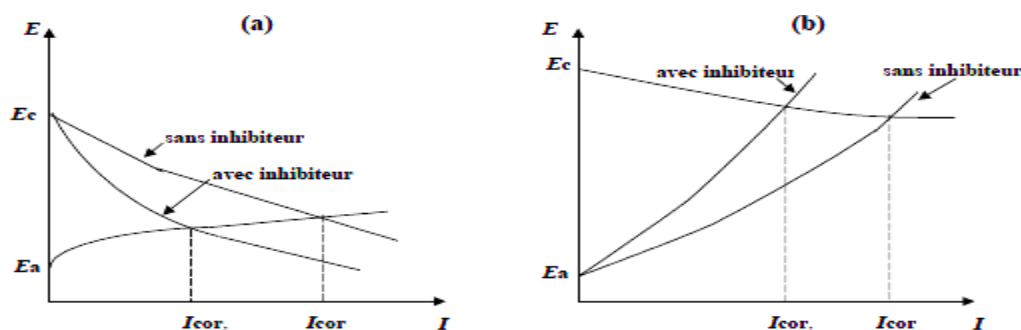


Figure. II.3 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

II.7.1.3 Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [9,10]

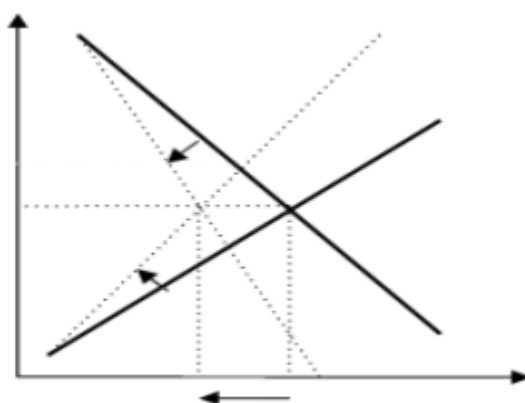


Figure. II.4 :Présence d'inhibiteur mixte.

II.7.2 Classification selon le domaine d'application

II.7.2 .1 Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisés, et ceci à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorber sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actives.

Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels. Le

Chapitre II : Inhibiteur vert sue la corrosion

groupe fonctionnel participe dans l'adsorption à la surface métallique, alors que la partie non polaire bloque partiellement la surface active, et cette participation du groupe fonctionnelle dabs l'adsorption peut être une simple attraction des sites polaires ou un partage des électrons par conjugaison [12]

Les autres inhibiteurs forment des complexes relativement insolubles avec les cations métalliquesuit à la dissolution partielle du métal. Les complexes formés se précipitent ensuite sur la surface du métal, formant ainsi des couches protectrices superficielles.

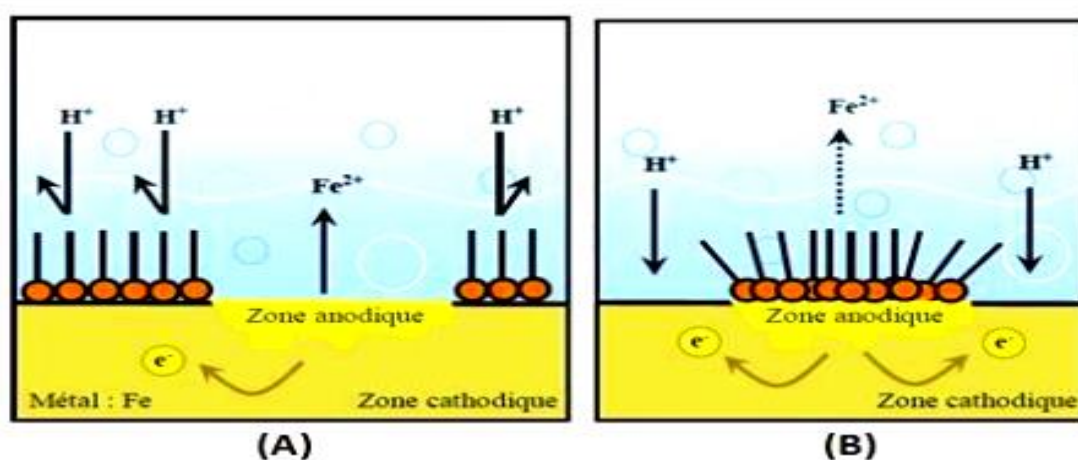


Figure. II.5 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.

II.7.2.2 Inhibition en milieu neutre

Les inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Puisque l'oxydation en milieu neutre provient essentiellement d'une attaque par l'oxygène dissous, le métal peut être protégé en réduisant la cinétique de transfert de l'oxygène vers la surface, et ceci diminuera ensuite la cinétique de la réduction cathodique. Il existe d'autres manières pour diminuer le taux de corrosion en jouant sur la passivation du métal ou bien par des molécules aptes à l'adsorption. L'inhibition par précipitation en milieux neutres, se fait par la création des films superficielles qui présentent une barrière de diffusion aux espèces électro-actives migrant vers les sites cathodiques.

Chapitre II : Inhibiteur vert sue la corrosion

Exemples de ces inhibiteurs sont les polyphosphates et les organon-phosphates. En ce qui concerne l'inhibition par passivation, son intérêt pratique réside dans la protection de l'acier ou d'autres métaux employés dans un système de refroidissement. Les inhibiteurs oxydants et les agents tampons (assurant le maintien d'un pH élevé) favorisent la formation des oxydes/ hydroxydes peu soluble sont des exemples pour ce cas.[12]

a. Inhibition par passivation

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal [13].

b. Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates (NaPO_3) n et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

c. Inhibition pour circuits de refroidissement

L'efficacité d'un inhibiteur dépend de nombreux facteurs, telles que les conditions hydrodynamiques, composition chimique de l'eau, température, microstructure de l'alliage, etc. Donc, pour protéger ces circuits on doit faire des essais. En pratique, on utilise le plus souvent des mélanges d'inhibiteurs afin de combiner plusieurs modes de protection [14].

II.7.2 .3 Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylohéxylamine est utilisé pour préserver l'acier [15].

II.7.2 .4 Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.[15]

Les pigments les plus connus sont :

- 1) L'oxyde de plomb Pb_3O_4 ;
- 2) Le chromate de zinc $ZnCrO_4$.

II.7.3 Classification par mécanisme réactionnel

II.7.3.1 Inhibition par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [16].

II.7.3.2 Inhibition par passivation

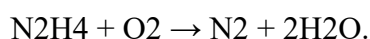
Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique

II.7.3.3 Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [16].

II.7.3.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [17]. Par exemple, l'ajout d'hydrazine :



II.8 la nature des molécules de l'inhibiteur :

II.8.1 Les inhibiteurs organiques :

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

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [18] .Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants (-NH₂, - SH, -OH, -COOH,...).

II.8.2 Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca⁺² et Zn⁺².

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé .

II.9 Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion qu'elles soient électrochimiques ou non, il faut distinguer entre essai à réaliser :

- a) Sur une surface métallique propre,
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

La plupart des essais électrochimique au laboratoire sont en général très difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels par suite de la formation d'une couche de produits identique à celle formée dans les milieux naturellement.

Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensable quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthode, on peut citer les quatre suivantes [19, 20, 21].

II.10 Conclusion

Les produits chimiques de l'unité de surface des inhibiteurs de corrosion une fois à l'eau ou avec l'autre méthode liquide, ralentissent la vitesse de corrosion. Parfois, ils sont classés en : électrode, cathodique, formation de membrane et absorption des éléments en fonction de la méthode de travail. L'efficacité de la plupart des inhibiteurs de corrosion dans une mesure démesurée est affectée par les propriétés chimiques de l'eau et des conditions physiques telles que la température et le débit. Les retardateurs d'anode forment une couche protectrice sur les surfaces d'anode en empêchant la réaction chimique qui provoque la fusion du métal.

- [1]: H.E. Waldrip, Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corr, 1948.
- [2]: N.E. HAMNER, Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, 1973.
- [3]: M. FONTANA and N. GREEN, Corrosion engineering, Mc. Graw - hill (1978).
- [4]: E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).
- [5] : J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [6] :C.FIAUD,(Inhibiteur de corrosion), université. Pierre et Maire curie, ENSC, Paris.Technique de l'ingénieur, Traite corrosion-vieillessement, vol, cor 1005,2006,PP-1-14
- [7]: C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'ingénieur, Traite de métallurgie, Doc. M 160, 7, 1994.
- [8]: D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).
- [9]: N. MADORA. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et sont sel dérive dans le milieu H₂SO₄" (2011). Université d'Ouargla.
- [10]: Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.

- [11]: S. TURGOOSE, Chemical inhibitors for corrosion control, Organizers : The royal society of chemistry- industrial division and UMIST, p. 107. 1988.
- [12]: E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [13] : C. B. NATHAN, NACE (Ed), Corrosion inhibitors Nace Pobl. 1973.
- [14]: B.A. MIKSIC, Vapour phase inhibitors 5eme Syposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p 217, Ferrare, 1980.
- [15]: M.C. CAFFERTY, J. Electro hen Soc, 1979, 12(3), 385. 51
- CHAPITRE 2 :*
- LES INHIBITEURS DE CORROSION*
- [16]: C. FIAUD ET MAURIN, Atmospheric corrosion and its inhibitors, 5 eme Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p. 1223m Ferrare, 1980.
- [17]: C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245, (2002).
- [18] : N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, (1976).
- [19]: [http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers techniques/123-la-corrosion des- materiaux-metalliques-en-eau-de-mer.](http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers_techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer)
- [20] : Raymond Desjardins. Le traitement des eaux, édition de l'école Polytechnique de Montréal, 2ème édition.
- [21]: Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattos O.R., Pebere N. et Tribollet B., Electrochim. Acta, 47 (2002) 2109.

Chapitre III :

partie experimental

III.1 Introduction

Ce chapitre intitulé « Techniques d'étude et condition expérimentales » est divisé en deux parties:

- ✧ La première partie expose les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion (méthodes stationnaires et transitoires).
- ✧ La deuxième partie donne une description générale des matériaux, les milieux
- ✧ d'études (solutions corrosives), des dispositifs et conditions expérimentales.

III.2 Méthodes électrochimiques

III.2.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu.

III.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Appelé encore potentiel d'abandon ou potentiel libre, cette technique apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface électrode de travail / électrolyte: corrosion, passivation...et indique le type de l'inhibiteur suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la (figure III.1). [1].

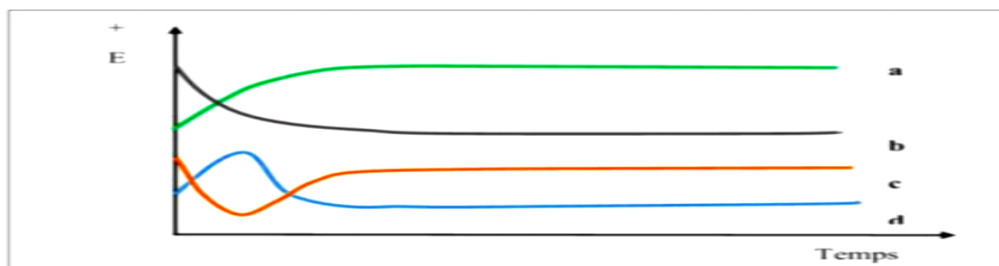


Figure III.1: Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.

Chapiter III: partie expérimental

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion

III.2.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes intensité-potentiel (i-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de L'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode [2].

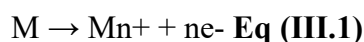
Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence .Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitant [3].

le transport de charges a l'interface métal/électrolyte (activation).

le transport de masse de l'espèce électro active ou des produits de réaction (diffusion).

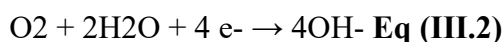
La courbe de polarisation d'un métal dans un électrolyte présente deux branches : la branche anodique et la branche cathodique (**Figure III.2**)

Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant.

Des réactions de réduction :



Chapiter III: partie expérimental

La densité de courant est négative dans le domaine cathodique ; elle correspond à une réaction de réduction ; dans le domaine anodique, la densité de courant correspond à une réaction d'oxydation, elle est positive [4].

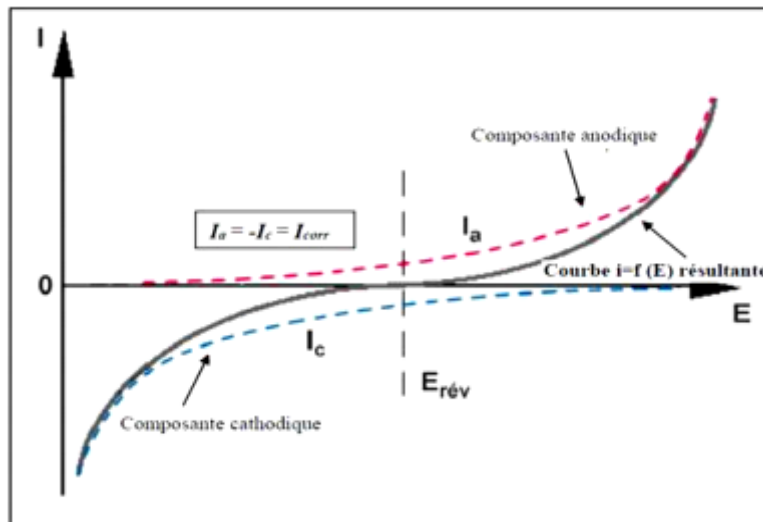


Figure III. 2 : Courbe de polarisation $I=f(E)$.

III.2.1.3 Droites de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler Vollmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées :

$\log I$ (densités de courant) = $f(E)$ donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$). A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = i_c . t . Mn . F . \rho$$

M : la masse molaire du métal (g/mol),

ρ : la masse volumique du métal (g/cm^3)

t : la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)

n : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

F : le Faraday ($96500 C/mole$)

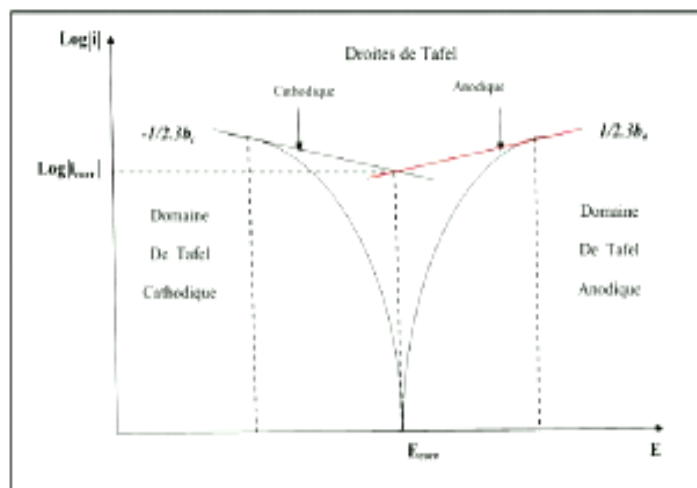


Figure III.3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

III.2.2 Méthodes électrochimiques stationnaires :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode transitoire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui forme le processus global[5].

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation du potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal superposé.

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert R_t , qui peut être différente de la résistance de polarisation.

La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent :

$$I_{corr} = B/R_t = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'expliquer les mécanismes de corrosion.

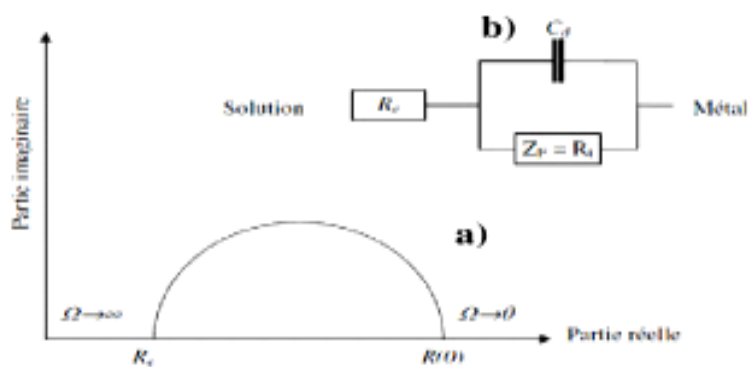


Figure III.4- Représentation de a) l'impédance électrochimique et b) du circuit électrique équivalent dans le cas d'une cinétique régie par le transfert de charges.

III.2.2.1 Le modèle devient plus complexe

Quand il y a réaction faradique. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le circuit est celui de Randles (Figure. III.4.a), correspondant à la corrosion d'un métal en contact avec l'électrolyte. Il est composé de la résistance de l'électrolyte, R_e , de la capacité de double couche, C_{dc} en parallèle avec la résistance de transfert de charges, R_{tc} [6]. Dans le cas d'un régime mixte diffusion-transfert de charge le circuit contient une impédance de Warburg, W , mis en série avec R_{tc} , et représentée par une droite à 45° (Figure. III.6). En présence d'un dépôt, le diagramme est celui présenté en Figure. III (5.6)

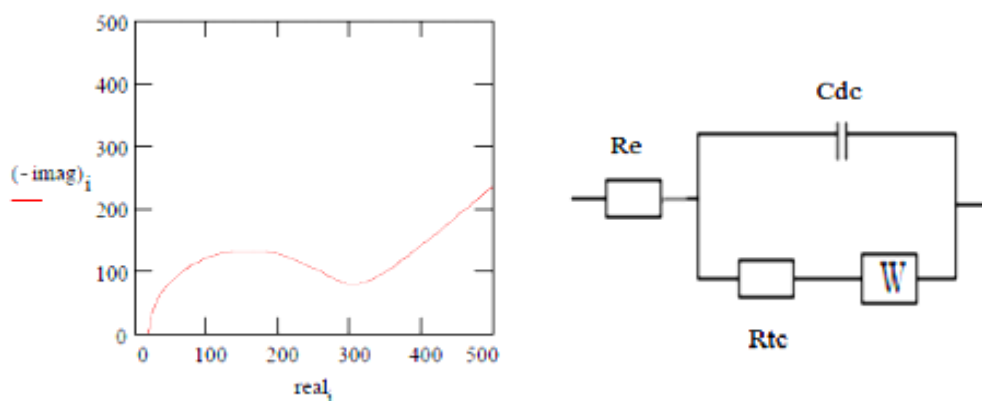


Figure.III.5 : Représentation dans le plan de Nyquist d'un contrôle mixte et circuit électrique.

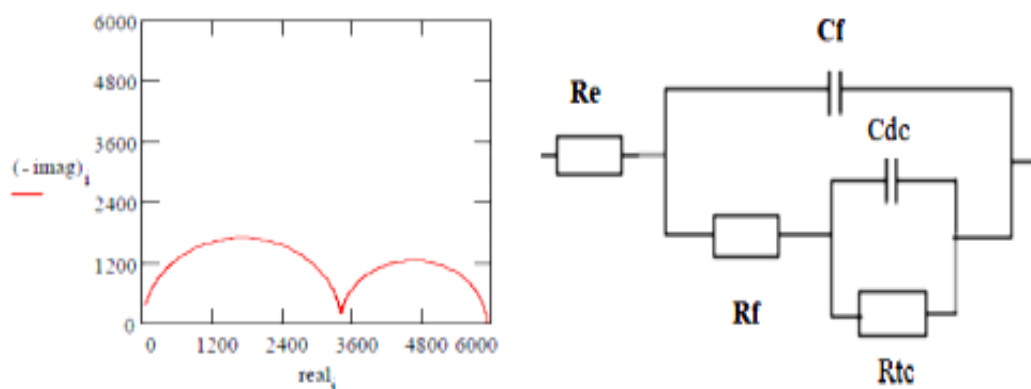


Figure. III.6: Représentation dans le plan de Nyquist d'un contrôle mixte et circuit électrique.

III.3 Méthode d'observation de surface

III.3.1 Microscopie 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 III.7**)



Figure III.7: Photographie du microscope optique.

III.4 Procédures expérimentales

III.4.1 Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est le fer blanc se compose d'acier (fer) recouvert d'une mince couche d'étain .Il est utilisé dans l'entreprise d'emballage(EMB) d'AZZABA, pour la fabrication des conserve .La composition chimique de ce matériau est donnée dans (**TableauIII.1**).

Tableau III.1 : Composition chimique du fer blanc [7].

C	Mo	Cu	Cu	Ni	Mn	Cr	V	Si	p	S
0.028	0.001	0.164	0.020	0.020	0.106	0.001	0.009	0.001	0.043	0.008

III.4.2 Elaboration des électrodes de travail

Les électrodes de travail sont réalisées au niveau de laboratoire de traitement de surface de l'université de Skikda. L'échantillon a été découpé à l'aide coupant, pour d'obtenir une forme sphérique de rayon 1 cm 2 (**Figure III.8**).

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste :

- ✧ Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables.
- ✧ Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone.
- ✧ Séchage à l'air chaud pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

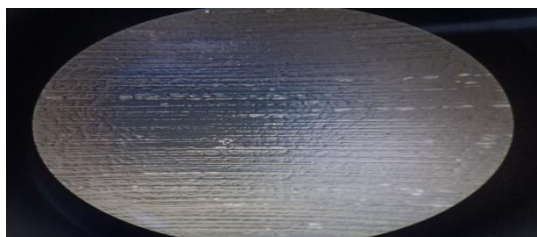


Figure III.8: Electrode de travail se forme pastille (fer blanc E2/2).

III.4.3 milieu corrosif

III.4.3.1 Chlorure de sodium NaCl :

La solution corrosive utilisée est chlorure de sodium NaCl avec différentes concentrations préparée au niveau de laboratoire de corrosion (*Unité de recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie URASM d'El-Hadjar Annaba*), à partir d'un sel, la température des essais est celle du milieu ambiant. Les caractéristiques physico-chimiques de NaCl sont résumées dans le (**tableau.III.2**).

Structure cristalline :

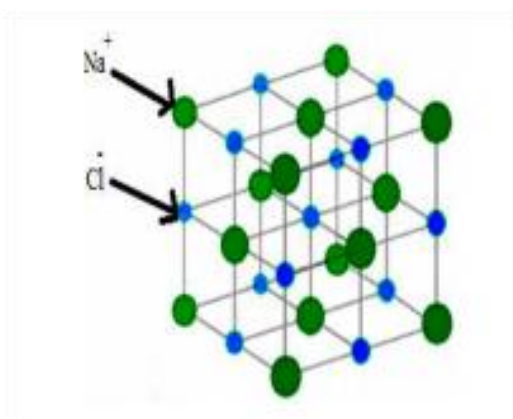


Figure III.9: Structure d'un cristal de chlorure de sodium [8].

Tableau.III.2 : Caractéristiques physico-chimiques de NaCl.

paramètre	M (g/mol)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	f à 20 °C (g/cm ³)	Vise (Mpa/s)	Δ _f H Kg/mol	structure	Maille a (°Å)
Valeur	58,4	801	1461	2,17	1,93	-411,12	cubique	5,642

III.4.3.2 Acide citrique :

L'acide citrique a été isolé du jus de citron pour la première fois en 1784, par le chimiste suédois Carl Scheele formule brute est un constituant naturel des tissus animaux et végétaux.

Il apparaît sous forme de cristaux incolores ou poudre blanche [9].

Différentes formules d'acide citrique :

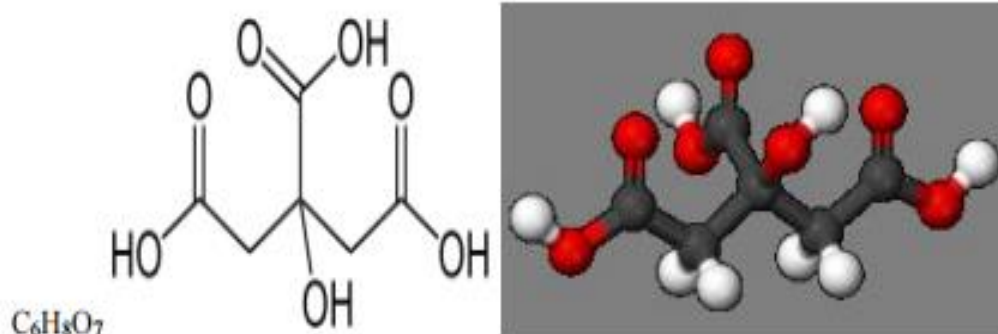


Figure III.10: Formule brut topologique et représentation 3D d'acide citrique

Tableau.III.3 : Caractéristiques physico-chimiques d'acide citrique.

paramètre	M (g/mol)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	F à 20 °C (g/cm ³)	Point d'éclaire °C	Apparence
Valeur	192.1235±0.0075	153	175	1.665	100	cristaux incolores. (anhydre)

III.4.3.3 Acide acétique :

C'est un acide faible, utilisée généralement dans les synthés de vinaigre, est un constituant naturel végétal.

Différentes formules d'acide acétique:

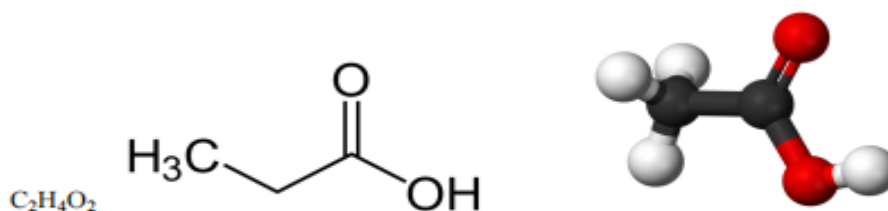


Figure III.11: Formule brute topologique et représentation 3D d'acide acétique

[10].

Chapiter III: partie expérimental

- ✧ Pour la préparation de la solution ci-dessus, on pèse un poids déterminé de NaCl poudre (20g) et (5g) de la acide citrique et (10ml) de la acetique, puis on le met dans une fiole de 1L (1000ml), on ajoute un peu d'eau distillée, et on mélange bien pour que le mélange se dissout complètement, puis on complète le reste du volume par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

III.4.4 Préparation de l'extrait de plante (Inhibiteur organique)

L'inhibiteur utilisé dans ce travail, est de l'extrait de plante.

III.4.4 .1 Préparation de la poudre des feuilles

La quantité recueilli va suivre un protocole qui consiste a séché *ecorces* , *grenade* et feuilles de basilic dans un endroit sec et obscure à température ambiante. Après séchage les échantillons ont été broyés en poudre fine à l'aide d'un broyeur électrique. Et conservés dans des flacons en verre hermétiquement fermé (**Figure III.12**)



Figure III.12: A) ecorces grenade après séchage (a) et réduite en poudre (b)



Figure III.12: B) feuilles de basilic après séchage (a) et réduite en poudre (b)

III.4.4 .2 Les matériels et les produits utilisés pour préparer de l'extrait

Tableau III.4: Les matériels et les produits utilisés pour préparer l'extrait des ecorces grenad grenad

Matériels	Produits
<ul style="list-style-type: none">-Balance analytique ;- Fioles jaugées de 1L ;- Agitateur magnétique ;- Barreau magnétique ;- Montage de filtration sous vide ;- Papier filtre;- Rota vapeur.	<ul style="list-style-type: none">Poudre de ecorces grenade (cultivé) ;Poudre de feuilles de basilic- Méthanol

On pèse 50 g de la Poudre de ecorces grenade et feuilles de basilic à l'aide d'une balance analytique, puis on l'introduit dans une fiole jaugée de 1L. Par la suite on ajoute 400 ml du solvant méthanol, Mise du mélange obtenu sous agitation magnétique pendant 4 heures(**figure III.13**)

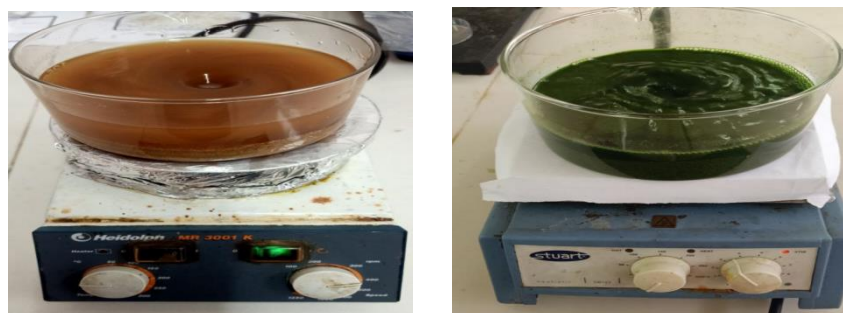


Figure III.13: Agitation de l'extrait de ecorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite

Chapiter III: partie expérimental

Après l'agitation on laisse le mélange **macérer** pendant 24 h pour obtenir un mélange Homogène de la même concentration dans tous les points du mélange et avoir l'extrait D'inhibiteur.

La filtration s'effectue à l'aide d'un papier filtre.



Figure .III.14: Filtration de mélange de ecorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite

On verse le filtra obtenu dans le ballon de l'appareil de **Rotavap** pour éliminer le méthanol et l'eau (l'eau est éliminée partiellement).



Figure III.15 : La filtrat dans le rotavap de ecorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite



Figure .III.16: La filtrat dans le rotavap de ecorces de grenade à gauche et feuilles de basilic sur la droite

III.5 Montage expérimental

III.5.1 Cellule électrochimique

Notre cellule électrochimique est basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:(**Figure III.17**).

- ✧ Électrode de travail : composée des échantillons cités précédemment (échantillons de Fer blanc)
- ✧ Électrode de référence ER : L'électrode de référence que nous avons utilisée est une électrode d'argent saturé (Ag/AgCl), par rapport à laquelle on mesure à chaque instant le potentiel de notre électrode de travail.
- ✧ Électrode auxiliaire en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail

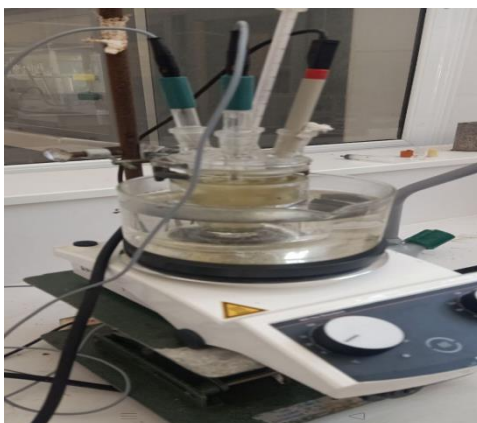


Figure .III.17. Montage expérimental à 3 électrodes

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un potentiostat-galvanostat (AUTOLAB) avec analyseur de fréquence intégré, type FRA (Frequency Response Analyser), commandé par le logiciel « Nova 2.0 » piloté par ordinateur **la figure.III.18**



Figure .III.18 : Montage électrochimique

III.6 Conditions 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 60 mV/min.
- Temps d'attend avant de polariser l'échantillon : 15 minutes.
- Domain de balayage de potentiel compris entre -850 et -300 mV (Ag/AgCl).
- Surface de l'électrode de travail : 1 cm²
- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- Le volume de la solution est 100 ml.
- Le rinçage avec l'eau distillée et à l'acétone avant chaque essai.

III.7 Conclusion

Nous venons de voir les techniques expérimentales et les différents matériaux utilisés dans ce travail de mémoire. L'inhibiteur sélectionné dans notre étude est un inhibiteur organique (l'extrait de plante ecroces de grenade).

Différentes techniques d'évaluation de l'inhibition de la corrosion ont été employées dans le but de déterminer l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur utilisé sur la corrosion du fer blanc dans la solution .

- [1]: Liening, E.L., Electrochemical Corrosion Testing Techniques. National Association of Corrosion Engineers, Process Industries Corrosion--the Theory and Practice, 1986: p. 85- 122.
- [2]: Hiba MESSAOUDI, mémoire de magister, nouvelle voie d'inhibition du cuivre par la caféine corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale, université 20 août 1955 de Skikda, 2014, P48.(2)
- [3] : A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie–Principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [4] : N. Hackerman et H. R. Schimidts, Corrosion, 5 (1949) 237.(4).
- [5]: SAADOUNE SOUHILA En vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels :application à la corrosion des aciers de construction2010.
- [6]: L. L. Shreir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, (1994).
- [8]:The NaCl (B1) Structure, <http://cst-www.nrl.navy.mil/>
- [9]: [WWW.additifs-alimentaire .net/E330 php](http://WWW.additifs-alimentaire.net/E330.php)
- [10] : « ACETIC ACID » dans la base de données Hazardous Substances Data Bank, consulté le 16 juillet 2012

Chapitre IV :

Resultats et discussion

IV.1.Introduction

Dans cette partie, nous avons utilisé l'électrode plongé dans un milieu agressif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) , dans le but de confirmer l'effet inhibiteur **A**(extrait d'écorce de grenade) ou **B** (extrait de feuille de basilic) sur la corrosion du fer blanc

L'étude a été faite par la méthode gravimétrique (la perte de masse), plusieurs paramètres ont été étudié, tel que l'effet de la concentration, la température, et le temps d'immersion.de perte de masse et des méthodes électrochimiques stationnaires (la méthode potentiodynamique) et transitoires (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .

IV.2. Comportement du fer blanc dans le milieu corrosif :

IV.2.1 Méthode de perte de masse :

La méthode de perte de poids a trouvé une large application pratique grâce à sa simplicité relative et sa disponibilité parce qu'elle utilise un paramètre direct pour l'évaluation quantitative de la corrosion, c'est-à-dire la perte de masse du métal [1].

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosive de (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) sans et avec addition d'inhibiteur d'extrait **A** ou **B** à différentes concentrations

IV.2.2. Etude de la corrosion par perte de masse

IV.2.2.1.Avec inhibiteur

Dans cette partie, la perte de masse par corrosion du fer blanc est mesurée en présence de l'inhibiteur **A** (extrait d'écorce de grenade) ou **B** (extrait de feuille de basilic) ajouté dans la solution corrosive aux concentrations comprises entre 200 à 800 ppm et aux valeurs des paramètres déterminés précédemment : temps d'immersion et température de 25° C.

IV.2.2.1.1. Influence de la concentration d'inhibiteur

Tableau IV.1: Valeurs de la perte de masse du fer blanc dans la solution acide en fonction de la concentration d'inhibiteur B .Basilic-Ocimum basilicum L. après immersion à température 25 °C

Inhibiteur (0ppm)						
Temps min	30	60	90	120	150	2280
Δm	0.2	1.5	0.3	0.1	0.2	1.1
Inhibiteur (400 ppm)						
Temps	30	60	90	120	150	2280
Δm	0.1	0.2	0.2	-0.1	0.2	0.9
Inhibiteur (600 ppm)						
Temps	30	60	90	120	150	2280
Δm	0.1	0.7	0.8	0.8	0.8	1.2
Inhibiteur (800 ppm)						
Temps	30	60	90	120	150	2280
Δm	0	0.1	0.2	0	0.1	1.6

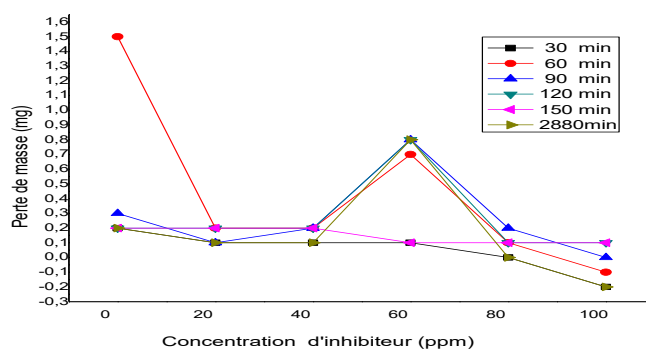


Figure IV. 1 : Influence de la concentration d'inhibiteur - Basilic-Ocimum basilicum L- sur la perte de masse du fer blanc dans la solution A (après immersion à 25 °C)

D'après la figure IV. 1 nous pouvons noter qu'en absence de l'inhibiteur - Basilic-Ocimum basilicum L-, la perte de masse par corrosion présente la valeur la plus élevée (1,5 mg) alors que dans un milieu contenant l'inhibiteur - Basilic-Ocimum basilicum L- elle diminue et se stabilise pour les concentrations C_{inh} de 600,800,1000 ppm à 150 min.

L'analyse des résultats obtenus et présentés dans le tableau IV.2 et la figure IV.2 précédentes nous permet de constater que la perte de masse du fer blanc dans la solution A en présence d'inhibiteur - Basilic-Ocimum basilicum L-, diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} . Ce comportement peut être attribué à la présence de l'inhibiteur dissout dans la solution corrosive qui s'adsorbe à l'interface étain/solution corrosive et forme une couche qui protège la surface de l'étain et réduit ainsi sa corrosion.

IV. 2.2.1.2. Influence de la température:

IV.2.2.1.2.1 Influence de la température sur la perte de masse

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau (IV.2.).

Tableau IV.2. : Influence de la température sur la perte de masse en milieu A, sans inhibiteur et avec inhibiteur.

T (c°)	Δm (mg) Sans inhibiteur	Δm (mg) Avec inhibiteur
25	0.1	-0.1
35	0.5	0.3
45	0.7	0.4
55	0.2	0.1

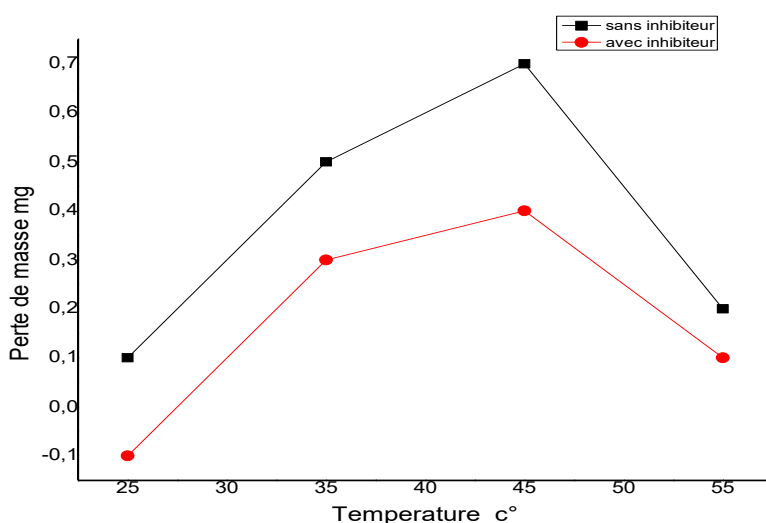


Figure IV. 2. Effet de la température sur la perte de masse en milieu A, sans inhibiteur et avec inhibiteur.

L'analyse des résultats dans le tableaux (IV.2) montre clairement que la perte de masse du fer blanc dans la solution A; augment avec l'augmentation du température .

Cette augmentation par des effets de la température.

A partir des résultats obtenus nous remarquons que :

- ✓ Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction.
- ✓ Une augmentation de la perte de masse de 25 - 45 °C puis diminue après 45 °C conduit à la formation d'un film protecteur qui entraîne une diminution de la perte de masse
- ✓ Avec l'inhibiteur présent, la perte de masse est plus faible que sans l'inhibiteur, ce qui est probablement dû à l'adsorption de ces composés sur la surface métallique.

IV.2.2.1 .2.2. Influence de la température sur le calcul de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion du fer blanc est déterminée par gravimétrie après différentes température dans solution A :

Résultats et discussion

$$V = \Delta m / S \times t \cdot 100 \quad \text{Tel que}$$

V : vitesse de corrosion.

Δm : La perte de masse en mg.

S : La surface en cm .

t : Le temps en heure

Tableau IV.3. Influence de la température sur le calcul de la vitesse de corrosion.

Température (°C)	V sans inhibiteur (mg/cm ² ·h)	V avec inhibiteur (mg/cm ² ·h)
25.0	0.05	-0.05
35.0	0.25	0.15
45.0	0.35	0.20
55.0	0.10	0.05

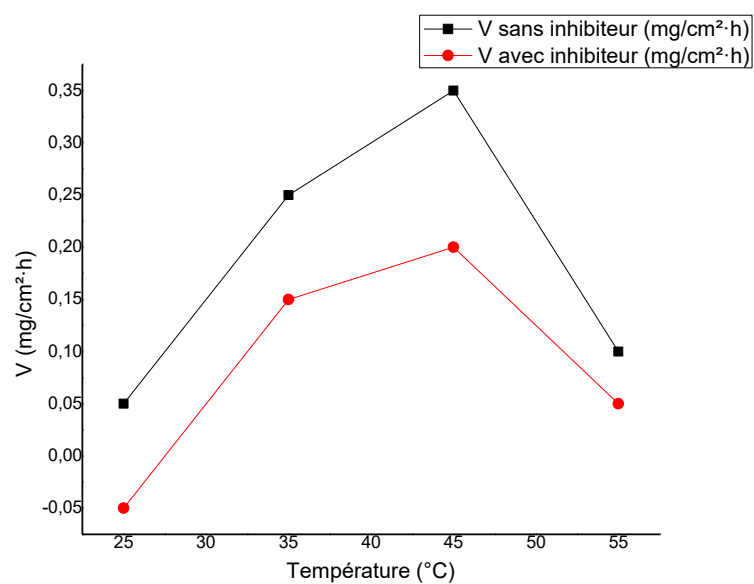


Figure IV.3. Influence de la température sur le calcul de la vitesse de corrosion

L'augmentation de la vitesse de corrosion du fer blanc en fonction de la température peut confirmer la dissolution métallique croissante avec l'augmentation

de la température de 25 - 45 °C puis diminue après cette température. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal diminue la dissolution du ce dernier.

Avec l'inhibiteur présent, le taux de corrosion est plus faible que sans l'inhibiteur, ce qui est probablement dû à l'adsorption de ces composés sur la surface métallique

IV.2. 2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique, après 20 min d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte, le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre, Les courbes de polarisation en absence et en présence d'inhibiteurs (extrait A - extrait B), à des différentes concentrations, en milieu agressif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) à 25 °C.

Les figures IV.4 et IV.5 représentent les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur A et B respectivement.

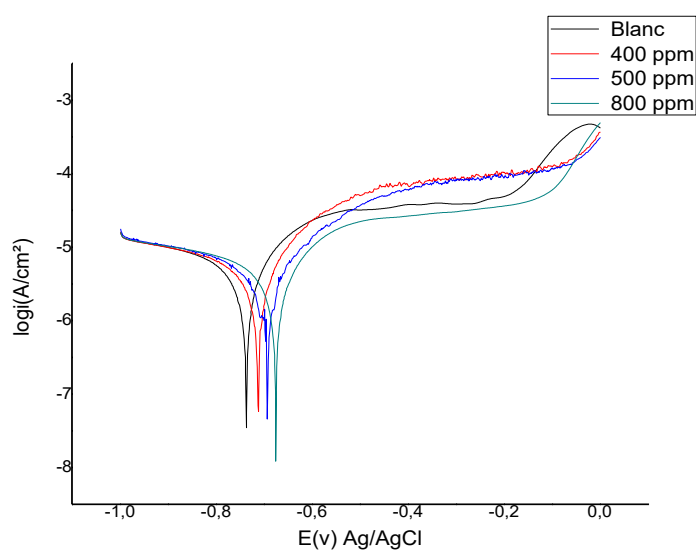


Figure IV.4. Courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur A.

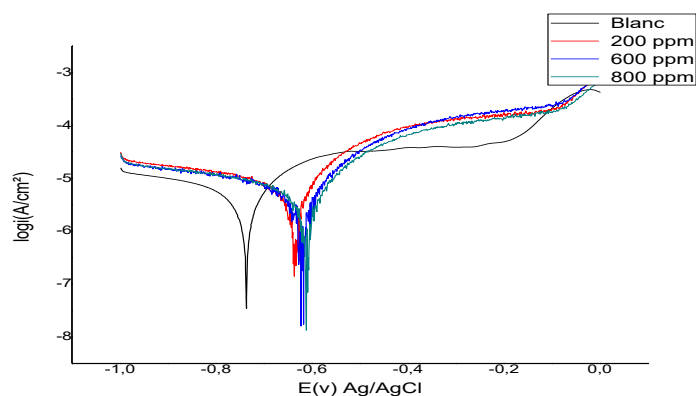


Figure IV.5. Courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence des différentes concentrations de l’inhibiteur B.

Les paramètres électrochimiques extraits à partir les courbes (figures IV.4 et IV.5) sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau. IV.4 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence de l’inhibiteur A .

Concentration (ppm)	E(i=0)V Ag/AgCl	R _p (Ω.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	Efficacité %
Blanc	- 0.73793	12761	5.1884	0.060289
400	-0.71322	11922	3.6103	0.041951	30.41
500	-0.69439	13952	3.1427	0.036518	39.42
800	-0.67671	14363	2.941	0.034174	43.31
1200	-0.66926	13539	2.5399	0.029513	0.51047
1600	-0.66761	14975	2.3359	0.027143	0.5497

Résultats et discussion

Tableau. IV.5 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) en absence et en présence de l'inhibiteur B

Concentration (ppm)	E(i=0)V Ag/AgCl	R _p (Ω .cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	Efficacité %
Blanc	- 0.73793	12761	5.1884	0.060289
200	-0.63851	8082.5	4.7889	0.055647	7.70
600	-0.62421	9913.8	4.661	0.054161	10.16
800	-0.61352	10740	4.1713	0.04847	19.60
1200	-0.61552	13106	3.3557	0.038993	35.32
1600	-0.3056	48115	1.3056	0.01517	74.83

L'analyse des résultats présentés dans le tableau IV.4, IV.5 montre que l'efficacité inhibitrice qui en découle augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre 14363Ω .cm² à 800 ppm en présence de l'inhibiteur A. En présence de l'inhibiteur B atteindre 10740 Ω .cm², ce qui explique la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal.

Les vitesses de corrosion les plus faibles ont été enregistrées pour une concentration de 800 ppm en présence de l'inhibiteur A (0.034174mm/an) et en présence de l'inhibiteur B (0.04847mm/an).

Résultats et discussion

Un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques a été enregistré en présence de l'inhibiteur A ou B. Ces résultats confirment la nature anodique des inhibiteurs testés.

Ces résultats montrent que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration de l'inhibiteur A ou B d'une manière proportionnelle, cela est justifié par la formation d'un film protecteur.

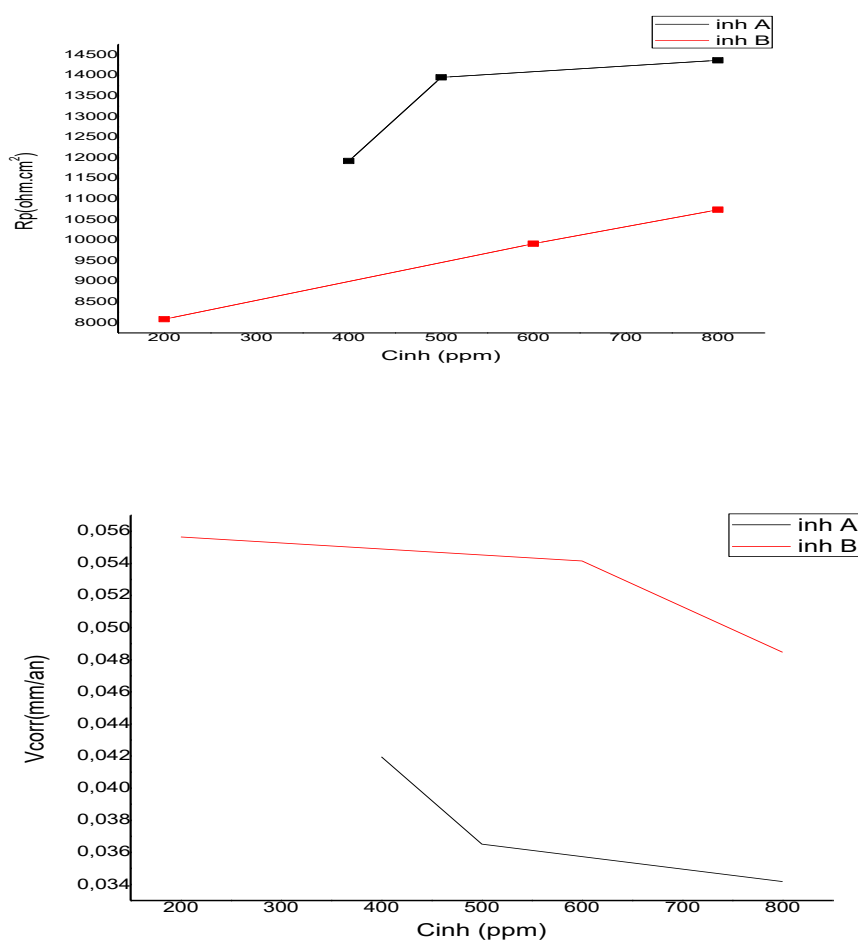


Figure. IV.6: Evolution de la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion du fer blanc en fonction de concentration de l'inhibiteur A ou B dans une solution acide

IV.2. 3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) est aujourd'hui très largement utilisée dans l'étude de la corrosion des métaux et plus particulièrement, dans l'étude des propriétés électrochimiques comme la résistance de polarisation R_{tc} et la densité de courant de corrosion I_{corr} ,...

Les mesures d'impédance ont été effectuées après 10 minutes d'immersion en milieu en milieu agressif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) .

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV avec des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

Les figures IV.7 et IV.8 présentent les diagrammes de Nyquist de l'interface metal /solution sans et en présence de l'inhibiteur de corrosion A ou B.

L'électrode du travail étant immerger dans une solution de l'inhibiteur A ou B à différentes concentrations en milieu agressif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) .

Les diagrammes de Nyquiste obtenus sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au-dessous de l'axe de réels.

A partir des figures IV.7 et IV.8, nous observons que le diamètre de la boucle capacitive

qui représente la résistance de transfert de charge (R_t), est plus important avec l'augmentation

de la concentration de l'inhibiteur de corrosion ce qui indique la formation d'un film protecteur sur la surface du fer blanc. Le film ainsi formé protège efficacement le fer blanc grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.

La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur A ou B et la valeur de R_{tc} , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale et atteint son maximum à 800 ppm pour l'inhibiteur de corrosion A ou B.

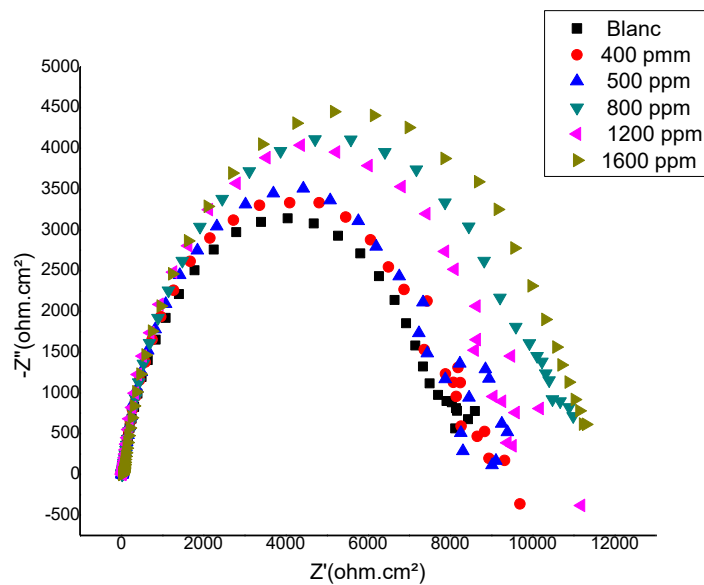


Figure IV.7 : Spectres d'impédance du fer blanc en milieu du mélange (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) sans et avec addition d'extrait A à différentes concentrations à T = 25°C.

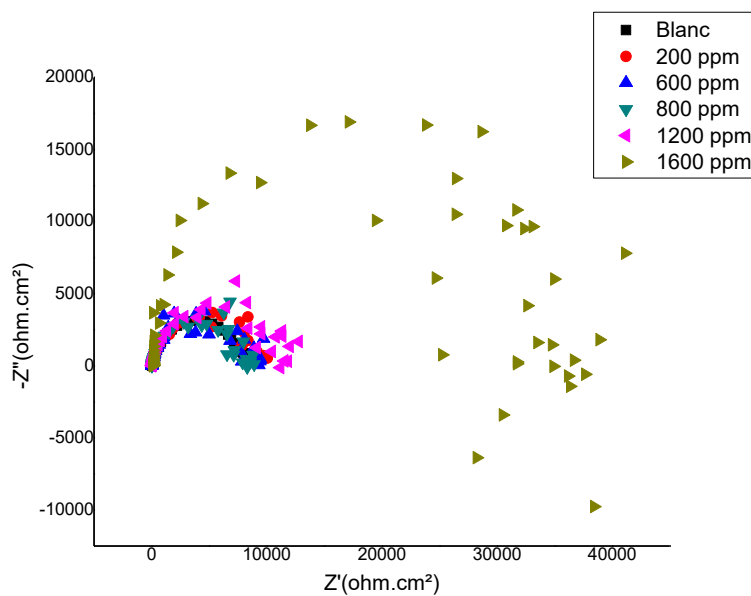


Figure IV.8 : Spectres d'impédance du fer blanc en milieu du mélange (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) sans et avec addition d'extrait B à différentes concentrations à T = 25°C.

IV.2. 2. 1. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

La représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de l'impédance électrochimique est tracée par le logiciel ZView. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits électriques équivalents et inversement, générer des données d'impédance à partir de simulation de circuits électriques équivalents. Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent de la figure IV.9.

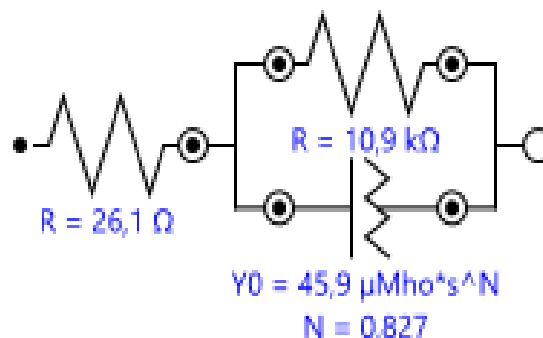


Figure IV.9 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte en présence d'extrait A à 800 ppm

Ce dernier simulé est constitué d'une résistance d'électrolyte (R_s) en série avec un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_{ct}). Le CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, ce qui correspond à une homogénéité parfaite de surface.

Les paramètres d'impédance obtenus en ajustant les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique par le circuit équivalent (Figure III.15), contenant la résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'élément à phase constante.

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution en fonction de la concentration en inhibiteur A.

Concentration (ppm)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	$CPE_{dc}(\mu f/cm^2)$	EI%
Blanc	24.443	8311.1	51.995	
400	26.965	8742,4	42.106	5.19
500	26,383	8876,1	39 .047	6.70
800	26,053	10897	45.939	31.11
1200	28,132	10011	50.67	32.12
1600	27,704	11750	64.215	41.37

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution en fonction de la concentration en inhibiteur B.

Concentration (ppm)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	$CPE_{dc}(\mu f/cm^2)$	EI%
Blanc	24.443	8311.1	51.995	
200	22,156	9451,9	61.223	13.726
600	24,361	8768,8	49.63	5.507
800	25,868	8162	45.228	17.93
1200	41,629	11687	52.602	40.61
1600	100,66	22485	1.006	72.02

Les valeurs des paramètres électrochimiques présentés dans le tableau V.3 montrent des valeurs de résistance de polarisation allant 8311.1 $\Omega.cm^2$ pour l'essai

sans inhibiteur et une valeur de $10897 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en présence de 800 ppm de l'inhibiteur A, et de $8162 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 800 ppm en présence d'inhibiteur B.

D'une manière générale, plus la concentration d'inhibiteur (A ou B) augmente, plus la résistance de polarisation augmente.

II.3. Influence de la température

a) Les courbes de polarisations

Sur la figure IV.10, nous avons porté les courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) à différentes températures.

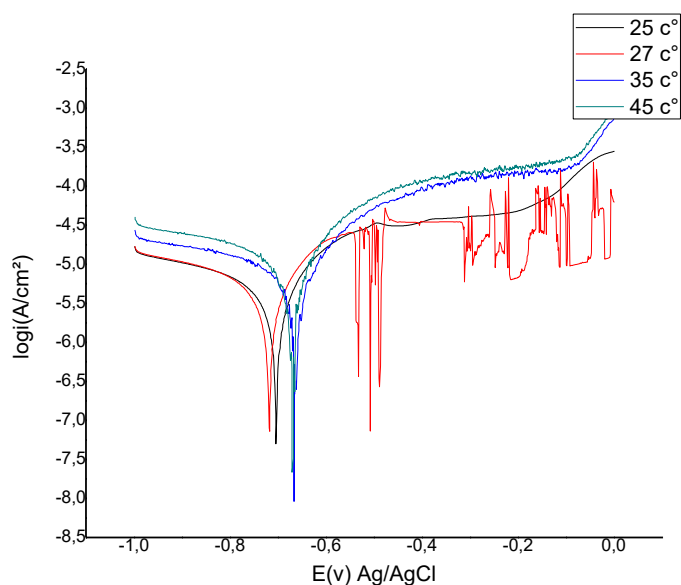


Figure IV.10: Courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) à différentes températures.

Les paramètres électrochimiques déduits des tracés des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau IV.8. Résultat des courbes de polarisation du fer blanc dans la solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) à différentes températures.

T(c °)	E(i=0)V Ag/AgCl	R _p (Ω .cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/an)	/ba/ v/dec	/bc/ v/dec
25	- 0.7049	13297	5.1584	0.05994	0.21139	0.6246
27	-0.71966	12308	5.2332	0.060809	0.20147	0.56208
35	-0.66789	8191	6.7229	0.07812	0.17414	0.4664
45	-0.67113	5796.9	9.0015	0.1046	0.16868	0.41759

Un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives est remarqué en parallèle avec L'augmentation de la température qui apparemment détériore la surface métallique à des températures élevées, cela peut aussi être observé avec les densités de courant dont les valeurs augmentent avec l'augmentation de la température, D'après les valeurs de la résistance de polarisation et leurs diminutions à plus haute températures que l'ambiante, cela confirme l'attaque du métal.

D'après les résultats du tableau **IV-8**, nous remarquons que les valeurs de la densité de courant de corrosion augmentent avec l'augmentation de la température dans le domaine 25- 45 °C,

b) Impédance électrochimique

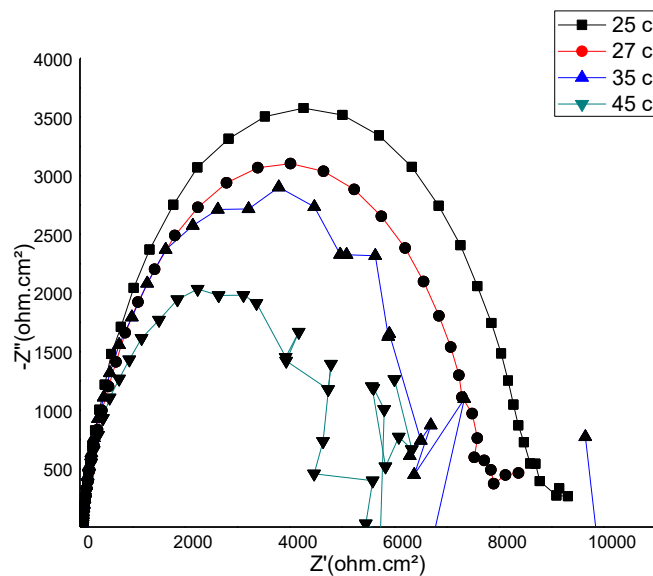


Figure IV.11: Courbes d'impédance électrochimique obtenues à différentes températures dans une solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%)

Les diagrammes SIE obtenus pour les 4 température étudiées dans une solution (NaCl 2%, Acide citrique 0.5% , Acide Acétique 1%) ont montré une boucle capacitive avec la présence des produit de corrosion (les oxydes). On remarque que la boucle capacitive du substrat à 25°C est plus grande comparée à celle à 45°C, Cela est confirmé par les valeur de résistance de transfère de charge représenté dans le **tableau III.3**, qui s'explique par soit à la présence de fissuration au sein du film de produits de corrosion.

présent à l'interface métallique, et donc la diffusion des ions chlorure par le processus de corrosion localisées dite par piqure. D'après les diagrammes de Nyquist représentés dans la figure III.4, ont déduits les paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau IV.9 :

Tableau IV.9 : Résultat des courbes d'impédance

T(c°)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	$CPE_{dc}(\mu f/cm^2)$
25	27,25	9027,4	41.043
27	26,478	8068,4	51.653
35	24,962	7376,8	43.696
45	21.046	5570.9	52.936

On remarque toujours une boucle capacitive dans les 4 températures étudiées, avec la diminution de la taille de cette dernière avec l'augmentation de la température, traduisant ainsi une dissolution du métal et donc la corrosion. Les valeurs déduites des diagrammes de Nyquist confirment cela avec des valeurs de la résistance de transfert de charge qui diminue à 45°C.

IV.4. Analyse de la surface

I.1. IV.4.1. Observations au microscope optique métallographique

Les micrographies obtenues après immersion des échantillons dans les solutions acides sans et avec la présence des deux inhibiteurs à une concentration égale à 800ppm sont représentées sur la figure IV.12.

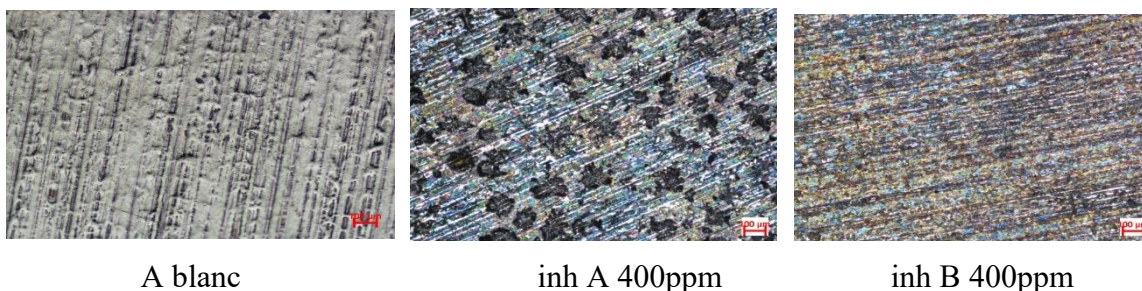


Figure IV.12 : Microscope optique, avant et après traitement d'image, traduisant l'effet des deux inhibiteurs sur l'état de surface de du fer blanc en milieu corrosif pour une concentration optimale .

Les micrographies obtenues après observation au microscope optique métallographique indiquent la présence toujours d'un dépôt adsorbé à la surface de l'alliage pour les deux molécules inhibitrices testées. Cependant, le traitement a mis en évidence une certaine différence entre l'homogénéité et la discontinuité des couches formées ce qui a été traduit par une différence dans le comportement à la corrosion de l'alliage en présence de chacune de ses deux molécules. En effet, il est bien évident que plus ces dépôts sont compacts et uniformes, plus l'effet protecteur est important.

- [1] S. Umoren, U. Eduok, M. Solomon, A. Udoh, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian journal of chemistry* 9 (2016) S209-S224

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude de l'application des inhibiteurs verts pour protéger le fer blanc lorsqu'ils sont en contact en milieu agressif (NaCl 2%, Acide citrique 0.5%, Acide Acétique 1%).

différents techniques expérimentales ont été employé pour l'étude de l'inhibition de la corrosion du fer blanc dans la solution acide par l'addition de différentes concentrations de l'inhibiteur A (extrait d'écorce de grenade) ou B (extrait de feuille de basilic).

L'étude par gravimétrie a conduit aux résultats suivants :

- ✧ Avec l'inhibiteur présent, la perte de masse est plus faible que sans l'inhibiteur, ce qui est probablement dû à l'adsorption de ces composés sur la surface métallique.

L'étude électrochimiques a permet de tirer les conclusions suivantes :

- ✧ L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur A ou B conduit à une réduction des densités des courants. Ceci indique que l'extrait A ou B inhibe la corrosion du fer blanc dans le milieu acide en raison de l'adsorption de ses groupes sur la surface du métal.
- ✧ L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur A ou B (800ppm).
- ✧ Les résultats de la polarisation potentiodynamique suggèrent que l'inhibiteur A ou B comporte comme un inhibiteur de type anodique.
- ✧ On constate que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur a conduit à l'augmentation de la résistance de polarisation de la double couche
- ✧ La présence l'inhibiteur A ou B augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge et réduit les valeurs de la capacité de la double couche.
- ✧ La diminution des valeurs de C_{dl} par rapport au blanc et dû à l'adsorption des molécules inhibitrices qui forment un film adhérent sur la surface métallique.
- ✧ Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec ceux obtenus par polarisation potentiodynamique et des mesures de perte de poids

Conclusion générale

Pour l'influence de la température :

- ✧ les valeurs de la densité de courant de corrosion augmentent avec l'augmentation de la température dans le domaine 25- 45 °C,
- ✧ Plus que le diamètre de la boucle diminue plus que la dégradation du matériau suite à la corrosion est grande (corrosion par piqure)

Nous proposons quelques perspectives pour compléter ce travail :

- ✧ L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par le MEB.
- ✧ L'utilisation des ressources de la chimie informatique pour établir des corrélations Structure moléculaire-Activité inhibitrice des composés majoritaires des extraits (Extrait d'écorce de grenade ou extrait de feuille de basilic) .