

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Hygiène et sécurité industrielle

Spécialité : Hygiène et sécurité industrielle

PROTECTION DES EQUIPEMENTS INDUSTRIELS CONTRE LA CORROSION .Cas CP2K Skikda

Soutenu le 02/07/2023

Réalisé par : - DERDOUR Issam eddine

- LECHEHEB Chems eddine

- SAADI Sohaib

Encadré par :

Dr .KHELFAOUI Malika

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciement

Nous adressons nos grands remerciements A **Dr KHELFAOUI MALIKA** qui nous a apporté un grand soutien En nous guidant et en nous fournissant des conseils Et des orientations dans la réalisation de nos recherches. Et à tous sa famille et à tous les professeurs et collègues dans le domaine de l'hygiène et sécurité industrielle et à tous les collègues et la famille administrative du département génie procédé.

Dédicace

Nous sommes heureux de dédie ce modeste de travail.

A nos chers pères qui s'est sacrifié toujours pour
nous, que dieu lui protège.

A nos très chères mères les sources de tendresse.

A tous nos frères et sœurs

A tous nos familles

A nos très chères amies

et toutes mes amies.

MERCI

Résumé

La corrosion est une dégradation automatique du métal en raison de son interaction avec le milieu environnant et, est un procédé continu ne peut pas être éliminé facilement, Dans ce travail, nous avons proposé un moyen naturel de réduire la corrosion d'acier C1020 dans un milieu acide de HCl à 1M par l'utilisation d'un inhibiteur vert de la plante *Cistus monspeliensis*. L'étude a été réalisée par des méthodes électrochimiques en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenus montrent une bonne efficacité inhibitrice de la plante *Cistus monspeliensis*.

Mots clés : corrosion, inhibiteur de corrosion, polarisation, plante.

Abstract

Corrosion is an automatic degradation of metal due to its interaction with the surrounding medium and, is a continuous process cannot be eliminated easily, In this work, we have proposed a natural way to reduce corrosion of C1020 steel in a acid medium of HCl at 1M by the use of a green inhibitor of the *Cistus monspeliensis* plant. The study was carried out by electrochemical methods in particular electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results obtained show good inhibitory efficacy of the *Cistus monspeliensis* plant.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, polarization, plant

المخلص

التآكل هو تدهور تلقائي للمعدن بسبب تفاعله مع البيئة المحيطة وهو عملية مستمرة لا يمكن القضاء عليها بسهولة. في هذا العمل، اقترحنا طريقة طبيعية لتقليل تآكل فولاذ س 1020. في وسط حمضي من حمض الهيدروكلوريك عند 1 مولاري، اقترحنا مانع طبيعية لتقليل تآكل فولاذ باستخدام مثبت أخضر من نبات القُرَيْضَة. أجريت الدراسة بالطرق الكهروكيميائية وخاصة التحليل الطيفي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها فعالية مثبطة جيدة للمستخلص **الكلمات المفتاحية:** التآكل، مانع التآكل، الاستقطاب، النبات

Liste des figures

Figure.I.1 : Corrosion généralisée d'une surface métallique 4

Figure.I.2 : La corrosion par piqûres petites cavités à la surface d'un métal..... 4

Figure.I.3 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint..... 5

Figure.I.4 : Corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable en présence de quelques ppm de chlorures..... 6

Figure.I.5 : Corrosion sous contrainte en présence d'une pression partielle de sulfure d'hydrogène (H₂S) élevée 6

Figure.I.6 : Fragilisation par hydrogène d'un cupro-béryllium 7

Figure.I.7 : Corrosion feuilletante d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau..... 7

Figure.I.8 : Une pompe immergée composée d'acier standard et d'inox 8

Figure.I.9 : Corrosion uniforme dans une surface métal 10

Figure.I.10 : Corrosion galvanique..... 10

Figure.I.11 : Corrosion par piqures 11

Figure.I.12 : La aération différentielle du métal 11

Figure.I.13 : Corrosion dans la structure cristalline 12

Figure .I.14 : Détermination des paramètres électrochimiques a partir des droit detafel 14

Figure.I.15 : Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances 15

Figure.I.16 : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist..... 16

Figure.I.17 : Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif 18

Figure.I.18 : Microscope optique (OLYMPUS) 19

Figure.I.19 : Principe de la protection cathodique par courant imposé..... 20

Figure.I.20 : Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques..... 21

Figure.I.21. :protection du payp par revetements 22

Figure.II.1 : Implantation de l'unité de production de CP2K (PEHD) 29

Figure.II.2 : Organigramme du complexe CP2K..... 30

Figure.II.3 : Vue de polymed..... 31

Figure.II.4 : Pehd faible densité	36
Figure.II.5 : Pehd haute densité	36
Figure.III.1 : Les étapes du préparation d'Extrait des feuilles de la <i>Cistus monspeliensis</i>	39
Figure.III.2 : Extrait des feuilles de la <i>Cistus monspeliensis</i>	39
Figure.III.3 : Préparation de l'électrode de travail.....	40
Figure.III.4 : <i>Cistus monspeliensis</i>	42
Figure.III.5 : <i>Cistus monspeliensis</i> Feuille.....	43
Figure.III.6 : <i>Cistus monspeliensis</i> Fruits	43
Figure.III.7 : <i>Cistus monspeliensis</i> Tige	44
Figure.III.8 : Fleurs de <i>Cistus monspeliensis</i>	44
Figure.III.9 : Potentiostat piloté par ordinateur	46
Figure.III.10 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	47
Figure.III.11 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist	49
Figure.IV.1 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C1020 dans HCL 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de <i>cistus monspeliensis</i>	51
Figure.IV.2 : Courbes de l'impédance de l'acier, dans HCl contenant différentes concentrations de l'extrait.....	54
Figure.IV.3 : Equivalant circuit	55

Liste des tableaux

Tableau.I.1 : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux 9

Tableau. III.1: Composition chimique de l'acier..... 41

Tableau.III. 2 : Classification de Cistus monspeliensis45

Tableau.IV.1 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'acier C1020 dans HCl à diverses concentrations de l'extrait 52

Tableau.IV. 2 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier C1020 dans HCl contenant différentes concentrations d'inhibiteur56

Liste des symboles

I: Intensité du courant global correspondant à la surtension ΔE .

I_{ox}: Intensité du courant d'oxydation.

I_{red}: Intensité du courant de réduction.

I₀: Courant d'échange correspondant à l'équilibre.

β : Coefficient de transfert.

R: Constante des gaz parfaits

T: Température absolue.

F: Faraday.

n: Nombre d'électrons mis en jeu.

ΔE : La différence entre le potentiel de l'équilibre (E_{eq}) et le potentiel de l'électrode (E)

Δm : La perte de masse en g ($\Delta m = m_0 - m_1$)

m_0 (g): La masse de l'échantillon avant l'essai

m_1 (g): La masse de l'échantillon après l'essai

S: La surface exposée en cm^2 .

t: Le temps d'exposition dans la solution en heure

R_e : Résistance de l'électrolyte.

Z_f : Impédance faradique provenant du processus électrochimique de transfert d'électrons à travers l'interface.

C_{dl} : Capacité de double couche

E_{corr} : Potentiel de corrosion

B_c : Pentes cathodiques

B_a : Pentes anodiques

I_{corr} : Densité de courante corrosion

Θ : Surfaces de couverture

$E\%$: Efficacité de l'inhibition

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

CPE: L'élément a phase constante

R_s : Résistance d'électrolyte

R_{ct} : Transfert de charge

Z: L'impédance

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des figure

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralité sur la corrosion

I.1. Définition de la corrosion	3
I.2. Les types de la corrosion.....	3
I.2.1. Corrosion généralisée (uniforme)	3
I.2.2. Corrosion localisée par piqûres dans les fluides contenant des ions chlorures.....	4
I.2.3. Corrosion caverneuse localisée dans les fluides contenant des ions chlorures	5
I.2.4. Corrosion sous contrainte dans les fluides contenant des ions chlorures.....	5
I.2.5. Corrosion sous contrainte en présence d'une pression partielle de sulfure d'hydrogène (H₂S) élevée.....	6
I.2.6. Fragilisation par l'hydrogène.....	7
I 2.7. Corrosion inter cristalline.....	7
I.2.8. Corrosion galvanique en présence d'un électrolyte	8
I.3. Les facteurs de la corrosion	9
I.4. Les formes de corrosion	10
I.4.1. Uniforme.....	10
I.4.2. Galvanique (ou bimétallisme).....	10
I.4.3. Localisée.....	11
I.4.3.1. Par piqûres	11
I.4.3.2. Par aération différentielle.....	11
I.4.3.3. Inter granulaire	12
I.5. Méthode d'évaluation de la corrosion.....	12
I.5.1. Courbes de polarisation	12
I.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	14

Chapitre II : Description du complexe CP2K

II. Introduction	29
II.1. Représentations du CP2K	29
II.1.1. Situation géographique de CP2K	29
II.1.2. Organisation de CP2K	30
II.1.2.1. Département Production	30
II.1.2.2. Département Technique	31
II.1.2.3. Département Maintenance	32
II.1.2.4. Département Sécurité	32
II.1.3. Composition de l'unité	33
II.1.3.1. Zone humide.....	34
II.1.3.2. Zone sèche.....	34
II.1.3.3. Zone offre sites (Utilités)	35
II.2. LE PEHD	36
II.3. Utilisation de PEHD	36
II.4. Description du Procédé de fabrication de PEHD (Procédé PHILLIPS)	37

Chapitre III: Matériels et méthodes

III. Introduction	38
III.1. Préparations des échantillons.....	38
III.1.1. Matériels et les produits utilisés	38
III.2. Mode opératoire.....	38
III.2.1 Extraction des plantes.....	39
III.2.2. Préparation le milieu corrosif.....	39
III.2.2. Solutions inhibitrices	39
III.3. Elaboration de l'électrode de travail.....	40
III.4. Les compositions d'électrode.....	41
III.5. Inhibiteur testé.....	41

III. 5.1. Historique de la <i>Cistus monspeliensis</i>	41
III. 5.2. Définition de <i>Cistus monspeliensis</i>	41
III.5.3. Description de la plante.....	41
III. 5.4. Caractéristique	42
III. 5.5. Utilisation	42
III. 5.6. Les composants de <i>Cistus monspeliensis</i>	43
III. 5.6.1 Feuille.....	43
III. 5.6.2 Fruits.....	43
III. 5.6.3 Tige.....	43
III.5.6.4 Fleurs... ..	44
III.5.7. Classification de <i>Cistus monspeliensis</i>	45
III.6. Méthode électrochimique	45
III. 6.1. Dispositif	45
III. 6.2 Protocole des mesures électrochimiques	46
III.6.2.1 Les courbes de polarisation	46
III. 6.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	48
III.6.2.3. Diagrammes de Nyquist	48
III.7. Conclusion.....	49
 Chapitre IV : Résultats et discussions	
II .Introduction	50
II.1. Les résultats de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone C1020	50
II.1.1. Etude électrochimiques.....	50
II.1.2. Courbes de polarisation	51
II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	54
II.3. Conclusion	57
Conclusion générale.....	58
Références bibliographe	

La corrosion est un processus naturel de détérioration des matériaux métalliques causé par des réactions chimiques avec l'environnement. Elle se produit lorsque des métaux ou des alliages métalliques entrent en contact avec des agents oxydants tels que l'oxygène, l'humidité, les acides ou les sels. La corrosion est un mécanisme qui affecte l'équipement de sorte qu'il l'affecte de différentes manières, ce qui entraîne des dommages et une détérioration de sa structure externe et interne. [1].

Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. En effet, on estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations [2]

Il existe de nombreuses mesures préventives parfois concurrentielles pour assurer leur protection telles que les revêtements, la protection électrochimique (cathodique ou anodique) et/ou les inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. [3]

Dans cette étude, nous avons déterminé l'efficacité inhibitrice des feuilles de la plante *Cistus monspeliensis* sur l'acier C1020 dans un milieu corrosif de HCl à concentration 1M, utilisant les techniques électrochimiques.

Notre travail est subdivisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la corrosion et les inhibiteurs verts ;
- Le deuxième est réservé à la description du complexe CP2K sa localisation géographique et les sections qu'il contient, en précisant le rôle de chaque section.

- Le troisième chapitre représente les différentes techniques et produits chimiques utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux appliqués pour l'extraction des inhibiteurs ;
- Le dernier chapitre est réservé aux résultats des tests électrochimiques et leurs discussions ;

Ce travail se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralité sur La corrosion

I. Introduction

La corrosion est un processus électrochimique qui détériore le métal en réagissant avec l'environnement. Le processus de corrosion détériore le fer à l'intérieur de l'acier, entraînant la perte de ses principales caractéristiques telles que la dureté ou la résistance. L'oxyde ferrique ou la rouille consomme le métal. [4]

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ en majorité). Il faut en exclure les effets purement mécaniques (cela ne concerne pas, par exemple, la rupture sous l'effet de chocs), mais la corrosion peut se combiner avec les effets mécaniques et donner de la corrosion sous contrainte et de la fatigue-corrosion ; de même, elle intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes sont à la fois physicochimiques et mécaniques.

Les exemples les plus connus sont l'oxydation des métaux à l'air ou dans l'eau : rouille du fer et de l'acier, formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion touche plus largement toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). [4]

I.2. Les types de la corrosion

I.2.1. Corrosion généralisée (uniforme)

Ce type de corrosion, qui est le plus connu, est également le plus facile à repérer et à prévoir. Il est peu courant – mais pas impossible – que la corrosion généralisée entraîne des défaillances catastrophiques. Pour cette raison, la corrosion généralisée est souvent davantage perçue comme une pollution visuelle que comme un problème grave. La corrosion généralisée attaque une surface métallique d'une manière relativement uniforme. La diminution progressive de l'épaisseur de paroi d'un composant doit être prise en compte dans le calcul des pressions nominales. [5]



Figure.I.1 : Corrosion généralisée d'une surface métallique [5]

I.2.2. Corrosion localisée par piqûres dans les fluides contenant des ions chlorures

La corrosion par piqûres engendre la formation de petites cavités à la surface d'un matériau. Ces piqûres, bien que généralement décelables en procédant à un examen visuel approfondi, peuvent devenir suffisamment profondes pour perforer la paroi d'un tube. La corrosion par piqûres s'observe le plus souvent à des températures élevées dans des milieux à forte teneur en ions chlorure. [5]



Figure.I.2 : La corrosion par piqûres petites cavités à la surface d'un métal.[5]

I.2.3. Corrosion caverneuse localisée dans les fluides contenant des ions chlorures

Dans un système fluide, des anfractuosités sont généralement présentes entre les tubes et les supports ou les colliers qui les soutiennent, entre deux tronçons de tube adjacents ou sous la boue ou les dépôts qui ont pu s'accumuler sur des surfaces. Il est pratiquement impossible de l'éviter, mais lorsque ces anfractuosités sont de petite taille, le risque de corrosion devient très important. [5]



Figure.I.3 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint. [5]

I.2.4. Corrosion sous contrainte dans les fluides contenant des ions chlorures

La corrosion sous contrainte (SCC) est dangereuse, car elle peut entraîner la destruction d'un composant à des niveaux de contraintes très inférieurs à la limite d'élasticité d'un alliage. En présence d'ions chlorure, les aciers inoxydables austénitiques sont sujets à ce type de corrosion. Les ions réagissent avec le matériau au fond d'une fissure – là où les contraintes de traction sont les plus fortes ce qui favorise l'élargissement la fissure. Une fois amorcée, la corrosion sous contrainte peut s'avérer difficile à déceler : une défaillance définitive du composant concerné peut alors survenir soudainement. [5]



Figure.I.4 : Corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable en présence de quelques ppm de chlorures. [5]

I.2.4. Corrosion sous contrainte en présence d'une pression partielle de sulfure d'hydrogène (H₂S) élevée

La corrosion sous contrainte due aux gaz sulfureux a pour effet de dégrader un métal en contact avec de l'hydrogène sulfuré (H₂S) dans une atmosphère humide. En présence d'eau, l'hydrogène sulfuré (ou sulfure d'hydrogène - H₂S) devient extrêmement corrosif. Cette situation peut conduire à une fragilisation du matériau et aboutir à une fissuration sous l'action conjuguée de contraintes de traction et de la corrosion. [5]



Figure .I.5 : Corrosion sous contrainte en présence d'une pression partielle de sulfure d'hydrogène (H₂S) élevée. [5]

I.2.5. Fragilisation par l'hydrogène

Les atomes d'hydrogène ont la capacité de diffuser dans les métaux, ce qui tend à fragiliser ces derniers. Tous les matériaux sujets à cette fragilisation par l'hydrogène sont également très sensibles à la corrosion sous contrainte. [5]



Figure.I.6 : Fragilisation par hydrogène d'un cupro-béryllium.[5]

I.2.6. Corrosion inter cristalline

Pour comprendre la corrosion inter cristalline (IGC), imaginez que tous les métaux sont constitués de « grains ». À l'intérieur de chaque grain, les atomes sont disposés régulièrement de manière à former un réseau cristallin tridimensionnel. La corrosion inter cristalline attaque le matériau au niveau des limites inter granulaires (là où s'assemblent les grains qui constituent le métal). [5]



Figure.I.7 : Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau. [5]

I.2.7. Corrosion galvanique en présence d'un électrolyte

La corrosion galvanique se produit quand deux matériaux aux potentiels d'électrode différents entrent en contact l'un avec l'autre en présence d'un électrolyte. La très fine couche inerte présente sur un acier inoxydable est constituée d'un oxyde riche en chrome qui se forme automatiquement dans l'air ambiant et protège le matériau contre la corrosion. Cette couche inerte rend un matériau plus noble et moins sensible à la corrosion. La compatibilité des métaux peut être déterminée par leur potentiel anodique, c'est-à-dire la différence de potentiel de chaque métal mesurée dans l'eau de mer par rapport à une électrode normale. [5]

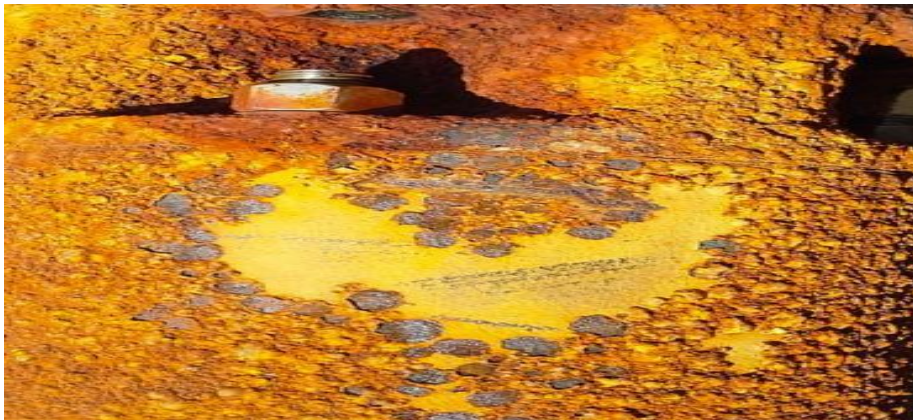


Figure.I.8 : une pompe immergée composée d'acier standard et d'inox.[5]

I.3. Les facteurs de la corrosion

La plupart des métaux purs n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique. Au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde plus ou moins protectrice. Ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal, entre autres paramètres. Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :[6]

Tableau.I.1 : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux. [6]

<p>Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque (milieu corrosif).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif. - Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz - Dissous (CO₂, NH₃ H₂S...). - Acidité du milieu, salinité, résistivité. - Température, pression. - Présence de bactéries
<p>Facteurs métallurgiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines. - Procédés d'élaboration. - Impuretés dans l'alliage, inclusions. - Traitements thermiques, mécaniques. Additions protectrices.
<p>Facteurs définissant les conditions d'emploi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface, défauts de fabrication. - Formes de pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. - Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). - Croûte d'oxydes superficiels. - Force électromotrice extérieure (électrolyse)
<p>Facteurs dépendants du temps</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement. - Tensions mécaniques internes ou externes. - Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous. - Modification des revêtements protecteurs. - Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre)

I.4. Les forme de corrosion

La corrosion peut être sèche (dans l'air) ou humide (dans l'eau).

Notre étude porte en particulier sur la corrosion humide, dont il existe plusieurs types:

I.4.1. Uniforme

C'est la forme de corrosion la plus classique. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction de sites anodiques et cathodiques. Un seul métal intervient. [7]



Figure.I.9 : corrosion uniforme dans une surface métal. [7]

I.4.2. Galvanique (ou bimétallisme)

Comme son nom l'indique, deux métaux interviennent : il faut qu'ils soient reliés électriquement (en contact, dans une solution aqueuse conductrice, etc.). Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera donc "corrodé" : il disparaît progressivement sous sa forme oxydée. [7]



Figure.I.10 : corrosion galvanique.[7]

I.4.3. Localisée

I.4.3.1. Par piqûres

Localisée ponctuellement, elle peut progresser en profondeur. Elle se manifeste essentiellement en présence d'ions chlorure. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion. [7]



Figure .I.11: corrosion par piqûres.[7]

I.4.3.2. Par aération différentielle

L'altération met en jeu un seul métal partiellement immergé dans un électrolyte. La concentration en oxygène étant supérieure au niveau de l'interface métal/air (cathode), on observe la corrosion sur la partie la plus immergée (anode). [7]

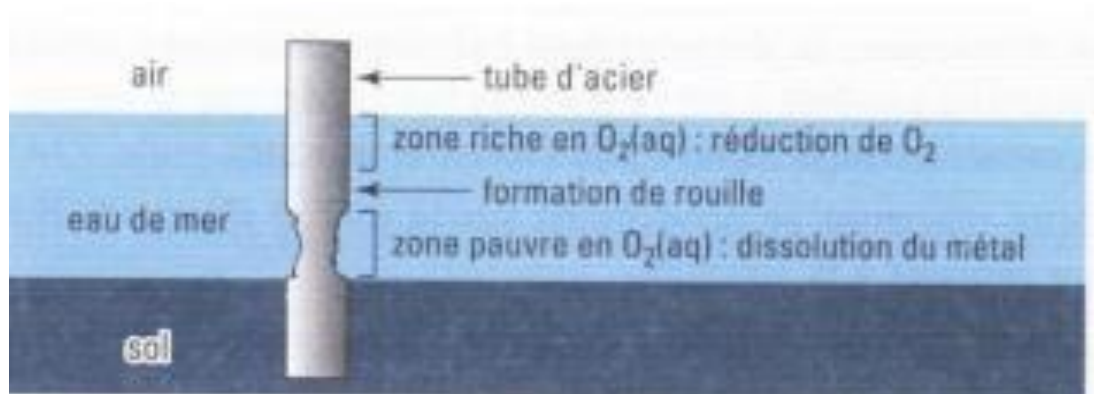


Figure .I.12 : l'aération différentielle du métal.[7]

I.4.3.3. Inter granulai

Cette corrosion est due aux hétérogénéités (présence d'impuretés, ou appauvrissement/enrichissement local de l'un des constituants) du métal au niveau des joints de grains dans la structure cristalline. [7]

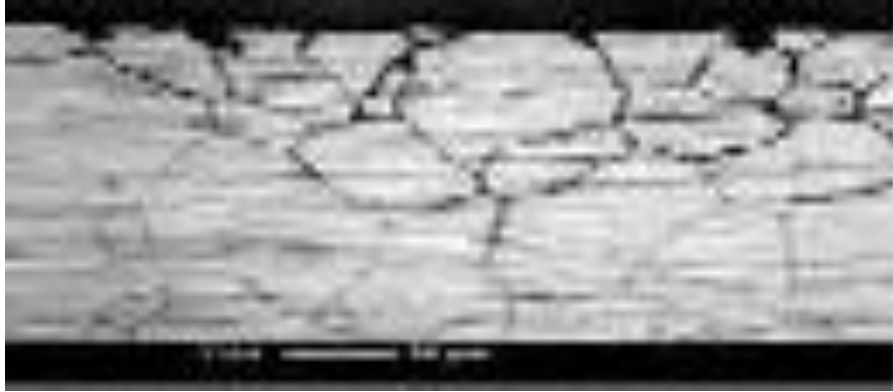


Figure I.13 : corrosion dans la structure cristalline. [7]

I.5. Methode d'évaluation de la corrosion

I.5.1. Courbes de polarisation

Pour tracer une courbe de polarisation potentiodynamique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode. Ces courbes permettent de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimique d'un métal au contact d'un électrolyte assavoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tael, la résistance de polarisation (R_p), et les courants limites de diffusion ...etc. Cette méthode donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation permet de remonter à la cinétique régissant le processus électrochimique interracial.

On distingue trois principaux types de cinétique : cinétique d'activation pure, cinétique dediffusion pure et cinétique mixte (activation-diffusion).

Cinétique d'activation pure :

Soit une réaction électrochimique : $Ox + ne^- \rightarrow red$

L'équation fondamentale de Butler-Volmer appliquée à ce système s'écrit :

$$I = I_0 \left[\exp \frac{((1-\beta)nF\Delta E)}{RT} - \exp \frac{(-\beta)nF\Delta E}{RT} \right] = I_{ox} - I_{red} \quad (I.1)$$

I: intensité du courant global correspondant à la surtension ΔE .

I_{ox} : intensité du courant d'oxydation.

I_{red} : intensité du courant de réduction.

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

β : coefficient de transfert.

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue.

F : faraday.

n : nombre d'électrons mis en jeu.

ΔE : La différence entre le potentiel de l'équilibre (E_{eq}) et le potentiel de l'électrode (E)

Lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué et appelée "surtension".

La courbe intensité-potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique

Ou anodique de l'électrode.

Si l'on prend le logarithme de l'équation, on obtient l'équation bien connue de Tafel:

$$E = b \log I + b' \log I_0$$

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité.

Quand la surtension est nulle (c'est -à-dire $\Delta E = 0$), pour $E = E_{eq}$ on a alors $I = I_0$, ainsi l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange [8]

IO .de la même façon a la détermination du courant de corrosion i_{corr}

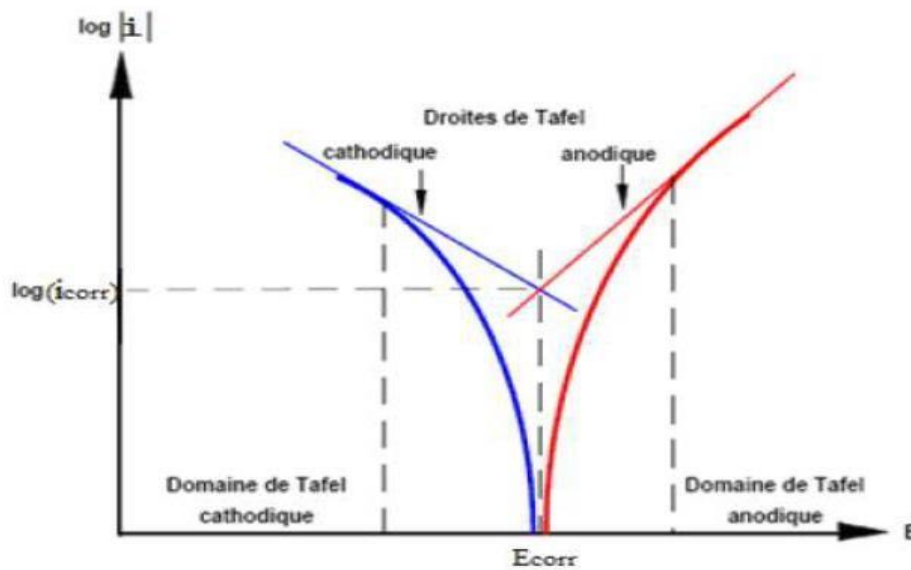


Figure.I.14 : détermination des paramètres électrochimiques à partir de droit de Tafel. [8]

I.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc... Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédance métriques a été introduite en 1960 par Sluter. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. [9].

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées Cartésiennes.

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également Sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (I.2)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - j) \quad (\text{I.3})$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{I.4})$$

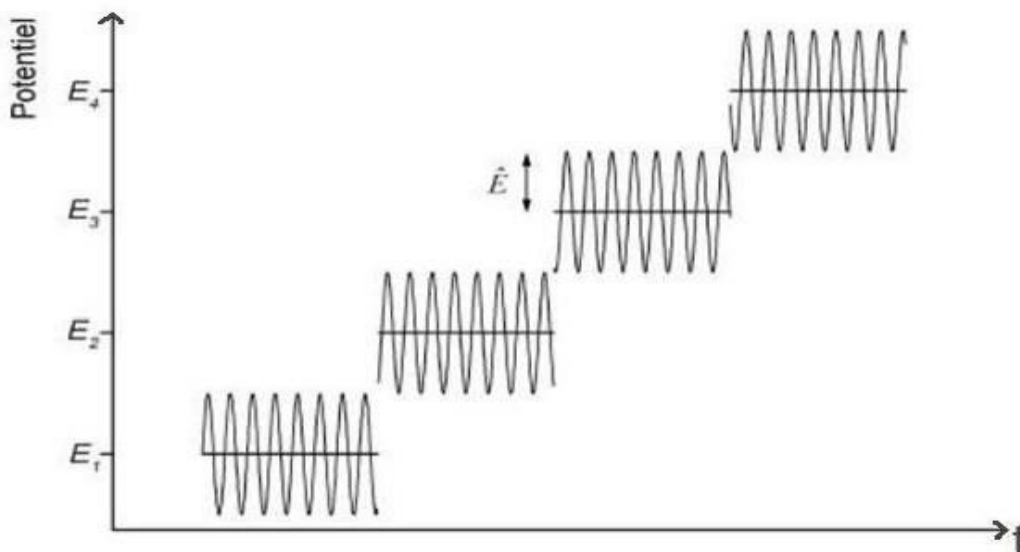


Figure.I.15 : Programmation du potentiel au cours du temps lors des Mesures d'impédances. [9]

$|Z|$ étant le module et j le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{I.5})$$

Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (\text{I.6})$$

Et son angle de déphasage :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad (\text{I.7})$$

D'où il découle deux types de trace, le diagramme de Naquis et le diagramme de Bodel. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant Faradique I_F et un courant capacitif I_C du a la variation de charges inter faciales. Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme Intermédiaire de calculs destine à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (où Constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont Sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence.[9]

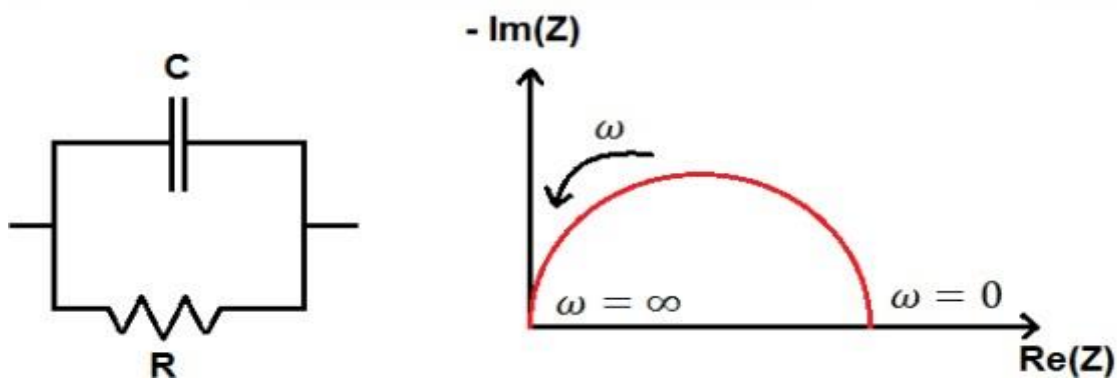


Figure.I.16 : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist. [9]

I.5.3. Méthode de la perte de masse

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. [8]

Dispositifs :

- Un bain marie a été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée ;
- Des béchers de 100mL ;
- Des pinces en plastique utilisés pour maintenir les échantillons ;
- Des papiers abrasifs de granulométrie croissante (220jusqu'au 1200) utilisés pour

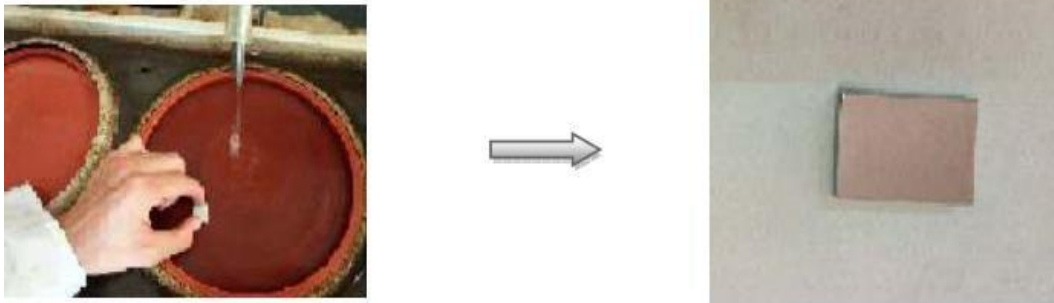
- le Polissage des échantillons ;
- Une balance de précision.

Protocoles de la mesure gravimétrique :

Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

- Polissage : les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif de Granulométrie croissante (du grain 220 jusqu'au 1200)



- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, et séchés par papier filtre.

Protocole

Cette méthode ne nécessite pas un appareillage compliqué. Son principe consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur (GOS). Les dimensions des échantillons d'alliage utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions (x*y*z) Cm. Les pièces métallique, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant une solution de NaCl 3,5%, sans et avec l'inhibiteur (GOS) dans différentes conditions (voir figure I.17). La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la moyenne de 3 essais effectuées les mêmes conductions. Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure (I.17)

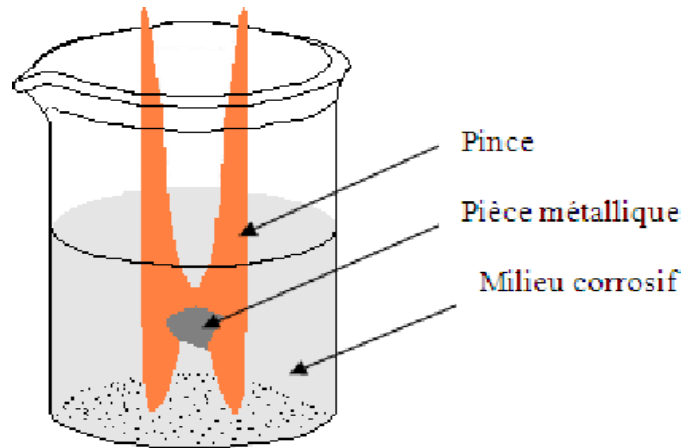


Figure .I.17: Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif. [8]

Mesure de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminée par la formule

Suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (g/cm^2 \cdot h) \quad (I.8)$$

Avec

Δm : la perte de masse en g ($\Delta m = m_0 - m_1$).

m_0 (g) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (g) : la masse de l'échantillon après l'essai.

S : la surface exposée en cm^2 .

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

L'efficacité inhibitrice

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

Suivante :

$$E_w \% = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad (I.9)$$

W_{corr} et $W_{corr(inh)}$ représentent les vitesses de corrosion de matériau étudié respectivement en

Présence et en l'absence d'inhibiteur [8]

I.5.4.Observation microscopique

La microscopie optique a été utilisée pour l'observation de la surface de l'échantillon testé, en milieu agressif de degré associé. Le type de microscopie utilisé est celui de la loupe optique Olympus [6]

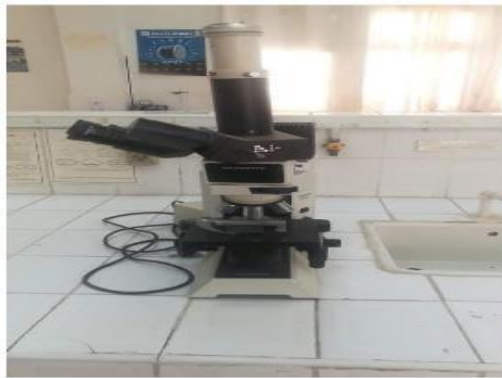


Figure .I.18 : Microscope optique (OLYMPUS). [6]

I.6. Les méthodes de protection contre la corrosion

I.6.1. La protection cathodique

La protection cathodique est une technique permettant de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau métallique, en présence d'un milieu aqueux, en diminuant le potentiel de corrosion du métal (polarisation cathodique d'où le terme protection cathodique). [10]

I.6.1.1.Systèmes de protection cathodique

Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes :

I.6.1.1.1. Protection par courant imposé

Utilisant un générateur de courant continu branché entre L'ouvrage à protéger

(cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) Utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable). [11]

I.6.1.1.2. Protection par anodes galvaniques

Utilisant un couplage galvanique entre l'ouvrage à protéger et une ou des anodes constituées d'un métal ou alliage moins noble que le métal que l'on veut protéger. [11]

I.6.1.1.3. Protection par courant imposé

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir » . [11]

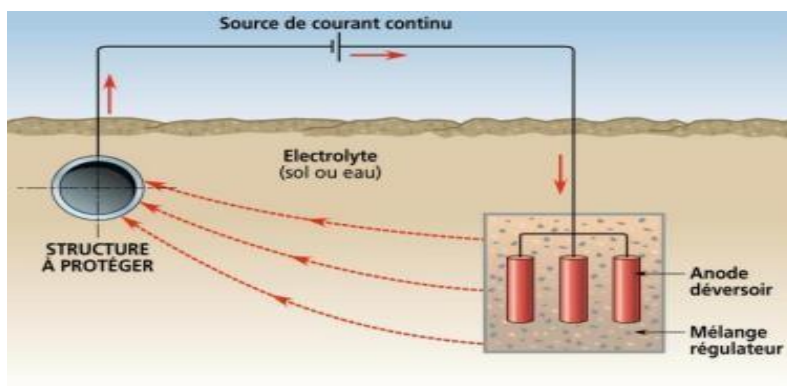


Figure.I.19 : Principe de la protection cathodique par courant imposé. [11]

Selon les cas, cette anode peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes "Ti/MMO", polymères conducteurs). Les postes de protection cathodique sont généralement à voltage constant. Il est aussi possible de mettre en œuvre des postes à débit constant. Des postes assurant un débit asservi au potentiel mesuré à l'aide d'une électrode de référence pilote par rapport à un domaine de potentiel cible permettent de mettre en œuvre des systèmes automatiques utiles pour répondre aux variations des conditions électrochimiques liées par exemple à la résistivité ou à l'influence de courants continus vagabonds. [11]

I.6.1.1.4. Protection cathodique galvanique

Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l'ouvrage à protéger ont un potentiel d'électrode (mesuré par rapport à une électrode de référence) inférieur à celui du métal constitutif de l'ouvrage. Lorsqu'un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion. [10]

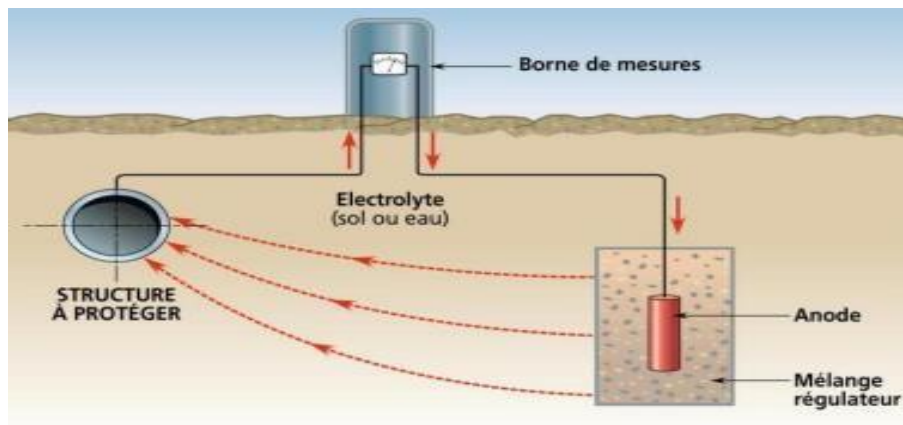


Figure.I.20 : Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques. [10]

Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l'ouvrage à protéger ont un potentiel d'électrode (mesuré par rapport à une électrode de référence) inférieur à celui du métal constitutif de l'ouvrage. Lorsqu'un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion. Les anodes galvaniques (parfois appelées anodes sacrificielles ou consommables) sont à base de magnésium, de zinc ou d'aluminium. Dans tous les cas, les anodes pour protection cathodique doivent être impérativement constituées d'alliages spécifiques qui ont été préalablement qualifiés par des mesures permettant de connaître leurs caractéristiques électrochimiques, notamment leur réactivité et leur polarisabilité, sur le long terme. Dans le cas des ouvrages au contact du sol, seules les anodes à base de zinc ou de magnésium entouré d'un mélange régulateur ou « backfill » constitué de bentonite et de sulfate de calcium sont utilisables. Les anodes à base d'aluminium sont à exclure car les sols ne contiennent généralement pas assez d'ions chlorures pour éviter leur passivation qui conduit à une chute du débit du courant galvanique. Les anodes galvaniques doivent être conformes à la norme NF EN 12496 qui

Spécifie les exigences de qualité et recommande les compositions et caractéristiques électrochimiques. Le débit des systèmes à anodes galvaniques s'adapte naturellement en fonction de la résistance du circuit. En cas de sur polarisation, il est possible de réduire le débit en intercalant une résistance électrique, éventuellement réglable, dans le circuit. [10]

I.6.2. La protection par revêtements

I.6.2.1. Protection par peinture

L'acier ordinaire n'est pratiquement jamais utilisé dans l'industrie sans être recouverts d'une couche de peinture. L'efficacité de cette protection est évidemment fonction de l'adhérence de la peinture au support métallique et de sa résistance aux actions chimiques ou mécaniques. Schématiquement, une peinture peut être définie comme résultant du mélange :

- de pigments (colorants, inhibiteurs de corrosion, charges).
- de substances filmogènes (liant), susceptibles de laisser après polymérisation et séchage, une couche mince et adhérente sur le support à protéger.
- de solvants, nécessaires pour amener l'ensemble à la viscosité souhaitable. Après polymérisation du liant et évaporation du solvant, les pigments sont dispersés au sein de la couche plastique. Pour assurer une bonne liaison métal/couche protectrice, il est indispensable de procéder à une série d'opérations préliminaires qui ont pour but; - d'éliminer totalement les oxydes non adhérents. [12]



Figure.I.21. protection du payp par revetements [37]

I.6.2.2. Mise en œuvre d'une protection par peinture

A titre d'exemple, nous examinerons rapidement le cas des métaux ferreux. Habituellement, la protection est assurée par plusieurs couches de peinture :

- Couches primaires

Couches primaires Les peintures pour couches primaires contiennent en plus des constituants habituels des pigments inhibiteurs de corrosion. Le rôle de ces produits est de polariser les piles susceptibles de se former. On utilise couramment des corps comme le minium, les chromates de plomb ou alcalino-terreux qui agissent comme polarisants anodiques. On utilise également comme pigments anticorrosion du zinc ou du plomb en poudre fine. [12]

- Couches intermédiaires

La composition de ces peintures est telle que la teneur en pigments est plus faible que pour la couche primaire, le pourcentage en solvant et en résines étant plus élevé. [12]

- Couches de finition

Les couches primaires ou intermédiaires ne possèdent pas les qualités nécessaires pour être laissées en contact avec l'atmosphère ou les milieux corrosifs, Les peintures utilisées comme couches de finition doivent former à la surface du matériau un revêtement continu, élastique, aussi imperméable que possible. La teneur en pigments est plus faible que dans les peintures pour couches primaires. Le choix de la peinture pour couche de finition est fonction des agents corrosifs en contact avec le matériau. Les très nombreuses matières plastiques offrent de multiples possibilités. La peinture utilisée pour les couches de finition doit être compatible avec les sous-couches. Les fabricants de peinture conseillent d'ailleurs le choix du système protecteur. [12]

I.6.2.3. Les type de la protection par peinture

Peintures résistant à la chaleur

Ce problème de protection est rencontré fréquemment dans l'industrie (canalisations de vapeur, circulation de produits fondus, ...) On utilise des peintures contenant des pigments tels que le graphite ou la poudre d'aluminium. Le composé filmogène peut être une résine silicone qui supporte des températures de 300 - 350°C sans être décomposée. [12]

Peintures résistant aux produits chimiques

Les canalisations, cuves, pompes, etc, directement en contact avec des produits chimiques (acides, bases, oxydants ...), des solvants ou des huiles, peuvent être protégées par des peintures anti-corrosion choisies convenablement. En voici quelques exemples :

- Peintures époxydes Ce type de peinture est recommandé en milieu basique, en présence de solvants et d'hydrocarbures.

- Peintures aux polyuréthanes Ce sont des peintures utilisées en milieu acide, en présence d'hydrocarbures et de solvants.

- Peintures vinyliques On utilise le polystyrène, les acétals polyvinyliques, les copolymères de chlorure et d'acétate de vinyle. Les copolymères de chlorure de vinyle et de nitrile

acrylique Peintures vinyliques On utilise le polystyrène, les acétals polyvinyliques, les copolymères de chlorure et d'acétate de vinyle. Les copolymères de chlorure de vinyle et de nitrile acrylique, en particulier, donnent des films durs insolubles dans les essences minérales, dans les huiles animales, végétales ou minérales, inertes vis à vis des alcalis, des acides et de certains oxydants.

- Peintures thermodurcissables après cuisson donnent un film insoluble dans la plupart des huiles et des solvants. Autres Peintures au caoutchouc, caoutchouc chloré, etc[12]

I.6.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion

I.6.3.1 Définition (iso 8044) d'un inhibiteur de corrosion

Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

- Les inhibiteurs de corrosion sont connus et utilisés de longue date dans le milieu industriel.
- L'action du produit est d'autant plus efficace s'il est présent en quantité "nécessaire" et suffisante. [13]

I.6.3.2.Fonctions et Propriétés essentielles

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu

Inhibiteurs.

- Ne pas modifier la stabilité des espèces du milieu.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de sécurité. [13]

I.6.3.3.Les classes Inhibiteurs

. Inhibiteurs d'adsorption

Les plus nombreux En général organiques s'adsorbent sur la surface de l'acier pour former un film protecteur. [13]

Inhibiteurs passivant oxydants

En général non organiques réagissent par leur propre réduction sur la surface de l'acier pour renforcer le film de protection et sont consommés entièrement par la réaction. [13]

. Inhibiteurs passivâtes non oxydants

En général non organiques Fonctionnent comme catalyseur de l'oxygène pour renforcer le film protecteur sur l'acier. [13]

I.6.3.4.La fonction Inhibiteurs

- **En fonction des formules**
- Organiques ;
- Minéraux ;

– **En fonction des mécanismes réactionnels**

- Adsorption Inhibiteurs ;
- Oxydant ;
- Non Oxydant ;

– **En fonction des domaines d'applications**

- Milieux acides ;
- Milieux neutres ;
- Milieux basiques (Les bétons) ;
- Milieux gazeux ; [13]

I.6.3.5.Mécanisme d'inhibition

I.6.3.5.1Mécanismes réactionnels

. Inhibiteur d'adsorption : Produit qui forme une couche par adhérence à la surface de l'acier. Celle-ci fonctionne comme une barrière Mécanismes réactionnels Celle-ci fonctionne comme une barrière contre la rouille. Le produit ne fait pas de réaction chimique avec l'acier.

. Inhibiteur oxydant : Produit qui protège l'acier par la formation d'une couche compacte d'oxyde de fer. A besoin d'oxygène pour être efficace.

Inhibiteur non oxydant : Produit qui forme une barrière électrochimique avec la surface de l'acier. [13]

I.6.3.5.2.Mécanismes Par domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

Inhibiteur pour 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 utilisées, et ceci à cause de leur capacité

exceptionnelle a s'adsorbé 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 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 dans l'adsorption peut être une simple attraction des sites polaires ou un partage des électrons par conjugaison. [14]

Inhibiteur pour 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. 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 solubles sont des exemples pour ce cas. [14]

Inhibiteur pour 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 dicyclohexylamine est utilisé pour préserver l'acier. [15]

I.6.3.5.3.Mécanismes Par formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteurs minéraux) :

Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de neutralité. Voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits de dissociation assurent le phénomène d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} (chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc [16] [17])

Les cations sont essentiellement (Ca^{2+} , Zn^{2+}) formant des sels insolubles avec certains anions tels que l'anion hydroxyde (OH^-). Le nombre de molécule en usage a l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

Les inhibiteurs organiques

Ils ont à l'heure actuelle les faveurs des utilisateurs en raison d'une plus faible écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux. Ils renferment au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal (azote : amines, ammoniums quaternaires, amides,

Imidazoles-soufre : sulfonâtes, dérivés de la thiourée , mercaptans , sulfoxydes , thiazoles oxygène , alcools acétylénique , carboxylates_ phosphore: phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud. [18]

I.6.3.6.Les inhibiteurs à base des substances naturelles

I.6.3.6.1.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 celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que

l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud. [18]

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La radicale amine(-NH₂),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH),
- Le radical mercapto (-SH)

I.6.3.6.2. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (Anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_n⁻ tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates. [19] [20]

Chapitre II

Description du complexe
CP2K

II. Introduction

Le polyéthylène haute densité (PEHD) occupe une bonne part de la production globale des polymères car il constitue une matière de base pour l'industrie de transformation des polymères et des plastiques. Il a pu remplacer un grand nombre de matériaux à divers usages durant le siècle passé et ne cesse de le faire encore aujourd'hui.

II.1. Représentation du complexe CP2K

II.1.1. Situation géographique de CP2K

Le complexe CP2K est situé dans la zone industrielle de Skikda, avec une superficie de 16,68 hectares (166 800 m²) dont 10% ont été construits. Ses frontières sont au nord par la Méditerranée et au sud par SOMIK (société de Maintenance Industrielle Skikda), à l'est par FIR (Force d'Intervention et de Réserve) et à l'ouest par CP1K (Complexe Pétrochimique 1 de Skikda). L'unité de production de polyéthylène haute densité (PEHD) est située dans le complexe CP2K sur la côte à environ 6 km à l'est de la wilaya de Skikda et a une hauteur moyenne d'environ 6 mètres au-dessus du niveau de la mer. [21]



Figure.II.1 : Implantation de l'unité de production de CP2K (PEHD). [21]

II.1.2. Organisation du CP2K

Le complexe est constitué de plusieurs départements, et chaque département est constitué de plusieurs services. [21]

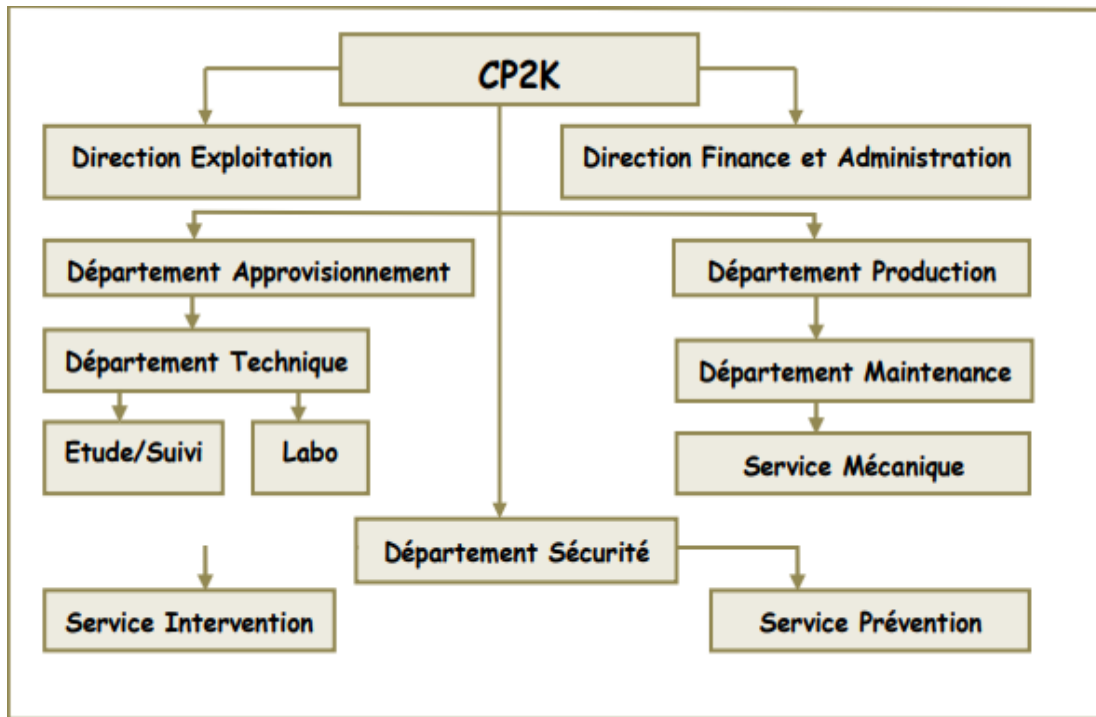


Figure.II.2 : Organigramme du complexe CP2K. [21]

II.1.2.1. Département Production

Il comporte les trois zones du complexe citées précédemment (zone off site, zone humide et zone sèche), qui sont regroupées dans deux types d'installations :

Installations principales de l'usine

- Unité de préparation et de traitement des matières premières ;
- Réacteur où se déroulent la polymérisation et la récupération du PEHD en poudre ;
- Extrudeuse qui transforme la poudre en granulés ;
- Stockage intermédiaire (Capacité 3500 Tonnes). [21]

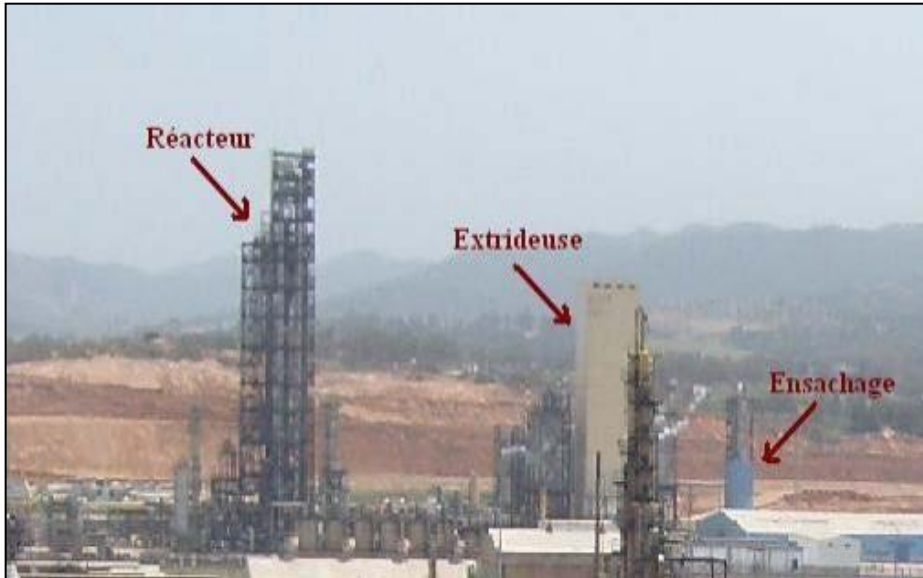


Figure.II.3 : vue de polymed. [38]

Installations auxiliaires

- Production de vapeur, électricité, air ...etc ;
- Traitement des effluents :
- Stockage des matières premières utilisées et additifs (Eau, Hydrogène, Hexène, Isobutane) ;
- Magasin de stockage de produit fini d'une superficie de 18 000 m² soit une capacité de 12 000 tonnes. [21]

II.1.2.2. Département Technique

C'est un département très important, qui travaille en parallèle avec les autres départements, il est constitué de trois services :

- Service étude/suivi, dont le travail est concentré sur les études des problèmes pouvant être rencontrés dans les différents départements, et d'apporter des modifications nécessaires. L'étude des nouveaux projets se fait aussi au niveau de ce service ;
- Service inspection, dont le rôle est de valider les équipements et des installations par des systèmes programmés ;
- Service laboratoire, dont la tâche est d'analyser en continu la matière première, le catalyseur et le produit fini [21]

II.1.2.3. Département Maintenance

Ce département assure l'entretien et la maintenance des équipements, il est constitué de cinq services :

- Service Méthodes : divisé en deux sections, section de planification et section de préparation ;
- Service Mécanique ;
- Service Electricité. [21]

II.1.2.4.Département Sécurité

Le complexe CP2K comme toutes les usines comporte un département sécurité Qui, à son tour, contient deux services:

➤ Service prévention

Contrôler et signaler toute situation ou tout procédé contraire au règlement intérieur et aux dispositions légales sur la sécurité, la santé et l'environnement ;

Analyser les incidents accidents ;

Supprimer les actes dangereux, c.-à-d. les actes d'une personne ;

Supprimer les situations dangereuses, c.à.d. l'état défaillant d'un matériel, d'une organisation ou d'un environnement. [21]

➤ Service intervention

L'intervention a pour mission d'intervenir avec les moyens appropriés fixe et mobile en cas d'incendie et accident ;

Le contrôle et de l'entretien organisés et planifiés des matériels de lutte contre l'incendie fixe et mobile.

Les moyens matériels mobiles :

- Camion à poudre de capacité 2000 kg s ;
- Extincteurs portable à poudre et au CO2 : 200unités ;

- Ambulance médicalisée. Les moyens matériels fixes.

Le complexe PEHD est équipé d'un réseau d'eau anti-incendie (bouclé émaillé) qui alimente les poteaux d'incendie, les sprinklers et les robinets d'incendie armés (RIA). A l'aide d'une pompe jockey, le réseau est maintenu en permanence sous une pression de 12 kg/cm²

Un système déluge combiné de détection et d'extinction automatique avec de l'eau pulvérisée. Le complexe PEHD dispose de 13 systèmes de déluge à commandes manuelles, semi-automatiques et automatiques. Ils sont alimentés par l'intermédiaire du réseau antiincendie et réparties à travers toutes les installations névralgiques de l'usine dont :

- Un système installé au niveau de l'extrudeuse ;
- Un système installé au niveau réacteur ;
- Quatre systèmes installés au niveau des traiteurs ;
- Quatre systèmes installés au niveau des compresseurs ;
- Trois systèmes installés au niveau du stockage de l'hexane et l'isobutane ;
- Les Pompes anti-incendie :
 - Pompe-jockey : elle a pour rôle le maintien de la pression à 12 kg/cm² au niveau du réseau eau anti incendie ;
 - Motopompes : Nous disposons de 02 pompes électriques avec un débit de 700 m³ /heure à une pression de 13 kg s/cm² avec un système de démarrage automatique. Les deux pompes sont connectées au réseau électrique préférentiel alimentées par le générateur électrique de secours ;
 - Pompe diesel : Entraînée par un moteur diesel avec un débit de 1500m³/heure à 13 bars avec un système démarrage en manuel et en automatique. [21]

II.1.3. Composition de l'unité

L'unité de PEHD est composée de trois zones :

- Zone humide ;
- Zone sèche ;
- Zone off sites (utilités). [22]

II.1.3.1. Zone humide

Compression et traitement d'éthylène ;

- Dégazage et séchage de l'isobutane frais ;
- Dégazage et séchage d'hexène-1 ;
- Dépôt et dosage du catalyseur ;
- Réacteur et réservoir de déversement ;
- Chambre de flash et accessoires ;
- Colonne de purge ;
- Système de récupération et traitement de l'isobutane ;
- Système de réfrigération cryogénique au propane. [22]

II.1.3.2. Zone sèche

Elle comprend :

- Transfert de poudre ;
- Stockage de poudre ;
- Système de finition et silo d'alimentation de l'extrudeuse ;
- Extrudeuse ;
- Transfert de granulés ;
- Silos d'homogénéisation ;
- Silos de stockage de granulés ;
- Silos de chargement du produit en vrac ;
- Silos d'alimentation aux lignes d'ensachage ;
- Conditionnement et stockage du produit. [22]

II.1.3.3.Zone off sites (Utilités)

Elle comprend :

- Cigares de stockage d'isobutane frais ;
- Réservoir de stockage d'hexène-1 ;
- Dépôt de trailers d'hydrogène ;
- Activation du catalyseur ;
- Réservoir de stockage d'eau distillée ;
- Réservoir de stockage d'eau anti-incendie ;
- Réservoir de stockage d'eau potable ;
- Système de refroidissement à l'eau de mer ;
- Chaudières de production de la vapeur moyenne pression ;
- Système de détente de la vapeur haute pression du CPIK ;
- Système de production d'air procès et d'air instrument ;
- Système de production d'azote haute pression ;
- Station de traitement des eaux ;
- Canal de rejet ;
- Système torche.

En plus de cela, l'unité PEHD dispose d'un générateur de secours (D.E.G). [22]

II.2. LE PEHD

Le polyéthylène, également connu dans le milieu d'industrie sous le nom de plaques PE ou de plaque PEHD, est l'un des plastiques les plus utilisés dans le monde. Ce matériau se décline en deux variantes : faible densité et haute densité. La plaque de haute densité possède une structure moléculaire différente de celle de la plaque de haute densité : elle est donc plus légère. [23]

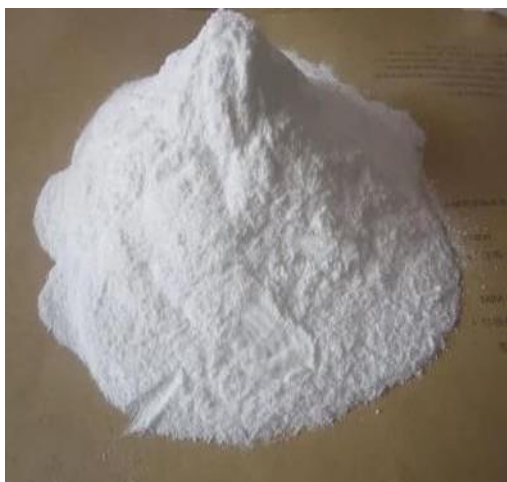


Figure.II.4 : PEHD FAIBLE DENSITE[39]



Figure.II.5 : PEHD HOUTE DENSITE[39]

II.3.Utilisation de PEHD

Il est par exemple utilisé pour produire des caisses en plastique hautement résistantes, des canoës-kayaks, emballages de produits détergents, bidons d'huile moteur, bouteilles de lait et de shampoing, flacons de médicaments, bouchons de boissons gazeuses, filets de signalisation pour les conduites, câbles enterrés et des tubes pour le transport de gaz, d'eau ou de câbles

On en fait aussi des bâches et des géo membranes par exemple utilisées comme barrière d'étanchéité dans les décharges dites « ISDND » (Installations de stockage de déchets non dangereux) bien que « malgré les bonnes propriétés initiales du PEHD, face aux agressions chimiques et biologiques du lixiviation, sa durabilité reste une question ouverte ». [24]

II.4.Description du Procédé de fabrication de PEHD (Procédé PHILLIPS)

Le procédé original développé par PHILLIPS, utilisant un catalyseur à base de chrome, est connu sous le nom de "Solution Process". Ce dernier est assez complexe puisqu'il exige un grand nombre d'étapes. En plus de la phase de réaction de polymérisation, laquelle se déroule dans un réacteur avec agitation, la production du polyéthylène en solution, s'accompagne d'un système de flash, de l'élimination du catalyseur et la précipitation du polymère puis le séchage de celui-ci. Ce procédé permet d'obtenir des polymères se situant dans une gamme d'index de fluidité de 0,2 à 0,3 et une densité comprise dans l'intervalle 0,93 à 0,96. Cependant, les multiples étapes qu'il exige et le coût énergétique qu'il impose, l'ont rendu obsolète face au dénommé "PF Process". La version simplifiée, déjà connue sous le nom de "PF Process" ou Procédé des particules, suivant lequel a été conçue l'usine de CP2K à Skikda, est développée en utilisant pratiquement le même catalyseur que le procédé original. La différence réside dans le nouveau procédé, suivant lequel la polymérisation a lieu dans un réacteur sous forme de boucle. Dans celui-ci, les particules solides se forment dans un milieu en présence de solvant au lieu de la phase de solution qui était obtenue avec le procédé antérieur [22]

Le procédé de particules est divisé en une série d'étapes ou systèmes :

- Traitement de matières premières ;
- Activation et addition du catalyseur ;
- Polymérisation dans un réacteur sous forme de boucle ;
- Système de flash et séchage du polymère ;
- Purification et récupération du gaz de recycla.

Chapitre III

Matérielle et méthode

III. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et électrochimiques, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des phénomènes de corrosion.

III.1. Préparation des échantillons

III.1.1. Matériels et produits utilisés

Bécher (1000ml) ;

Erlenmeyer ;

Entonnoir ;

Balance ;

Eprouvette graduée (25ml) ;

Papier filtre ;

Papier aluminium ;

Spatule ;

Étuve ;

Cristalliseur ;

Agitateur ;

HCl.

III.2. Mode opératoire

III.2.1. Extraction des plantes

Après avoir collecté les feuilles de la plante *Cistus monspeliensis* elles ont été séchées pendant 15 jours dans une pièce sombre et réduites en poudre. L'extrait méthanoïque de la partie aérienne de *Cistus monspeliensis* est préparé par macération, la poudre de plante a été mise à macérer pendant 24 h dans le méthanol puis, a été filtré sur papier verre, l'extrait récupéré par filtration est soumis à une évaporation de méthanol sous pression réduite 65°C

dans un rota vapeur. Puis, la solution claire est évaporée dans l'étuve afin d'obtenir un solide de l'extrait de feuilles de *Cistus monspeliensis*



Etape1

Etape2

Etape3

Etape4

Etape5

Figure .III.1 :Les étapes de la préparation d'Extrait des feuilles de la *Cistus monspeliensis*.

III.2.2. Préparation le milieu corrosif

La solution corrosive de cette étude est le HCl de concentration 1M

III.2.3. Solutions inhibitrices

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est l'extrait des feuilles de *Cistus monspeliensis*.



Figure .III.2 :Extrait des feuilles de la *Cistus monspeliensis*.

III.3. Elaboration de l'électrode de travail

Le subjectile est un carré de 1cm² de surface utile. Il est lié à un fil conducteur et enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (Figure III.3.). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aérée de l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (Grit 600, 800, 1000, 1200, 2400) sous un jet d'eau suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée sous air pulsé [25].

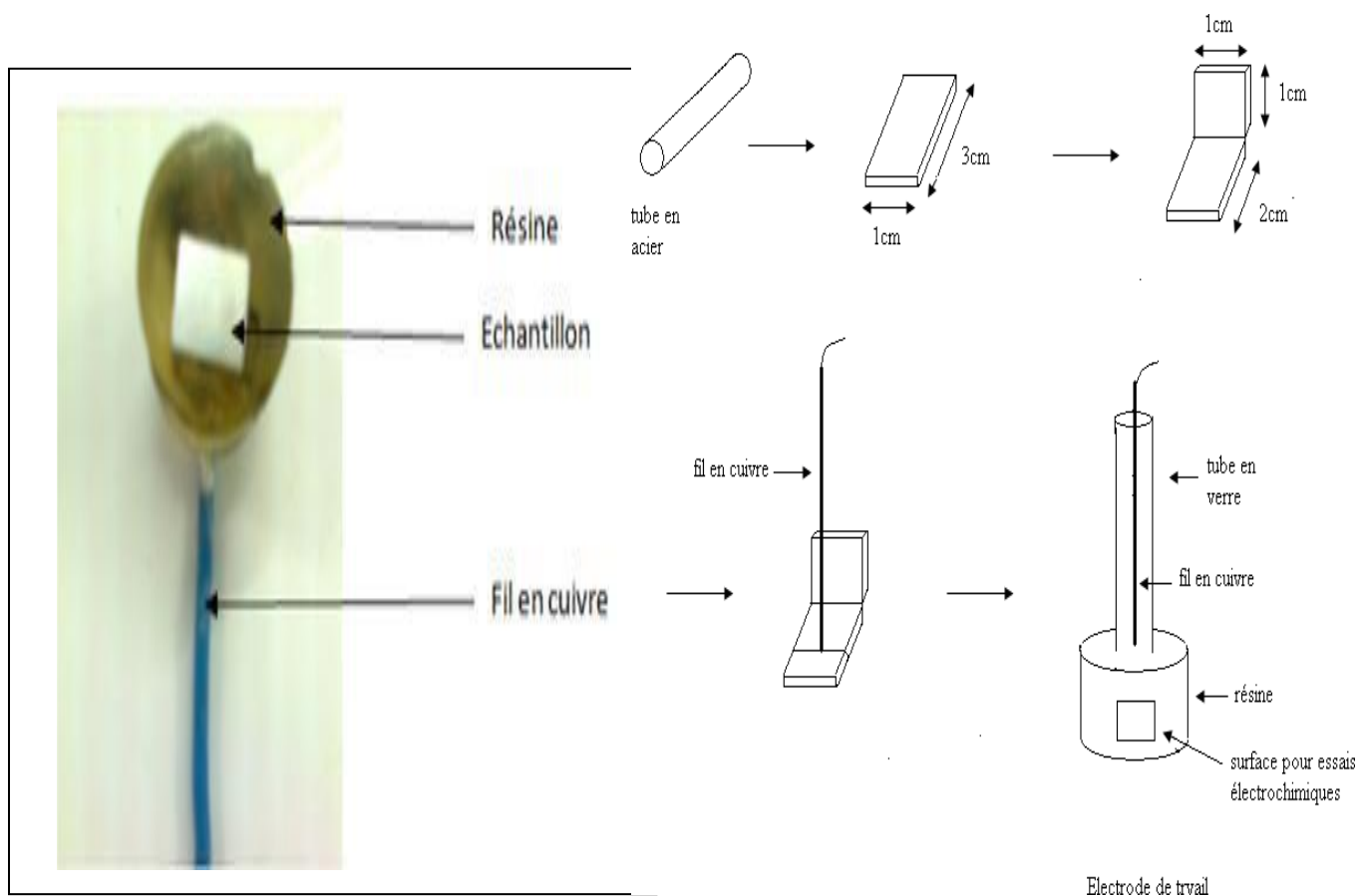


Figure .III.3 :Préparation de l'électrode de travail. [26]

III.4. Les compositions d'électrode

La composition chimique de l'acier C1020 est représenté dans le tableau suivant :

Tableaux. III. 1 : composition chimique de l'acier C1020. [27]

Elements	composition%
Carbone	0,17- 0,23
Manganese	0,30- 0,60
Phosphor	0,040 max
Soufre (s)	0,050 max
Fer (fr)	99,08 – 99,53

III.5.Inhibiteur testé

III.5.1Historique de La plante *Cistus monspeliensis*

Le *Cistus monspeliensis* (Ciste de Montpellier) est une espèce végétale appartenant à la famille des Cistacées originaire des régions méditerranéennes, y compris de l'île de Chypre. Son nom spécifique situe son origine en France dans la région de Montpellier. Il est toutefois présent dans tout le Midi méditerranéen où il pousse dans les garrigues calcaires ou les maquis siliceux sur des sols drainants et secs, jusqu'au bord de mer vu sa résistance aux embruns. [35]

Le nom de genre *Cistus* a été donné à ces plantes par le botaniste français Joseph Pitton de Tournefort. Il vient du grec *Kistos*, nome de ces buissons en Grèce, qui donna le latin *Cisthos* cité par Pline; ancien, Ce genre comprend une vingtaine espèces de sous arbrisseaux méditerranéens de la famille des Cistaceae, proches des *Halimium* et des *Helianthemum* . [36]

III.5.2. Définition de *Cistus monspeliensis*

Le *Cistus monspeliensis* est une plante à fleurs appartenant à la famille des Cistaceae. Il est également connu sous le nom commun de ciste de Montpellier. Cette plante est originaire de la région méditerranéenne, principalement du sud de la France et de l'Espagne. Le *Cistus monspeliensis* est un arbuste vivace qui pousse généralement jusqu'à un mètre de hauteur. Il se caractérise par ses feuilles persistantes, coriaces et légèrement collantes. Les fleurs du *Cistus monspeliensis* sont grandes et voyantes, avec cinq pétales blancs ou rose pâle et un centre jaune d'où émergent de nombreuses étamines. Cette plante est appréciée pour sa beauté ornementale et est souvent cultivée dans les jardins méditerranéens pour ses fleurs attrayantes. Elle est également utilisée en phytothérapie pour ses propriétés médicinales. Les parties aériennes de la plante, notamment les feuilles et les fleurs, sont utilisées pour préparer des infusions ou des décoctions qui sont traditionnellement utilisées pour traiter divers

problèmes de santé, tels que les infections respiratoires, les troubles gastro-intestinaux et les affections cutanées. [34]



Figure .III.4 :Cistus monspeliensis[40].

III.5.3. Description de la plante

Cistus monspeliensis est un arbrisseau de la famille des cistacées de taille moyenne (entre 0,5 et 1,2 m de hauteur). Son feuillage persistant vert et tomenteux est composé de feuilles lancéolées, rugueuses, réticulées, simples, trinervées, et sans pétiole net. Sa floraison s'étale de mai à juin et révèle une inflorescence en cyme unipare hélicoïde composée de fleurs formées par 5 pétales blancs parfois colorés de jaune à leur base. Les fleurs très parfumées et riches en pollen attirent papillons et autres insectes qui permettent ainsi une bonne pollinisation. Les fruits de Cistus monspeliensis sont des capsules ovales déhiscentes à 5 valves contenant de nombreuses graines. La dissémination des fruits est favorisée par les oiseaux et les petits mammifères.[28]

III.5.4. Caractéristiques

Famille : Cistinées.

Nom latin : Cistus monspeliensis.

Nom français : ciste de Montpellier.

Habitat : rochers, garrigue, bois clairsemés, endroits ayant été brûlés.

Répartition : Pourtour méditerranéen. Corse.

Période de floraison : de mai à juin.

Taille : jusqu'à 1 m [28]

III.5.5.Utilisation

C'est une plante dont l'utilisation est fondamentale pour coloniser les terrains dégradés et arides car elle s'adapte parfaitement aux conditions difficiles des sols pauvres de la garrigue ainsi que des sols pauvres proches des zones côtières méditerranéennes. En freinant l'érosion de ceux-ci, elle ralentit leur désertification.

En Corse, le ciste de Montpellier (*mucchju neru*) s'installe après la dégradation des forêts et maquis en particulier sous l'action répétée du feu. Il s'installe aussi souvent dans les anciennes terres cultivées ou les anciens pâturages à l'abandon. [28]

III.5.6Les composants de *Cistus monspeliensis*

III.5.6.1.Feuille

Les feuilles opposées, sessiles, étroitement lancéolées, de 4-8 cm de long, vert foncé, ridées et légèrement poisseuses dessus. Plus claire et couvertes de poils étoilés dessous, à marge un peu enroulée. [29]



Figure.III.5 :Cistus monspeliensis Feuille. [40]

III.5.6.2.Fruits

Les fruits de Ciste de Montpellier sont des capsules déhiscentes à 5 valves contenant de nombreuses graines.



Figure.III.6 : Cistus monspeliensis Fruits. [40]

III.5.6.3.Tige

La tige est sous forme d'un rameau cylindrique de couleur marron.



Figure.III.7 :Cistus monspeliensis Tige. [40]

III.5.6.4.Fleurs

Les fleurs sont blanches, jusqu'à 3 cm de diamètre, par 2-8 en inflorescences terminales, en grappes, enroulées, sans bractées, 5 sépales, à veines rouges, les extérieurs un peu plus grands, pétales délicats, légèrement échancrés. Nombreuses étamines jaunes, ovaire supère à style court et stigmate globuleux à 5 lobes. [29]



Figure .III.8 :Fleurs de Cistus monspeliensis. [28]

III.5.7. Classification de *Cistus monspeliensis*

Tableaux.III.2 : Classification de *Cistus monspeliensis*. [28T]

Règne	<i>Plantae</i>
Sous-règne	<i>Tracheobionta</i>
Division	<i>Magnoliophyta</i>
Classe	<i>Magnoliopsida</i>
Sous-classe	<i>Dilleniidae</i>
Ordre	<i>Violales</i>
Famille	<i>Cistaceae</i>
Genre	<i>Cistus</i>

III.6. Méthode électrochimique

III.6.1. Dispositif

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion. À l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non- stationnaires dites transitoires.[25]

Ces méthodes ont certains avantages et inconvénients, on cite :

- *Permettent d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion ;
- * Elles sont suffisamment sensibles pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion ;
- * Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui comprend

- Un potentiostat/galvanostat PGZ301.
- Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel « Volta Master 4 » permettant de calculer les paramètres électrochimiques, et d'une imprimante.
- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes thermo statées et à double paroi, de contenance 200 ml de forme cylindrique.
- Une électrode de travail (ET) (acier), sous forme rectangulaire 1cm^2 .
- Une contre électrode en Platine (CE), assure le passage du courant.
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS)

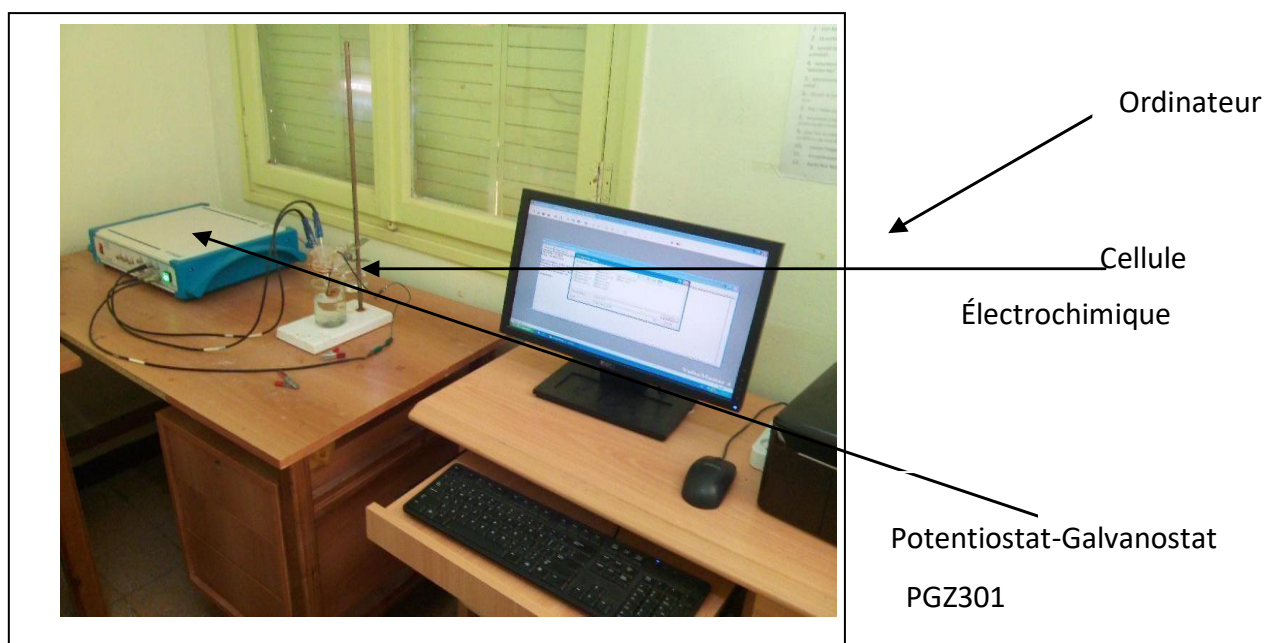


Figure.III.9 :Potentiostat piloté par ordinateur.

III.6.2. Protocole des mesures électrochimiques

III.6.2.1. Les courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-

électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} a été réalisée précédemment. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel figure (III.10). [32]

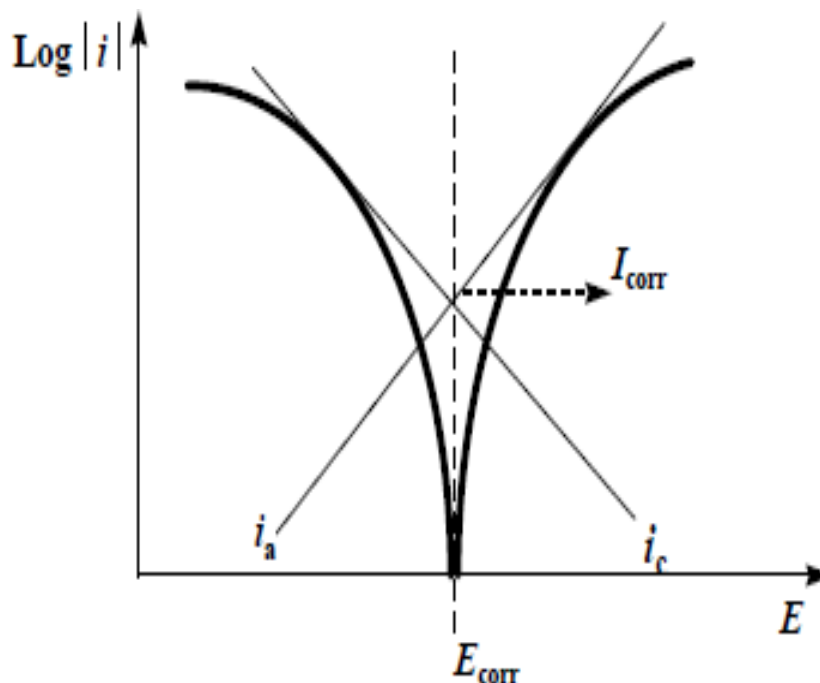


Figure.III.10 :Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [32].

III.6.2.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potentiel qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interracial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci. Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges),
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption). Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

L'impédance d'interface métal-électrolyte a pour expression générale :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_f(\omega)}{1 + j\omega C_{dc} Z_f(\omega)}$$

R_e : Résistance de l'électrolyte.

Z_f : Impédance faradique provenant du processus électrochimique de transfert d'électrons à travers l'interface.

C_{dl} : Capacité de double couche.

Les résultats des mesures d'impédance sont en général représentés sur un diagramme dit de Nyquist.

III.6.2.3..Diagrammes de Nyquist

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle [33].

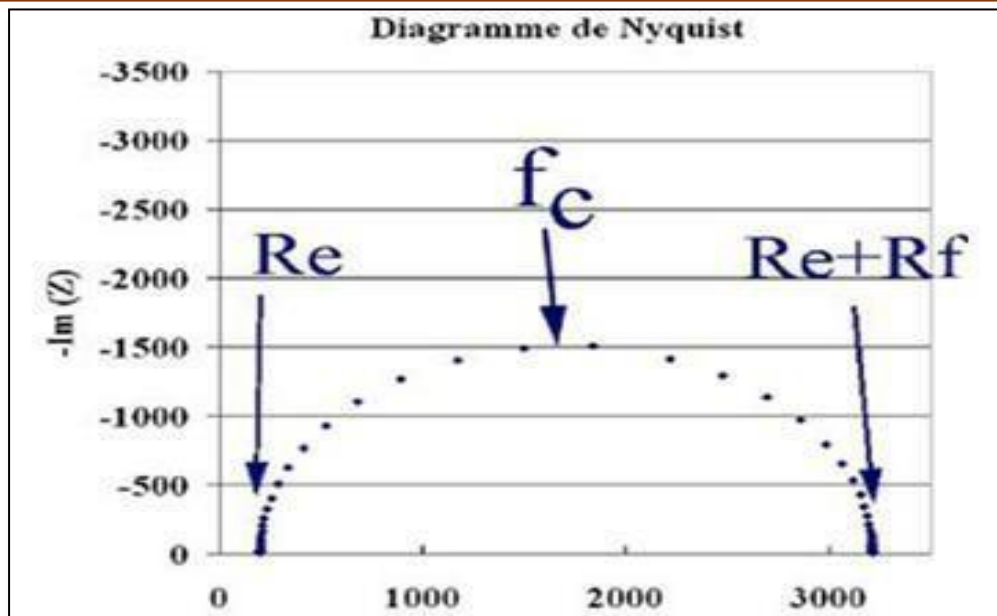


Figure. III.11 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist. [33]

III.7. Conclusion

L'étude des inhibiteurs de corrosion peut s'effectuer par de nombreuses façons. Dans notre travail, on a utilisé les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique).

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales le développement de technologies vertes est durable et hautement souhaitable à cause de la prise de conscience écologique croissante et de réglementations environnementales strictes. Nous sommes intéressés dans notre étude à l'inhibition de la corrosion de l'acier (C1020) par l'inhibiteur naturel de la plante *Cistus monspeliensis*, qui présente des propriétés intrinsèques très importantes.

IV.1. Les résultats de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone C1020

Pour voir l'efficacité inhibitrice de la corrosion du carbone métal C1020 en milieu acide HCl de 1M sans et avec l'ajout de l'inhibiteur de la plante nous avons utilisé différentes techniques, l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensités – potentiel et des diagrammes d'impédance de type Nyquist.

IV.1.1. Etude électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications pour un mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse de processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires dites transitoires.

IV.1.2. Méthode de Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées pour l'acier au carbone C1020 dans une solution de HCl à 1M en l'absence et en présence des différentes concentrations de l'extrait de la plante *Cistus monspeliensis*). La figure. IV.1 présente les courbes de polarisation de l'acier C1020 dans une solution de HCl de concentration 1 M en l'absence et en présence des différentes concentrations de l'extrait.

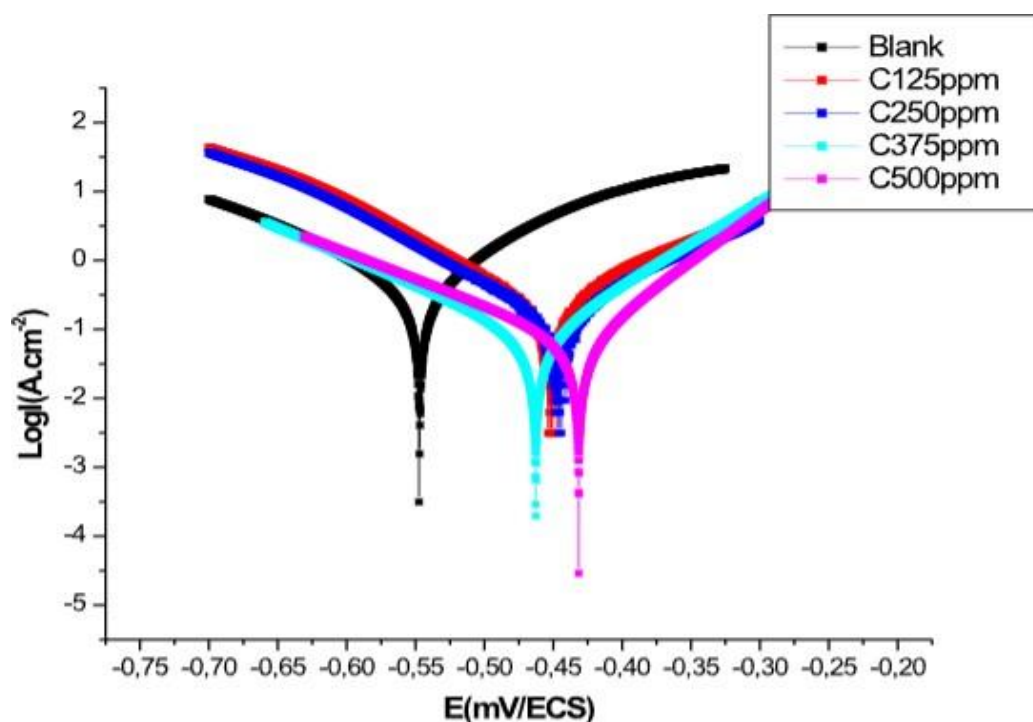


Figure.IV.1 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C1020 dans HCL 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de *Cistus monspeliensis*.

Afin d'obtenir des informations sur la cinétique de la corrosion, certains paramètres électrochimiques, potentiel de corrosion (E_{corr}), pentes cathodiques (B_c) et anodiques (B_a), densité de courant de corrosion (i_{corr}), efficacité d'inhibition ($E\%$) ont été obtenus à partir de l'extrapolation Tafel de la courbe de polarisation. Ces paramètres sont résumés dans le tableau.IV.1.

L'efficacité d'inhibition a été calculée à partir de i_{corr} en utilisant l'équation suivante :

$$E\% = \frac{(I_0 - I_{inb})}{I_0} * 100 \quad (IV.1)$$

Où I_0 et I_{inb} représentent respectivement les courants de corrosion en présence d'inhibiteur.

Tableau IV.1 Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'acier C1020 dans HCl à diverses concentrations de l'extrait de *Cistus monspeliensis*.

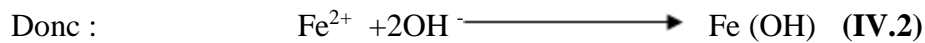
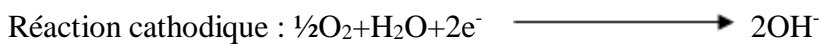
C (ppm)	-E (i=0)(mv)	i corr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pentes anodiques Ba	Pentes cathodiques Bc	E%
Blanc	547,403	501,054	126,8	110,8	
125	452,127	194,551	94,5	97,5	61,18
250	443,631	113,482	91,5	83,9	81,73
375	462,672	79,969	119,4	83,9	83,25
500	431,491	65,942	130,2	69,5	86,83

Discussion et interprétation

- D'après la figure IV.1, nous remarquons que la nature des courbes de polarisation reste presque là même en l'absence et en présence de l'extrait. La densité de courant diminue en présence d'inhibiteurs lorsque la concentration d'inhibiteur augmente. Ce résultat est indicatif de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface de l'acier C1020. Le léger changement des pentes de Tafel cathodique et anodique indique que l'effet d'inhibition de ces composés s'est produit par simple blocage de leurs sites actifs sur la surface métallique.
- L'étude du produit testé par la méthode électrochimique montre que les densités de courant de corrosion i_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration de l'extrait de la plante *Cistus monspeliensis* augmente. Par conséquent de cette diminution de (i_{corr}), l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 86,83 % pour la concentration 500 ppm

de l'extrait. Cet accroissement suggère que les molécules inhibitrices forment une couche adsorbée sur la surface de l'acier, bloquant le processus de corrosion, son effet est progressivement élevé avec l'addition de l'inhibiteur.

- En absence d'inhibiteur, les réactions anodique et cathodique de d'acier C1020 dans la solution sont caractérisées par oxydation de l'acier C1020 et par réduction de l'oxygène dissous :



L'oxygène dissous diffuse vers la surface ou il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer.

- L'ajout des extraits au milieu corrosif entraîne une modification des valeurs des pentes de Tafel, indiquant que les deux réactions anodique et cathodique sont affectées. En présence de l'extrait, le potentiel de corrosion se déplace vers d'autres valeurs. D'après la littérature, si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieure à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique et si la variation du potentiel est inférieure à 85 mV, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur de type mixte (anodique et cathodique).
- . Dans notre cas, la variation du potentiel est supérieure à 85 mV. Ce résultat nous amène à dire que l'extrait de *Cistus monspeliensis* est un inhibiteur anodique.

IV.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Nous réalisons des mesures EIS afin de pouvoir étudier l'effet inhibiteur de la cinétique du processus de réaction. La figureIV.2 représente les courbes d'impédance de l'acier au carbone C1020 dans le milieu d'acide chlorhydrique 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations d'extrait de *Cistus monspeliensis*.

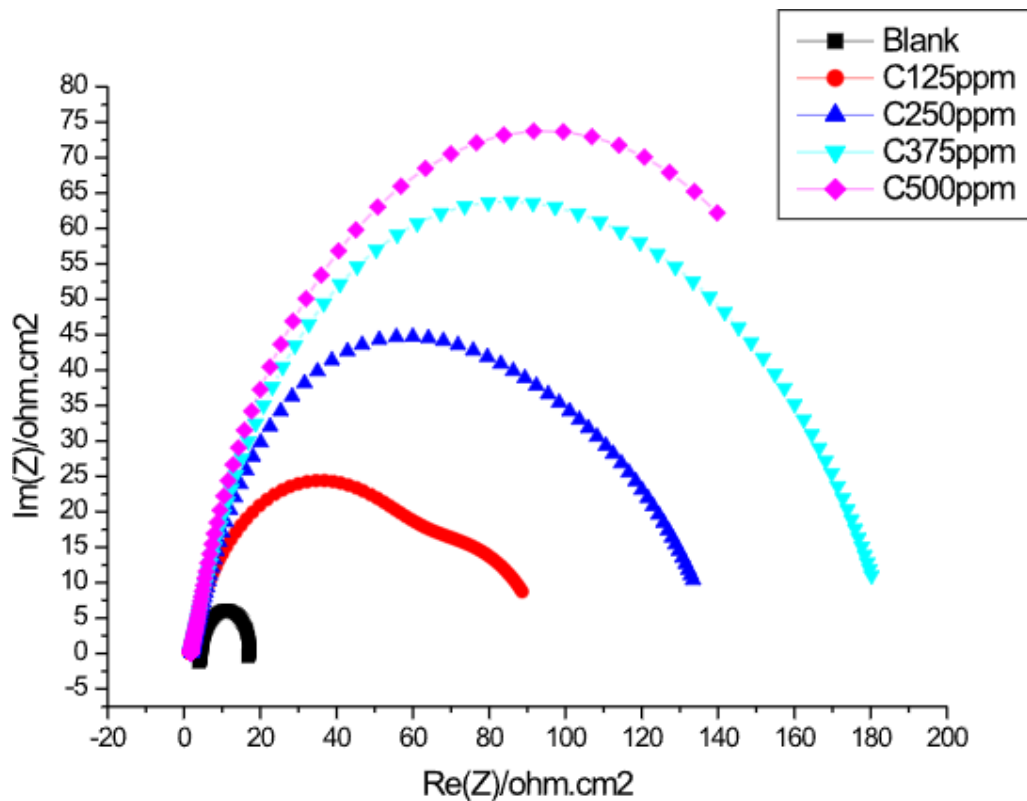


Figure.IV.2 : Courbes de l'impédance d'acier, dans HCl contenant différentes concentrations de l'extrait de *Cistus monspeliensis*

Les formes des courbes de Nyquist en l'absence et en présence de *Cistus monspeliensis* dans le milieu étudié sont similaires, ce qui indique que l'introduction du composé étudié dans le milieu corrosif n'a pas altéré le mécanisme du processus de corrosion. Les courbes de Nyquist sont caractérisées par un arc de cercle capacitif montrant que le processus de corrosion était contrôlé par transfert de charge et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale, généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. On

constate à travers la courbe d'impédance que plus on augmente la concentration de l'inhibiteur, plus l'arc de cercle capacitif est important, là où l'on a constaté dans l'arc noir qu'il s'agit d'un arc faible dû à l'absence d'inhibiteur, alors que lorsqu'on a ajouté l'inhibiteur à la solution avec des concentrations différentes et des proportions croissantes (125, 250, 375 et 500 ppm) nous avons remarqué que la résistance de l'inhibiteur croissante et atteint son maximum à 500 ppm.

Afin de déterminer les paramètres d'impédance, tous les diagrammes d'impédance ont été ajustés par un modèle à deux constantes de temps $R_1+Q_2/R_3+Q_3/R_3$ (Fig. IV.3).

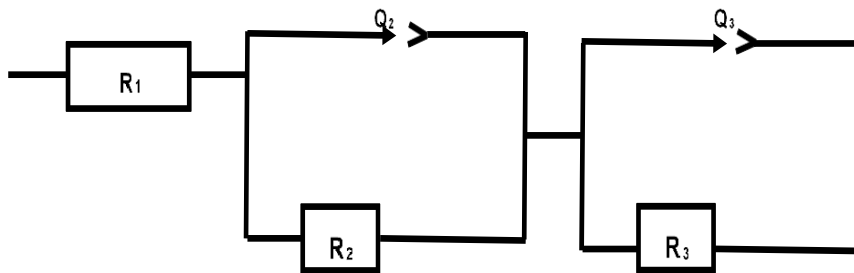


Figure.IV.3 Equivalent circuit

Le circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche (Cdl) pour rendre compte des inhomogénéités de surface, positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{ct}). L'élément à phase constante (CPE), comprenant respectivement un composé Q et un coefficient n . Le coefficient n peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités de surface résultant des rugosités de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, de la formation d'une couche poreuse L'impédance (Z) de CPE est donnée avec l'expression :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (IV.3)$$

Où Q est la constante CPE, ω est la fréquence angulaire ($\omega=2 \Pi f$), $j = (-1)^{1/2}$ est le nombre imaginaire et n est l'exposant CPE. Les valeurs de n peuvent servir de mesure de l'hétérogénéité de surface.

Q ont été calculées à partir de capacités (C) et R_t en utilisant l'équation :

$$Q = \frac{(C \times R_t)^n}{R_t} \quad (IV.4)$$

Les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de la double couche, et de l'efficacité inhibitrice obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier C1020 dans HCl contenant différentes concentrations d'inhibiteur de *Cistus monspeliensis*.

C (ppm)	R1 (Ohm)	Q2 (F/cm2)	A2	R2 (Ohm)	Q3 (F/cm2)	A3	R3 (Ohm)	E%
HCl (blanc)	2,863	1,99 e -6	6,691 e-3	1,594	0,1921 e-3	0,955	12,79	
125	1,462	0,0105	0,7513	31,66	0,4156 e-3	0,8063	58,84	78,26 %
250	1,905	0,5038 e-3	1	43,74	1,962 e-3	0,6719	94,86	86,51 %
375	1,742	0,5132 e-3	1	45,17	0,892 e-3	0,7334	139	90,79 %
500	1,772	0,4682 e-3	1	0,7115	0,4305 e-3	0,8606	184	93,04 %

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de C1020 est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert

$$E\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{(IV.5)}$$

Où R_{ct}^0 et R_{ct} sont la résistance au transfert de charge en l'absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

Dans le tableau IV.2, nous avons observé une augmentation dans le R_{ct} et E% avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, suggérant que le film d'inhibiteur forme une barrière à l'interface de l'acier au carbone C1020

Le diamètre du demi-cercle aux hautes fréquences représente la résistance des réactions électrochimiques sur l'électrode. Il augmente de manière significative pour l'augmentation de concentrations des échantillons, ce qui fournit une plus grande résistance au transfert de

Charge en raison de la présence de film d'inhibiteur. Ces résultats indiquent que la consoude recouvert la surface de l'acier au carbone C1020 par une concentration de 500 ppm a fourni la meilleure résistance à la corrosion avec 184ohm.cm^2 .

Il a été observé qu'E% augmente à 93.04 % lorsqu'on utilise 500 ppm de la consoude. Ce qui peut être lié à l'augmentation de la couverture de surface des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone C1020.

IV.2. Conclusion

L'étude de l'effet d'inhibition de la plante *Cistus monspeliensis* sur la corrosion de l'acier 1020 dans une solution de HCl montre que :

- L'inhibiteur de la plante est un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier C1020 en milieu de HCl à 1M, même à des faibles concentrations.
- Les courbes de polarisation pour l'électrode de l'acier C1020 montrent la nature anodique de l'extrait de *Cistus monspeliensis*.
- Les meilleures efficacités d'inhibition pour l'extraie *Cistus monspeliensis* est 93,04% pour la concentration 500 ppm.

Conclusion Générale

La corrosion entraîne de problèmes fondamentaux pour les industries qui souffrent à ce phénomène qui génère chaque année des nombreux dégâts pour les installations, les travailleurs et l'environnement. L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation des extraits naturels de la plantes *Cistus monspeliensis* afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier au carbone C1020 en milieu acide HCl 1M.

L'étude de l'effet d'inhibition de la plante *Cistus monspeliensis* sur la corrosion de l'acier au carbone C1020 dans une solution de HCl 1M montre que :

- L'inhibiteur de *Cistus monspeliensis* est un meilleur inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone C1020 en milieu de HCl 1M, même à faibles concentrations.
- Les courbes de polarisation pour l'électrode de l'acier au carbone montrent la nature anodique de l'inhibiteur de l'extrait de la plante *Cistus monspeliensis*.
- La meilleure efficacité d'inhibition obtenue à partir de courbe de polarisation est obtenue pour de la plante *Cistus monspeliensis* est 86,83 % pour la concentration 500 ppm, ce qui est en bon accord avec les données obtenues d'EIS (93.04%).
- Donc, l'inhibition verte est une méthode très efficace, plus économiques et plus respectueuses de l'environnement ;
- Finalement, ce travail a permis de mettre en valeur les propriétés inhibitrices des extraits de plantes médicinales afin de protéger et empêcher la destruction ou la dégradation de la surface métallique des équipements industriels et limiter les risques et les accidents engendré par ce phénomène dangereux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] "Corrosion: Understanding the Basics" by J.R. Davis, ASM International, 2000
- [2] H. Faiz, « Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel », Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, 2012
- [3] Marmi Hayat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, these de doctorat, Univ, Biskra, (2017).
- [4] Wikipédia Corrosion ; Document électronique. Adresse URL: <https://fr.wikipedia.org> (page consultée le 03 avril 2023)
- [5] Swagelok Types de corrosion ; ; Document électronique : <https://www.swagelok.com> (page consultée le 10 mai 2023)
- [6] Mémoire de master « Mohamed el Mokhtar Mansouri étude de corrosion en utilisant les inhibiteurs » Université Mohamed Khider de Biskra 2020 P.12
- [7] La Corrosion Etude de la corrosion. Les différentes formes de corrosion ; Document électronique adresse URL : <http://insa-corrosion.over-blog.com> (page consultée le 28 mars 2023)
- [8] Mémoire de master « HARIK CHOAI B Effet inhibiteur de tensioactif anionique synthétisé à partir de gasoil algérien sur la corrosion de l'acier doux » UNIVERSITÉ de BLIDA 1 2016/2017 P.16
- [9] Mémoire de master « GASMIA Youcef ZABI Abdelouadoud Spectroscopie d'impédance électrochimique Etude et Application » Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued 2016/2017 P.25
- [10] Protection cathodique - La Protection Cathodique ; Document électronique adresse URL: <https://protectioncathodique.net> (page consultée le 29 mai 2023)
- [11] L'ESSENTIEL SUR LA PROTECTION CATHODIQUE Par Marcel Roche - 11 Mars 2015
- [12] Process Guide des techniques des industries de procédé - Protection des Métaux ; Document électronique adresse URL/ <http://processs.free.fr> (page consultée le 20 avril 2023)

[13] Les inhibiteurs de corrosion – PAREXLANKO ; Document électronique adresse URL: <http://www.strres.org> (page consultée le 23 mai 2023)

-

[14] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.

[15] M.C. CAFFERTY, J. Electrochem Soc, 1979, 12(3), 385.

[16] G.H. Nancollas, "Phosphate Precipitation in Corrosion Protection Reaction Mechanisms" Corrosion. 39 (1983) 77-82.

[17] Gérard Béranger hanrimazille, « corrosion et anti-corrosion », mécanique et ingénierie des matériaux, France ,(2002)

[18] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981)

[19] G.H. Nancollas, Corrosion, 39, 3, 77 (1983)

[20] G. BUTLER et H. ISON, Corrosion and its Prevention in water, K. Vieger, PublishingCo, N. Y, (1978).

[21] Maidi-Abderrahmene. ETUDE COMPERATIVE DE L' ANALYSE PHISICO-CHIMIQUE ET COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN PEHD REALISES A ALFAPIPE ET CP2K SKIKDA
Mémoire de master GENIE MECANIQUE UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA année 2018/2018 page 18

[22] FICHES TECHNIQUES, CP2K (L'UNITE PEHD DE SKIKDA), page « 3 ,4 »

[23] plaqueplastique - Origine et propriétés du polyéthylène ;Document électronique adresse URL : <https://plaqueplastique.fr> (page consultée le 1 juin 2023)

[24] wikipedia - Polyéthylène haute densité ; Document électronique adresse URL: <https://fr.wikipedia.org> (page consultée le 1mars 2023)

[25] DOB Karima, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Science en Génie Mécanique, Université 20 Août 1955 Skikda, 2018, p 36

[26] Sihem KHERRAF, COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER A105 DANS DIFFERENTS MILIEUX AQUEUX.Influence de quelques inhibiteurs, Mémoire demagister en chimie applique, Université 20 Août 1955 Skikda, 2008, p 42,43.

[27] Gnee GI JUL 19 , Document électronique. Adresse URL :<https://www.galvanized-sheets.com> (page consultée le 12 janvier 2023)

[28] wikipedia – Cistus monspeliensis ;Document électronique. Adresse URL:
<https://fr.wikipedia.org> (page consultée le 18 janvier 2023)

[29] [quelleestcetteplante](https://www.quelleestcetteplante.fr) Document électronique. Adresse URL:
<https://www.quelleestcetteplante.fr> (page consultée le 1 mai 2023)

-

[30] [preservons la nature](https://www.preservons-la-nature.fr) ; Document électronique. Adresse URL : <https://www.preservons-la-nature.fr> (page consultée le 24 mai 2023)

[31] [senteursduquercy – cistus monspeliensis ciste](https://www.senteursduquercy.com) ;Document électronique. Adresse URL:
<https://www.senteursduquercy.com> (page consultée le 17 février 2023)

[32] [BOUCHERIT Lamia, EFFET ANTI CORROSIF D'UNE DIAMINE AROMATIQUE ET DE SA BASE DE SCHIFF SUR L'ACIER X52 EN MILIEU HCl 1M, Mémoire de magister en génie électrochimique, Université FERHAT ABBAS- SETIF ,2012, p33.](#)

[33] [YOUSFI Hanane et Bourahla Souaad, Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif, Mémoire de master en Chimie analytique, Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2020, p36.](#)

[34] [L'encyclopédie des plantes médicinales par Andrew Chevallier](#)

[35] Historique de La plante Cistus monspeliensis Document électronique adresse URL :
<https://www.quelleestcetteplante.fr>(page consultée le 29 mai 2023)

[36] Historique de La plante Cistus monspeliensis Document électronique adresse URL :
[quercy:https://www.senteursduquercy.com](https://www.senteursduquercy.com)(page consultée le 29 mai 2023)

[37] Revêtement anticorrosion Document électronique adresse URL : <https://www.altrad.com>
(page consultée le (5 AVRIL 2023)

[38] Maldi-Abderrahmene. ETUDE COMPERATIVE DE L' ANALYSE PHISICO-CHIMIQUE ET COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN PEHD REALISES A ALFAPIPE ET CP2K SKIKDA Mémoire de master GENIE MECANIQUE UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA année 2018/2018 page 18

[39] Polyéthylène haute densité/PEHD vierge Document électronique adresse URL :
<https://fr.made-in-china.com> page consultée le (9 AVRIL 2023)

[40] Mémoire de master Toxicologie Industrielle et Environnementale Université A. MIRA
– Bejaia Juin 2022 p 4 ,5