

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université Du 20 Août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de chimie

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

Filière : Chimie

Spécialité : Electrochimie –corrosion

Thème

**Etudes expérimentales des extraits de Camomille et Laurier
comme inhibiteurs verts de la corrosion de l'acier en milieu acide
chlorhydrique**

Réalisé par :

M.Bouchellit .Oussama. Islam

Devant le jury :

Dr. S.BRIOUA

Dr. H.BOUGHAZI

Dr. Y. BOUDINAR

MCB: Univ. 20 Août 1955 Skikda

MAA: Univ. 20 Août 1955 Skikda

MCA: Univ. 20 Août 1955 Skikda

Président

Examinatrice

Rapportrice

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu, tout puissant de m'avoir donné la patience, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Mes profonds remerciements à mon encadrante : Dr Boudinar Yamina pour l'aide, l'orientation et pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de mon mémoire.

Je remercie également tout le personnel du département qui nous ont beaucoup encouragé durant ces années d'études.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'équipe de laboratoire de chimie de l'Université du 20 Aout Skikda .

Je remercie également l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon mémoire de fin d'études.

Dédicaces

Grâce à Mon Dieu « le tout puissant »

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents « que Dieu les protège ».

A ma chère épouse et ma chère sœur.

A toute la famille grand et petit.

À mes amis et collègues pour leurs encouragements

À tous ceux qui ont cru en moi ...

Résumé

Nous avons étudié l'effet de l'extrait des feuilles de camomille et de laurier sur la corrosion d'un acier au carbone X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Dans la première partie du travail, l'influence de la concentration des inhibiteurs sur les processus de corrosion de l'acier X60 en milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique) et transitoires (Spectroscopie d'impédance électrochimique). Les résultats montrent que notre extrait est un bon inhibiteur de corrosion et le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. Les techniques de caractérisation de l'extrait de camomille et de laurier ont été faites au moyen de la Spectrophotométrie UV-Visible qui montre que notre inhibiteur contient des groupes fonctionnels électronégatifs et des liaisons multiples carbone-carbone qui favorisent le processus d'inhibition par adsorption ou par formation de liaisons avec les ions métalliques. L'extrait de camomille et de laurier agit comme un inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier au carbone.

Mots clés : acier au carbone , camomille, HCl, corrosion, inhibiteur vert.

Abstract

We studied the effect of camomille and laurier on the corrosion of X60 Carbon steel in a 1 M hydrochloric acid solution. In the first part of the work, the influence of the concentration of inhibitor of Corrosion of X60 steel in 1M HCl medium in the absence and présence of inhibitor has been Studied by stationary electrochemical measurements (potentiodynamic polarization) and Transients (Electrochemical Impedance Spectroscopy), the results show that the extract is a good corrosion inhibitor and the inhibition rate increases with increasing concentration.

The characterization techniques of the extract from the camomile and laurel were made by means of UV-Visible Spectrophotometry and which shows that our inhibitor is rich in électronégatives functional groups and multiple carbon-carbon bonds that promote the inhibition process by adsorption or by forming bonds with métal ions.

Finally, the results showed that camomille and laurier act as an effective cathodic inhibitor of steel corrosion.

Key words: carbon steel, camomille and laurier , HCl, corrosion, green inhibitor.

ملخص

درسنا تأثير مستخلص على أوراق الرنده والبابونج الفولاذ X60 في محلول حمض الهيدروليك 1 مولار، في الجزء الأول من العمل ، تأثير التركيز على عمليات التآكل للفولاذ X60 . تمت دراسة وسط حمض الهيدروليك في غياب و وجود المانع بواسطة القياسات الكهروكيميائية الثابتة (الاستقطاب الديناميكي) والعابر (التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية) ، وأظهرت النتائج أن المستخلص مثبط جيد للتآكل و أن معدل التثبيط يزيد مع زيادة التركيز. تقنيات التوصيف من مستخلص أوراق البابونج والرنده تم تصنيعه عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية مما يدل على أن مثبطينا غني بالروابط كربون-كربون متعددة التي تعزز عملية التثبيط عن طريق الامتزاز أو عن طريق تكوين روابط أيونات معدنية. وأظهرت النتائج أن مستخلص أوراق الرنده والبابونج يعمل كمثبط فعال لتآكل الفولاذ الكربوني.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ الكربوني ، أوراق الرنده و البابونج ، حمض الكلوروهيدريك ، التآكل مثبط أخضر .

Table des matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Parties des figures	
Partie des tableaux	
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : Généralité sur la corrosion des métaux</i>	
I. Généralité sur la Corrosion.....	3
I-2. Définition de la corrosion.....	3
I-3. L'origine de la corrosion.....	3
I-4. Aspect économique de la corrosion.....	4
I-5. Différents types de corrosion.....	5
I-5.1. Corrosion chimique (sèche).....	5
I-5.2. Corrosion électrochimique (humide).....	5
I-5.3. Corrosion bactérienne (biocorrosion).....	5
I-6. Les formes de la corrosion.....	6
I-6.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	6
I-6.2. La corrosion localisée.....	7
I-6.2.1. Corrosion intergranulaire.....	7
I-6.2.2. Corrosion cavernueuse.....	7
I-6.2.3. Corrosion galvanique.....	8
I-6.2.4. Corrosion par piqûres.....	8
I-6.2.5. Corrosion sous contrainte.....	9
I-6.2.6. Corrosion sélective.....	9
I-6.2.7. Corrosion érosion.....	10
I-6.2.8. Corrosion fatigue.....	10
I-7. Facteurs de corrosion.....	11
I-8. Définition de l'acier.....	13
I-9. Classification de L'aciers	13
I-9.1. Classification selon leur composition chimique.....	14
I-9.2. Classification par le mode d'emploi.....	15

Chapitre II : La Protection Contre la Corrosion

Introduction.....	16
II-1. La protection par les inhibiteurs de corrosion.....	16
II-2. Définition d'un inhibiteur.....	16
II-3. Les propriétés des inhibiteurs.....	17
II-4. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs.....	18
II-5. Domaines d'utilisation.....	18
II-6. Classes d'inhibiteurs.....	18
II-7- Les classes des inhibiteurs.....	19
II-7-1- Classement par mécanisme d'action électrochimique.....	19
II-7-1-1 Inhibiteur anodique.....	19
II-7-1-2 Inhibiteur cathodique.....	21
II-7-1-3 Les inhibiteurs mixtes.....	23
II-7-2- Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur.....	23
II-7-2-1- Les inhibiteurs organiques.....	23
II-7-2-2 Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	24
II-7-3 Classification selon le mécanisme d'action.....	24
II-7-3-1 Mécanisme d'action électrochimique.....	24
II-7-3-2 Mécanisme d'action interfacial.....	25
II-8 Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	26
II-8-1 La gravimétrie.....	26
II-8-2 Méthodes électrochimiques.....	26
II-8-3 Méthode stationnaire : courbes de polarisation.....	26
II-8-4 Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	28
II-9 Conclusion.....	29

Chapitre III :Matériel et Méthode

Introduction.....	30
III-1 Matériau étudié.....	30
III-1.1 Propriétés métallurgiques (Composition chimique(CC)).....	30
III-1.2 Propriétés mécanique.....	31
III-1-3 Préparation des échantillons.....	31
III-1-4 Préparation de la surface	31
III-1-5 Solution utilisée.....	33
III-2 Préparation de l'inhibiteur.....	34
III-2-1 Matériel et réactif utiliser.....	34
III-2-2 Préparation des échantillons végétaux avant l'extraction.....	35
III-2-2-1 Préparation de l'échantillon de camomille.....	35
III-2-2-2 Préparation de l'échantillon de laurier.....	36
III-2-3 extractions.....	37
III-2-3-1 Préparation des échantillons.....	38
III-2-3-2 Préparation du solvant.....	38
III-2-3-3 filtration.....	39
III-2-3-4 Electrolyte utilisé.....	42
III-3 Méthodes électrochimique.....	44
III-3-1 Méthodes stationnaires ou quasi –stationnaires.....	44
III-3-1-1 Courbe de potentiel d'abandon (E-t).....	44
III-3-1-2 Courbes de polarisation potentiodynamiques	45
III-3-1-3 Détermination de la vitesse de la corrosion.....	47
III-3-1-3-1 Droites de Tafel.....	47
III-3-1-3-2 Résistance électrique de polarisation(Rp).....	48
III-3-2 Techniques d'analyse physique.....	49
III-3-2-1 Analyse par la spectroscopie UV-Vis.....	49
III-3-2-2 Détermination des propriétés des composés chimiques avec la technique UV- Vis.	49
III-3-2-3 La microscopie optique.....	50
Conclusion.....	51

Chapitre IV :Résultats et discussions

IV-4 Résultats et discussions.....	52
IV-4-1 Caractérisation spectroscopique.....	52
IV-4 -2 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique d'un acier au carbone X60.....	54
Conclusion générale.....	58

Liste des figures

Figure 1 : La nature des paramètres dues la corrosion	04
Figure 2 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	06
Figure 3 : Le principe de la corrosion intergranulaire	07
Figure 4 : Le principe de la corrosion caverneuse.....	07
Figure 5 : corrosion galvanique	08
Figure 6 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....	08
Figure 7 : La corrosion fissurant sous tension.....	09
Figure 8 : La Corrosion sélective	09
Figure 9 : Corrosion érosion	10
Figure 10 : Corrosion fatigue	10
Figure 11: La vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.....	17
Figure 12 : classements des inhibiteurs.....	19
Figure 13: Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	20
Figure 14: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur anodique (a) sans inhibiteur (b).....	20
Figure 15 : Illustration des effets des inhibiteurs inorganiques anodiques et leur mécanisme d'action.....	21

Figure 16: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	21
Figure 17: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur cathodique (a) par rapport a la même solution, sans inhibiteur (b).....	22
Figure 18: Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.....	22
Figure 19: Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.....	23
Figure 20 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique :Molécule amphiphile : partie hydrophile et hydrophobe	24
Figure 21 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	25
Figure 22 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	27
Figure 23 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.....	28
Figure 24 : a) Forme et dimensions des échantillons en cm, b) L'échantillon de l'acier.....	31
Figure 25 : L'état de la surface d'acier X60 après le polissage destiné à l'observation optique.....	32
Figure 26 : Représentation de la préparation de l'électrode de travail en acier au carbone X60.....	32

Figure 27 : Représentation des échantillons après dilution en fonction de la concentration.....	34
Figure 28 :a) Représentation des échantillons 50 g de laurier, b) 50 g de camomille.....	38
Figure 29 : Mélange préparé à partir de 300ml méthanol et la camomille	38
Figure 30 : Mélange préparé à partir de 250ml méthanol et Laurier	39
Figure 31 : Représentation de la filtration des échantillons	40
Figure 32 : Extrait des plantes après la filtration	40
Figure 33 : Le processus de séparation des échantillons par le rota-vapeur	41
Figure 34 : Représentation d'extrait brut concentré sous pression réduite au rota-vapeur	41
Figure 35 : Représentation des extraits bruts de camomille et laurier	42
Figure 36 : Schéma qui présente la méthode de macération et évaporation (rota-vapor).....	43
Figure 37 : Evolution du potentiel d'abandon d'une électrode en fonction du temps.....	44
Figure 38 : Schéma et Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode	46
Figure 39 : Cellule électrochimique à trois électrodes	47
Figure 40 : Représentation logarithmique de la courbe courant-tension droites de Tafel	48

Figure 41 : Mesure de la R_p autour de potentiel de corrosion de la courbe de polarisation linéaire	48
Figure 42 : Appareil d'un Spectroscopie ultraviolet-visible	49
Figure 43 : Image d'un microscope optique	51
Figure 44 : Le spectre UV-visible de l'extrait de camomille de 600 ppm avant et après immersion de l'acier X60	53
Figure 45 : Le spectre UV-visible de l'extrait de Laurier de 600 ppm avant et après immersion de l'acier X60	53
Figure 46 : Courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait de Camomille.....	54
Figure 47 : Courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait de laurier.....	56

Liste des tableaux

Tableau 1 : Facteurs de corrosion.....	11
Tableau 2 : Classification des aciers suivant la composition chimique.....	14
Tableau 3 : les éléments alliés des aciers alliés.....	14
Tableau 4 : les classes d'aciers à outils.....	15
Tableau 5 : Composition chimique d'acier au carbone X60.....	30
Tableau 6 : Caractéristiques mécanique de l'X60 selon l'API5L.....	31
Tableau 7: Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.....	33
Tableau 8 : Présente les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X60 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de Camomille, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.....	55
Tableau 9: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X60 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de Laurier, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.....	57

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	Mol/l
T	Temps	Min
V _{corr}	Vitesse de corrosion	Mg/cm ² .min
pH	Potentiel d'hydrogène	-
Log	Logarithme décimal	-
E _{aban}	Potentiel d'abandon	mV
ΔE	Différence de potentiel	V
Δi	Différence de densité de courant	A /cm ²
E _{corr}	Potentiel de corrosion	mV
i _{corr}	Densité de courant de corrosion	mA/cm ²
R _p	Résistance de polarisation	Ω.cm ²
R _p ^(inh)	Résistance de polarisation en présence d'inhibiteur	Ω.cm ²
m	Masse	Mg
M	La masse molaire	g/mol
EI	Efficacité inhibitrice	%
Θ	Taux de recouvrement	-
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
R _{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω.cm ²
C _{dc}	Capacité de la double couche	mF/cm ²
R _e	Résistance de l'électrolyte	Ω.cm ²
<i>f</i>	Fréquence de la perturbation	Hz
F	Constant de faraday	c/mol
A	La surface de l'électrode de travail	cm ²
N	Nombre d'électrons	-
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	Rad/s
Z	Impédance	Ω.cm ²

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Tous ces risques et pertes ont attiré l'attention humaine sur ce phénomène et son étude en profondeur dans plusieurs domaines pour lutter contre la corrosion et trouver une solution qui réduit ce processus ou le stopper totalement. Aujourd'hui, la lutte contre la corrosion et les moyens de la prévenir ont fait l'objet d'une attention considérable de la part des experts, notamment : la protection anodique, la protection cathodique, les anodes sacrificielles, les inhibiteurs de corrosion. En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique, un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu agressif pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux.

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

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60. Selon l'association mondiale de l'acier, il y a plus de 3500 qualités différentes d'acier avec des propriétés physiques, chimiques et environnementales uniques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications. Il bénéficie d'une réputation « métal écologique ». La propriété de résistance à la corrosion de l'acier est si importante que près de la moitié de la consommation annuelle du métal est utilisée comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers. En raison de diverses

applications industrielles et de l'importance économique de l'acier, sa protection contre la corrosion a attiré beaucoup d'attention.

Les additifs testés dans notre étude sont des extraits bruts des plantes, des noms scientifiques "Laurier et Matricaria chamomilla (camomilla)". Ces plantes présentent de nombreuses propriétés médicinales et industrielles.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'interaction entre l'extrait de la plante et la surface de l'acier au carbone X60 dans un milieu acide (HCl 1M) à température ambiante.

Le manuscrit que nous présentons est subdivisé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le troisième chapitre traite les techniques expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre illustre les résultats expérimentaux et leurs discussions.

En fin nous terminons ce travail par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes électrochimiques utilisées.

Chapitre I

Généralité sur la corrosion des métaux

I. Généralité sur la Corrosion

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. [1]. La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs sur tous dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de cette problèmes [2].

I-2. Définition de la corrosion

En général, la corrosion d'un métal est l'interaction entre ce métal et son environnement. Cette interaction conduit à une modification mesurable du matériau et de ses propriétés, et à une dégradation d'une propriété fonctionnel le du métal (propriété mécanique, esthétique, électrique, etc.) [1].

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

I-3. L'origine de la corrosion [2]

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui due la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.).

Chapitre I : Généralité sur la corrosion des métaux

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant.



Figure 1: La nature des paramètres dues la corrosion [4].

I-4. Aspect économique de la corrosion [5]

Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer,
- coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique) ,
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles,
- augmentation des coefficients de sécurité,
- contamination du produit par les produits de corrosion,
- arrêt de production.

I-5. Différents types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biocorrosion).

I-5.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides[6].

I-5.2. Corrosion électrochimique (humide)

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

I-5.3. Corrosion bactérienne (biocorrosion)

La corrosion bactérienne rassemble « tous les phénomènes de corrosion où des bactéries, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement »,c'est un cas particulier de corrosion électrochimique qui concerne un métal en contact avec une phase aqueuse.

I-6. Les formes de la corrosion

Le processus de la corrosion des métaux prend quelques nombreux de formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [8].

I-6.1. Corrosion uniforme (généralisée)

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque.

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique [9].

Les conséquences d'une corrosion uniforme sont une diminution de l'épaisseur de métal par unité de temps (ou une perte de poids par unité de surface par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou un dépôt plus ou moins uniforme de ces produits s'ils sont insoluble.

La corrosion uniforme peut être limitée ou empêchée par un choix approprié du matériau, y compris l'utilisation de revêtements métalliques ou organiques, la modification du milieu (pH, température, concentrations d'oxygène dissous et impuretés électro actives, ajout d'inhibiteurs, etc.) [10].



Figure 2 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

I-6.2. La corrosion localisée

Le premier type affectant la totalité de la structure du métal, n'est pour cette raison préjudiciable que sur le plan de l'esthétique mais ne modifie que très peu les propriétés mécaniques du matériau.

Au contraire, la corrosion localisée est plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminue fortement la résistance du métal en général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface. Les formes de corrosion localisées sont nombreuses mais il est possible de distinguer les plus souvent rencontrées.

I-6.2.1. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains

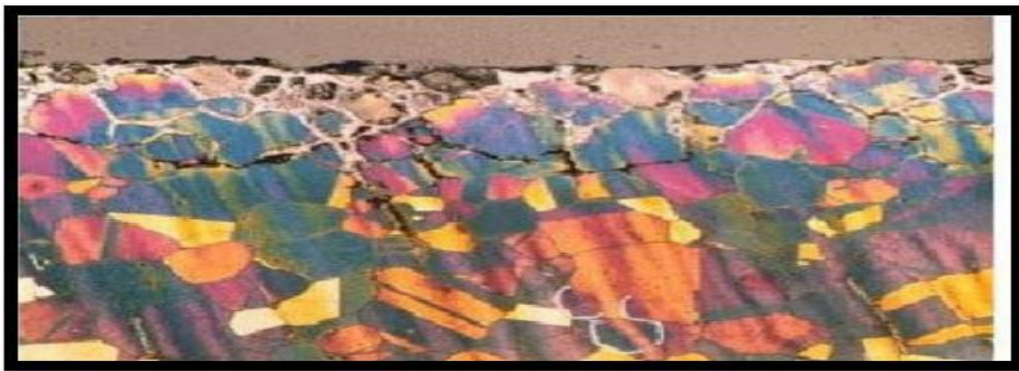


Figure 3 : Le principe de la corrosion intergranulaire.

I-6.2.2. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion résulte de la formation d'une pile d'aération, elle se manifeste par l'attaque préférentielle des zones confinées, comme l'intérieur des assemblages mécaniques



Figure4: Le principe de la corrosion caverneuse

I-6.2.3. Corrosion galvanique

Il arrive souvent, dans les installations industrielles, que deux métaux de natures différentes soient en contact. La différence de potentiel entre les deux métaux forme alors un couple galvanique.

Celui qui présente un potentiel plus élevé lorsqu'il est isolé devient le siège d'un processus cathodique alors que celui qui a le potentiel le moins élevé devient l'anode.

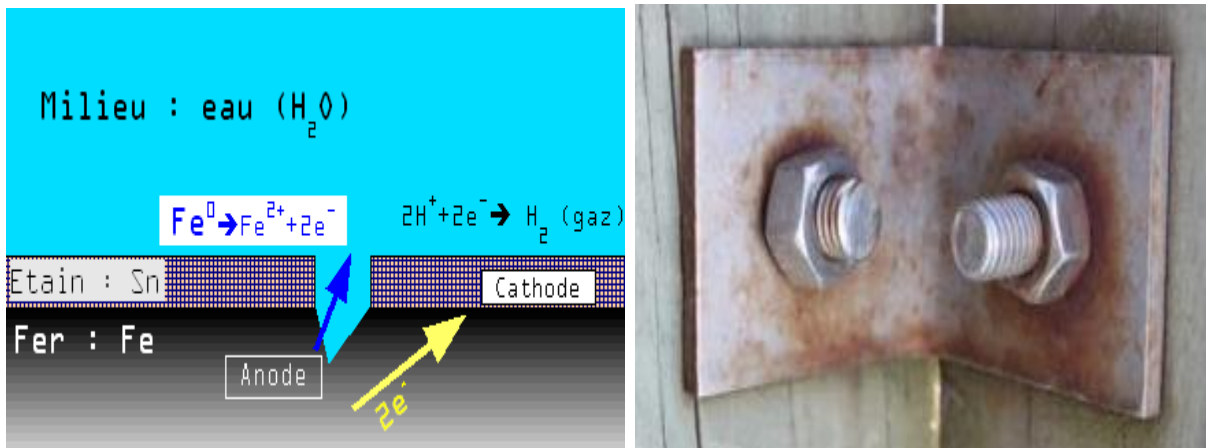


Figure 5 : corrosion galvanique

I-6.2.4. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste intacte [11].

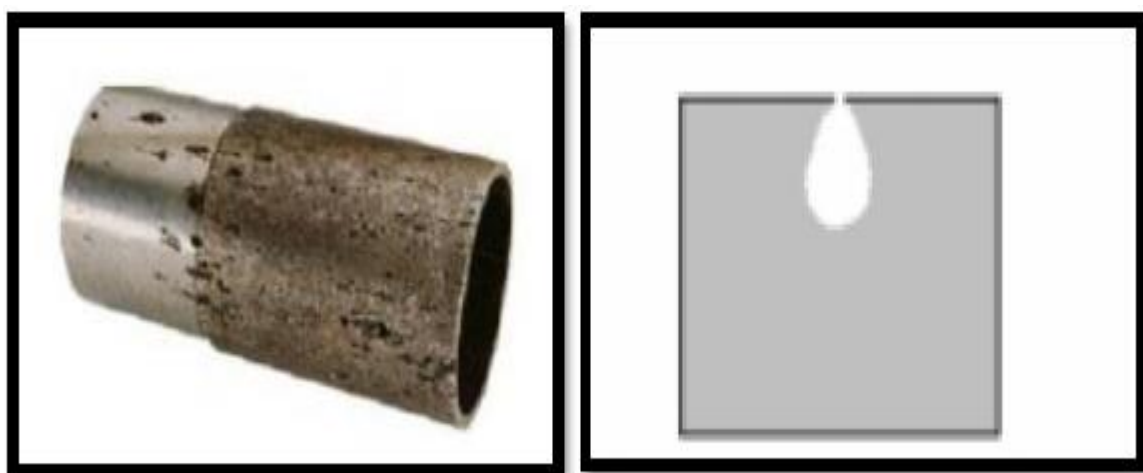


Figure 6 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

I-6.2.5. Corrosion sous contrainte

Elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu (généralement peu prononcée) (Figure 7). C'est le cas de la fragilisation par hydrogène de certains aciers en présence de H₂S, ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénitiques par l'ion chlorure.

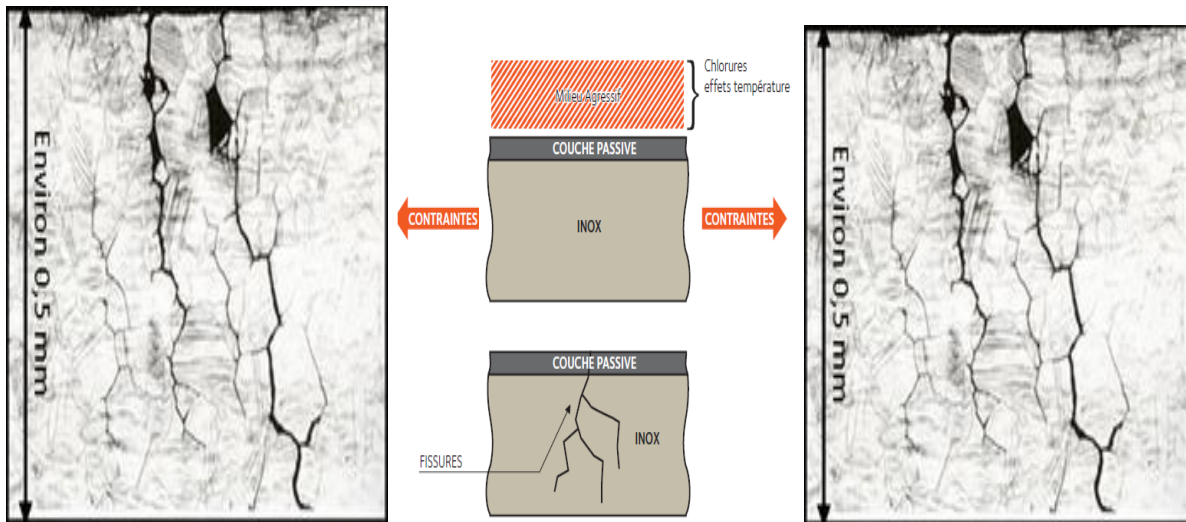


Figure 7 : La corrosion fissurant sous tension.

I-6.2.6. Corrosion sélective

Ce type est dû à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

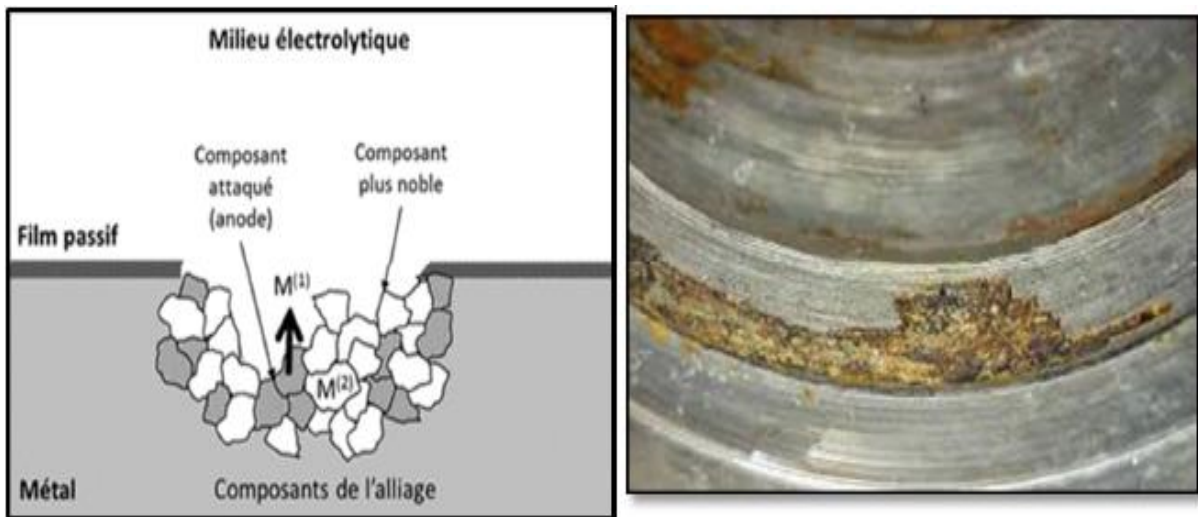


Figure 8 : Corrosion sélective

I-6.2.7. Corrosion érosion

Cette forme de corrosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

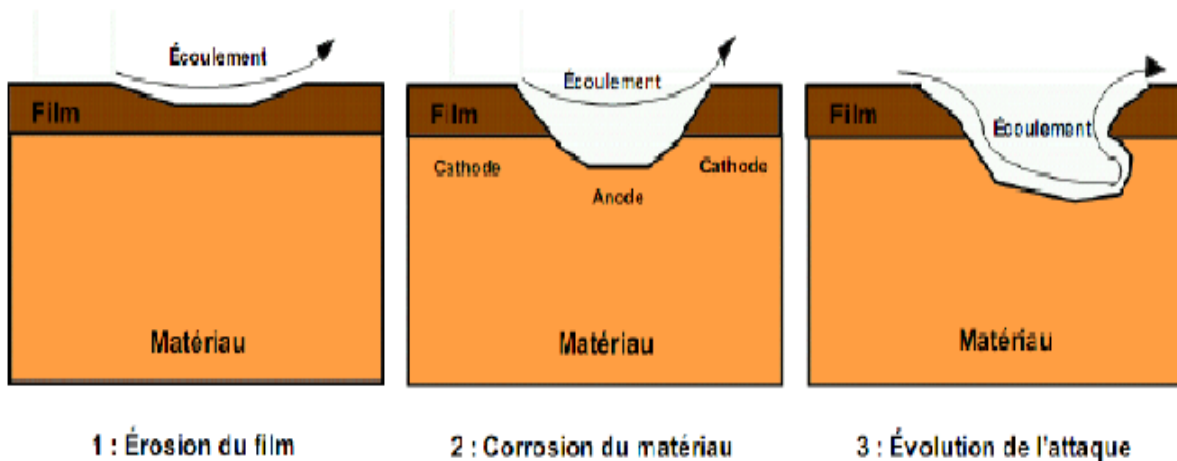


Figure 9 : Corrosion érosion

I-6.2.8. Corrosion fatigue

Elle est provoquée par l'effet combine de tensions mécaniques alternées et d'une attaque du milieu, elle se manifeste par un abaissement de la résistance Du matériau a la fatigue (figure 8). Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de passivation assez lente comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à bases fréquences.



Figure 10 : Corrosion fatigue

I-7. Facteurs de corrosion

Certains facteurs dus à la corrosion des métaux, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

Tableau 1 : Facteurs de corrosion

Facteur liés au milieu.	Facteurs liés au métal.	Facteurs définissant le mode d'emploi.	Facteur dépendants du temps.
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif oxydant - Teneur en oxygène et autre gaz dissous - Résistivité du milieu - Acidité du milieu - Température - Pression - Présence de bactéries - Vitesse d'écoulement 	<ul style="list-style-type: none"> - Homogénéité du métal - Composition de l'alliage - Tendance à la passivation - Impuretés - Traitement thermique et mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique) 	<ul style="list-style-type: none"> - Fatigue, - Modification des dépôts protecteurs, - Dégradation des revêtements - Protecteurs.

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂. [12]

➤ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau. [12]

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [12].

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [12].

➤ **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité une influence sur la conductivité du milieu [12].

I-8. Définition de l'acier

L'acier est un alliage à base de fer additionnel d'un pourcentage de carbone (de 0.008% en masse min). Sa teneur en carbone peut aller jusqu'à 1.2% Au-delà on parle d'aciers sauvages. Le carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés mécaniques des aciers : au-dessous de 0.008 %, l'alliage est malléable et c'est pratiquement de fer pur au-delà de 2.11 %, les inclusions de carbone sont sous forme de graphite fragilisent la microstructure et on parle de fontes. L'augmentations de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique de l'alliage. Pour des aciers ordinaires, ne contenant pas d'éléments d'alliage on peut distinguer : L'acier doux, mi-doux, dur, mi-dur et extra durs (classification traditionnelle). On peut obtenir des aciers ayant des propriétés très variées grâce à l'ajout des éléments d'addition et la mise en œuvre de traitements thermiques appropriés.

On modifie également les propriétés des aciers en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et on parle d'aciers alliés. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes) prenant en surface ou à cœur de la matière ; on parle alors d'aciers traités.

Outre ces diverses potentialités, et comparativement aux autres alliages métalliques, l'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées dans les propriétés mécaniques fondamentales :

- résistance aux efforts : module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique.
- dureté.
- résistance aux chocs (résilience) [13].

I-9. Classification de L'aciers [14]

Plusieurs classifications des aciers se font sur la base de la composition chimique, le procédé d'élaboration et le mode d'emploi. On s'intéresse à quelques classifications :

I-9.1. Classification selon leur composition chimique

On a désigné des alliages de fer et de carbone sous le nom aciers non alliés ou aciers au carbone, des alliages de fer plus ou moins carburés et d'autres éléments, en générale métalliques sous le nom d'acier alliés.

a- Acier au carbone : Contiennent du carbone en proportion croissante, du magnésium en proportion supérieure au carbone et des traces de phosphore de silicium et de soufre [14].

Qualité	C (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)	Allong (%)
Extra-doux	0.15	0.4	0.04	0.03	0.02	30
Doux	0.25	0.4	0.04 0.06	0.03 0.10	0.02 0.03	25
mi-doux	0.35	0.4	0.06	0.15	0.03	20
mi-dur	0.45	0.5	0.06	0.20	0.03	15
Dur	0.55	0.6	0.06	0.25	0.03	10
Extra-dur	0.65	0.7	0.06	0.3	0.03	5

Tableau 2 : Classification des aciers suivant la composition chimique[14]

b- Acier alliés : Composition variable suivant l'emploi, les éléments alliés sont en proportion variant généralement entre 0 et 5% [14].

Tableau 3 : les éléments alliés des aciers alliés[14]

Élément allié	Ratio (%)	Observations
Carbone	0.2÷0.7	
Silicium	0.1÷0.7 2÷4 (aciers spéciaux)	Ressortstôles de transf.
Magnésium	0.3÷0.8 12÷14 (aciers très durs)	Voisferrées
S,P,Cu,Ni,Cr,V,M Olybdène	< 0.1	

I-9.2. Classification par le mode d'emploi

On distingue les types suivants :

- a) **Les aciers de construction** : Ils sont utilisés pour la construction,
- b) **Les aciers à propriétés physiques et chimiques spéciales** : ils contiennent les aciers inoxydables, les aciers à propriétés magnétiques spéciales, les aciers à propriétés de dilatation, etc...
- c) **Les aciers à outils** : ils sont utilisés dans la fabrication d'instruments (permettant de façonner les matériaux). Les nuances d'aciers à outils sont rangées selon le mode de travail de l'outil, en quatre classes comme le montre le tableau.

Tableau 4 : les classes d'aciers à outils [14]

Classes	Caractères communs
Aciers à outils au carbone	Aciers d'usage général
Aciers à outils alliés pour travail à froid	Aciers à haut résistance
Aciers à outils alliés pour travail à chaud	Aciers résistant aux chocs thermiques
Aciers rapides	Aciers sur carburés

Chapitre II

La Protection Contre la Corrosion

Introduction

Différentes mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive par corrosion des différents milieux. La protection la plus fiable immédiate est la prévention à la corrosion par le choix des métaux ou alliages résistants aux milieux agressifs. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception d'une installation, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

II-1. La protection par les inhibiteurs de corrosion

Parmi les différentes méthodes permettant d'éviter ou de prévenir la destruction ou la dégradation de la surface du métal, l'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes connue de protection contre la corrosion et l'une des plus utiles pour l'industrie.

Cette méthode présente l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Le choix de l'inhibiteur repose sur deux considérations : d'une part il peut être synthétisé facilement à partir des matières premières, d'autre part, il contient le nuage d'électrons sur le noyau aromatique ou les atomes électronégatifs tels que l'azote et l'oxygène dans les composés à chaînes relativement longues [21].

II-2. Définition d'un inhibiteur

La norme ISO 8044 donne pour un inhibiteur, la définition suivante : « 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 ».

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajoutée en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus

rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtements, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu.

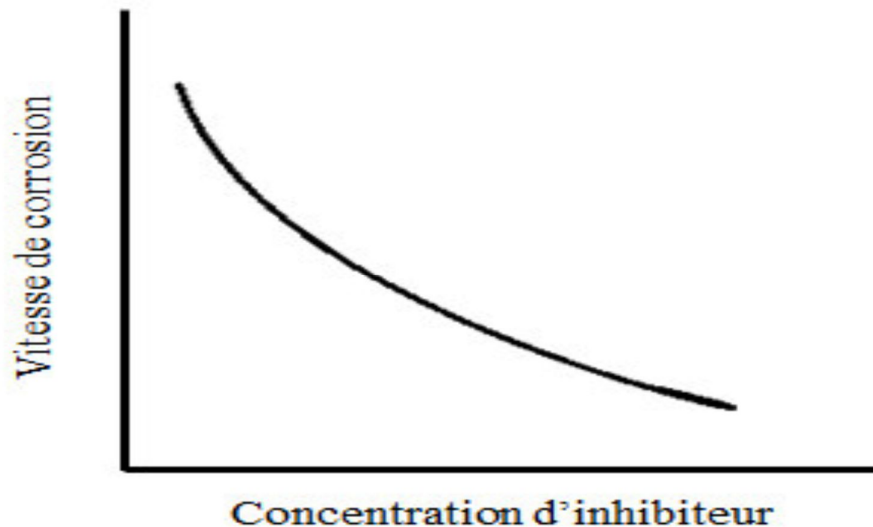


Figure 11 : La vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

II-3. Les propriétés des inhibiteurs

L'inhibiteur doit satisfaire un certain nombre de critères.

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (ex. : risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide)
- Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

II-4. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs [22]

- ❖ **La nature du métal** : un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre, c'est-à-dire la protection de deux métaux nécessite deux inhibiteurs.
- ❖ **La concentration en inhibiteur** : il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut dépasser.
- ❖ **La température** : l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée.
- ❖ **La propreté de la surface métallique** : une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants.
- ❖ **La nature du milieu** : la présence d'ions agressifs (Cl ; SO₄, NO) peut modifier le comportement d'un inhibiteur.

II-5. Domaines d'utilisation [15]

Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels).
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- L'industrie des peintures sur métaux.

La protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

II-6. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières. La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux); le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application [15].

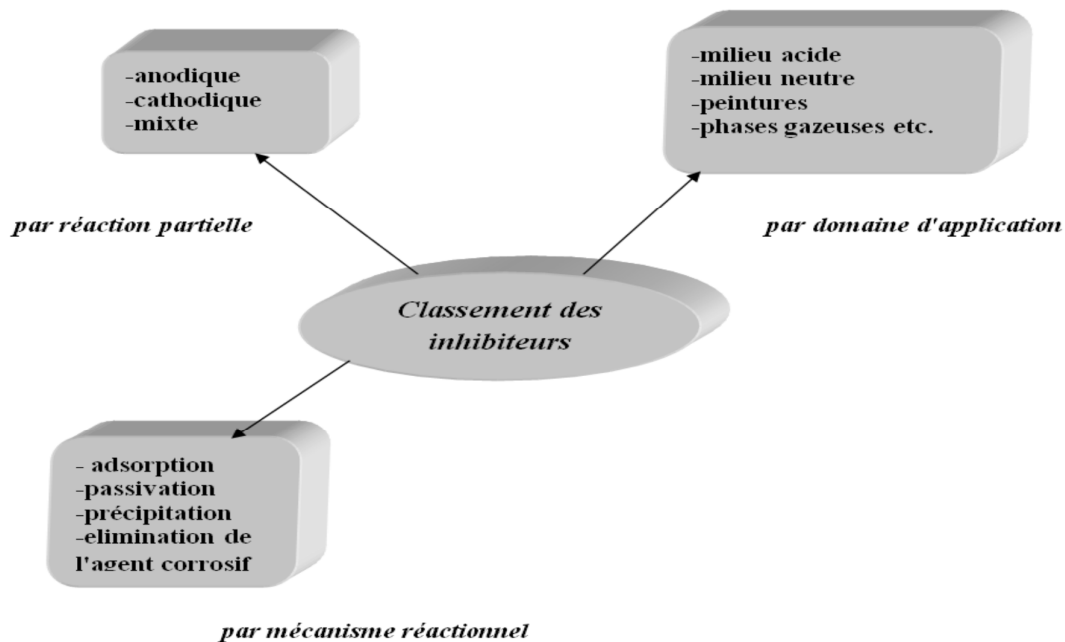


Figure 12 : classements des inhibiteurs

II-7- Les classes des inhibiteurs [23]

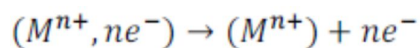
Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

II-7-1- Classement par mécanisme d'action électrochimique :

L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal conduit au blocage de sites réactionnels, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux), et, de ce fait, il en résulte une diminution du courant de corrosion.

II-7-1-1 Inhibiteur anodique :

Également appelé inhibiteur de passivation ; si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal ou la réaction suivante se déroule, il s'agit d'un **inhibiteur anodique** (figure 13).



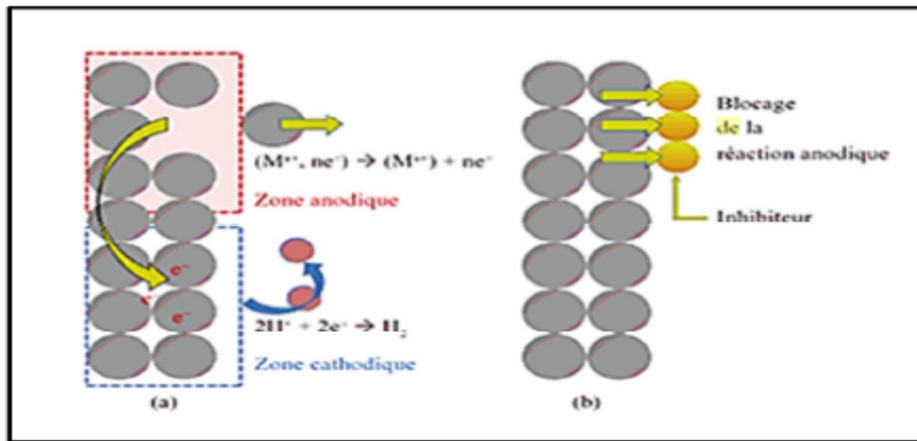


Figure 13: Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

La figure 14 montre un schéma de polarisation potentiostatique d'une solution avec un Inhibiteur anodique. La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et de potentiel de corrosion du métal est décalé a des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant diminue avec la présence de l'inhibiteur de corrosion.

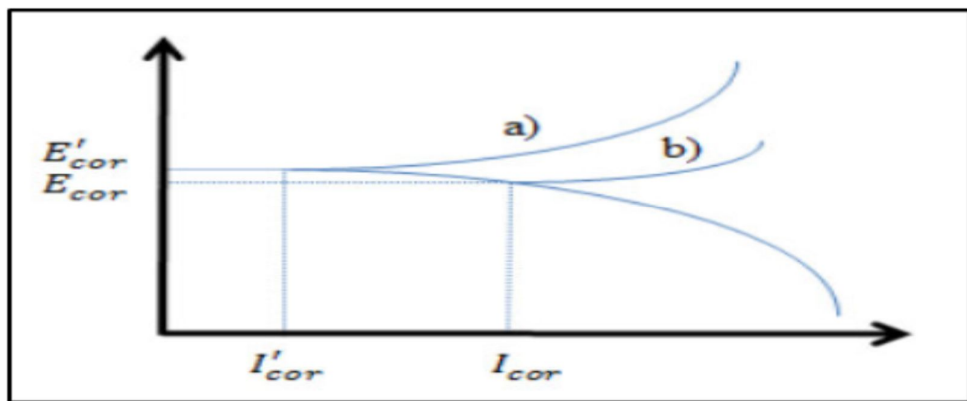


Figure 14: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur anodique (a) sans inhibiteur (b)

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques M^{n+} produites sur l'anode, formant généralement, des oxydes insolubles qui se déposent sur la surface métallique en tant que film insoluble et imperméable a l'ion métallique. De l'hydrolyse des inhibiteurs se

traduit des ions OH⁻. La figure 15 montre comment est le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique.

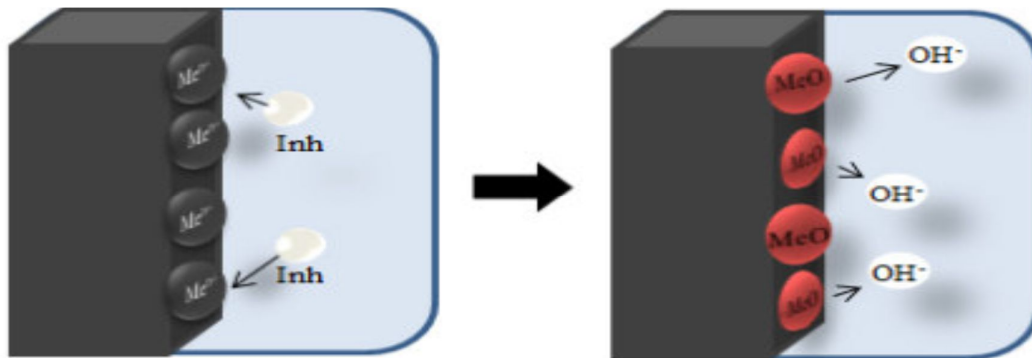
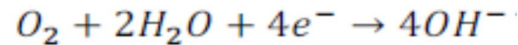


Figure 15 : Illustration des effets des inhibiteurs inorganiques anodiques et leur mécanisme d'action

II-7-1-2 Inhibiteur cathodique :

Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites cathodiques de réduction d'un oxydant contenu dans la solution. Il s'agit d'un **inhibiteur cathodique** (figure 16).

En milieu aqueux **neutre** ; la réaction cathodique suivante :



S'effectue essentiellement sur les portions de surface a nue et stabilise la couche d'oxyde protectrice.

En milieu aqueux **acide**, la réaction cathodique :

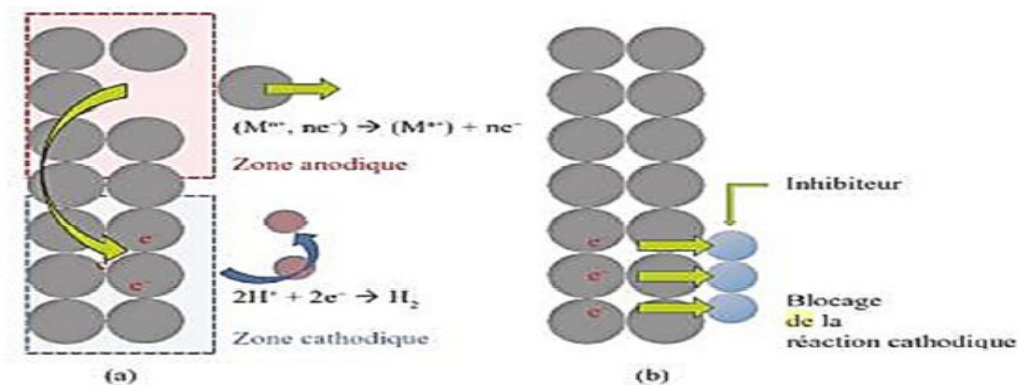
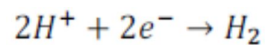


Figure 16: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

La figure 17 montre un exemple d'une courbe de polarisation du métal de la solution avec un inhibiteur cathodique.

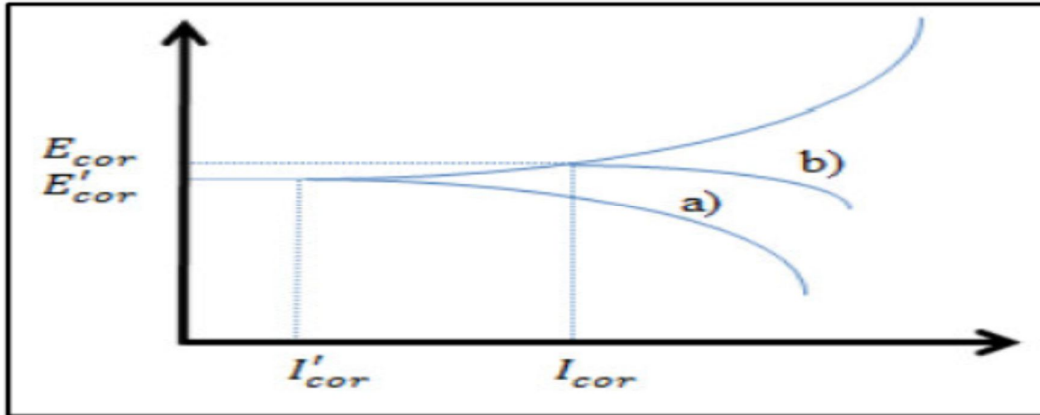


Figure 17: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur cathodique (a) par rapport a la même solution, sans inhibiteur (b)

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipites insolubles sur le métal, le couvrant. Ainsi, limite le contact métallique avec l'environnement, même s'il est totalement immergé, ce qui empêche l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ainsi ; il est considérablement plus sûr que l'inhibiteur anodique.

La figure 18 montre l'illustration de l'effet mécanique d'inhibiteurs cathodique pour retenir le processus de la corrosion.

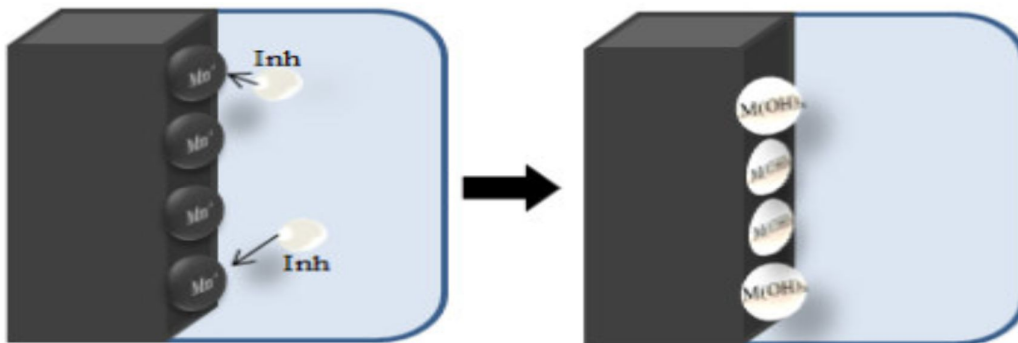


Figure 18 : illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques

II-7-1-3 Les inhibiteurs mixtes :

Si l'inhibiteur s'adsorbe indifféremment sur les deux types de sites, il s'agit d'un **inhibiteur mixte**, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

En se combinant au cation métallique ou à l'anion provenant des réactions de surface, l'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde (figure 19).

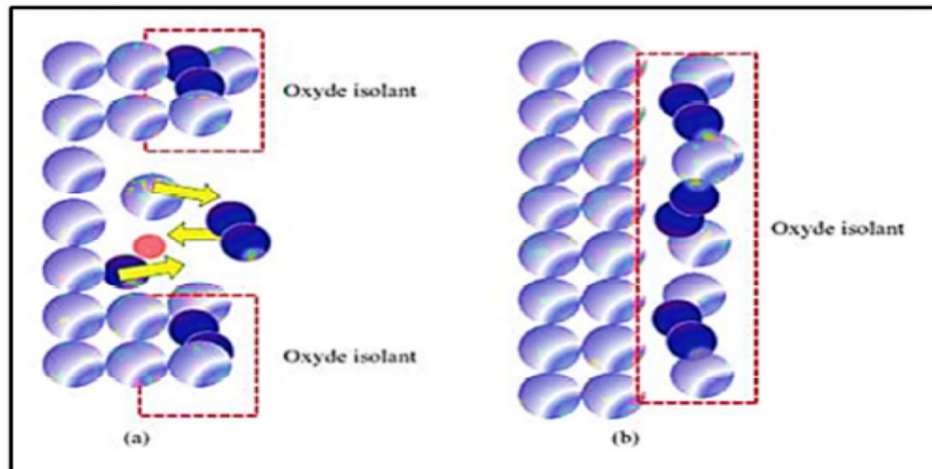


Figure 19 : Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle

II-7-2- Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

II-7-2-1- Les inhibiteurs organiques [16] :

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

- la radicale amine (-NH₂).
- le radical hydroxyle (-OH).
- le radical carboxyle (-COOH).
- le radical mercapto (-SH).

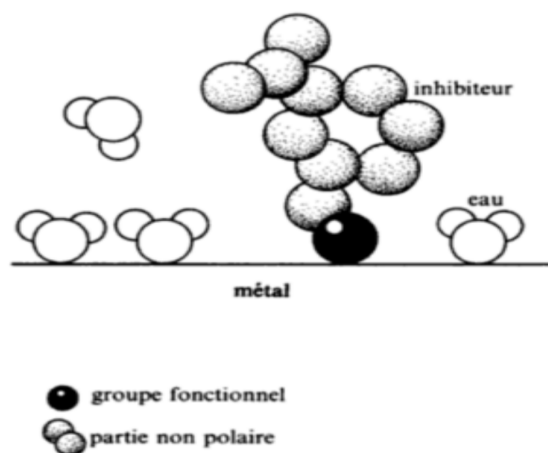


Figure 20 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique :
Molécule amphiphile : partie hydrophile et hydrophobe

II-7-2-2 Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivant (nitrites et oxo-anions de type MeO_4^{x-}). Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [17].

II-7-3 Classification selon le mécanisme d'action

II-7-3-1 Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (figure 21) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de

l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux[18].

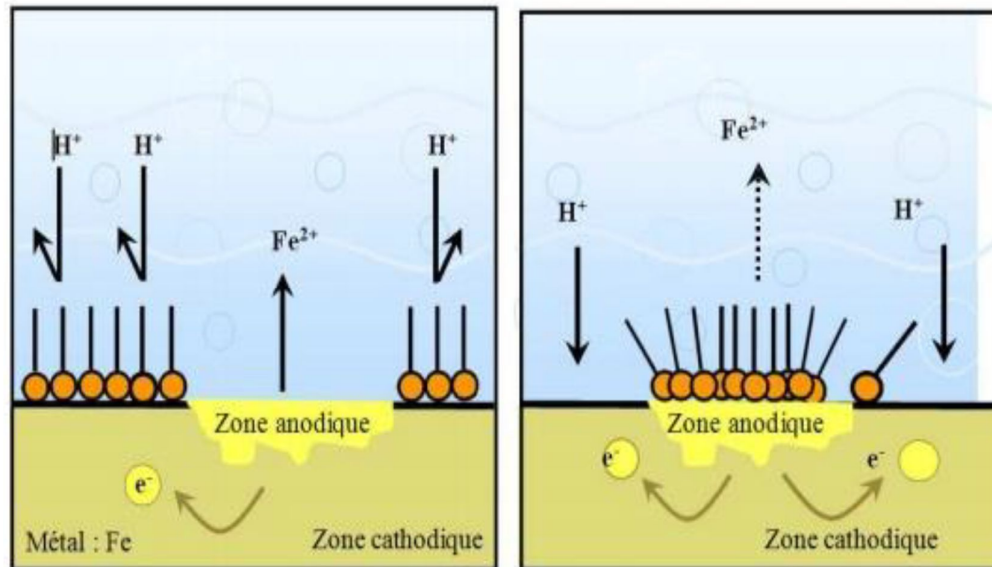


Figure 21 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide[18]

II-7-3-2 Mécanisme d'action interfacial

Ce deuxième mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

Ces derniers ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); conduisant à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple

adsorption à la surface du métal (cas des amines filmantes pour la protection de l'acier) en milieu aqueux de pH neutre [15].

II-8 Les méthodes d'évaluation de la corrosion

II-8-1 La gravimétrie

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important [19], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse ΔM subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \Delta M / S.t$$

V peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = [(V - V_{inh}) / V] \times 100\%$$

Où V et V_{inh} sont les vitesses de corrosion après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [17].

II-8-2 Méthodes électrochimiques [20].

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

II-8-3 Méthode stationnaire : 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

Chapitre II : La protection Contre La Corrosion

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 21) [17].

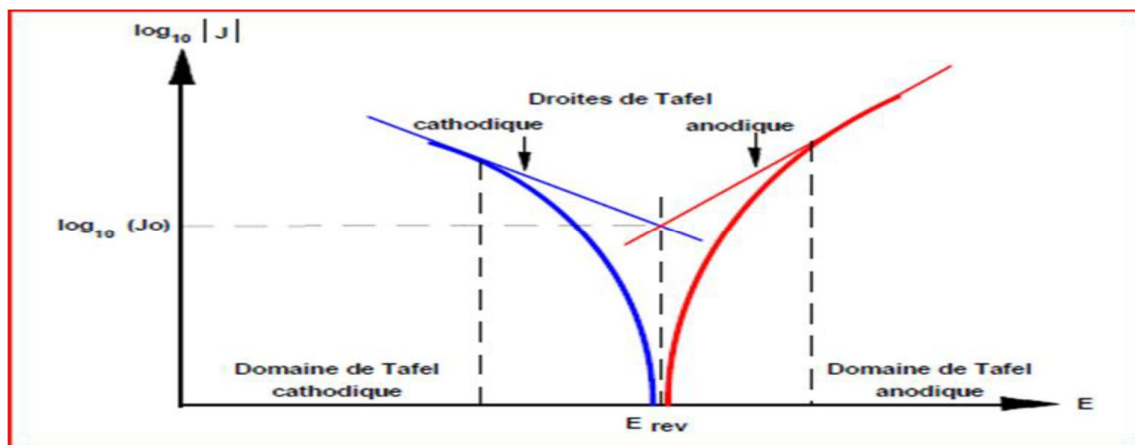


Figure 22 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Figure : 35) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution

du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

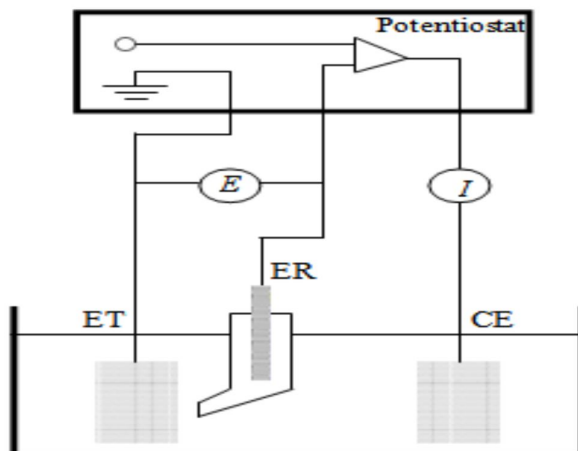


Figure 23 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode [17]

II-8-4 Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : les méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (*S.I.E.*) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La *S.I.E.* est employée aujourd'hui dans les domaines suivants :

- la photo électrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bio électrochimie,
- la corrosion et son inhibition [17].

II-9 Conclusion

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des Matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique. Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables. Ce travail présente une synthèse d'extraits de plante (Laurier et Matricaria chamomilla (camomilla)) et l'utilisation comme inhibiteur de corrosion dans le milieu acide chlorhydrique.

[24]

Chapitre III

Matériels et Méthodes

Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse physiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent sur la surface au cours de la détérioration d'un métal.

III-1 Matériau d'étude

L'acier utilisé est un acier micro allié de norme API 5L X 60 utilisé généralement pour construction des pipelines d'hydrocarbures (gazoduc et oléoduc).

Cet acier (API 5L X60) est désigné par sa limite élastique.

- API 5L signifie : pipeline.
- X60 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X42, X70.
- Le chiffre 60 signifié : 60000 psi, c'est la limite d'élasticité de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré) [25].

III-1.1 Propriétés métallurgiques (Composition chimique (CC))

Le matériau d'étude est l'acier micro allié de norme API 5L X60 destinée pour la fabrication des tubes hélicoïdaux. L'acier présente une fine microstructure de type ferrito-perlitique. La composition chimique de l'acier grade API 5L X60 présenté sur Le tableau 5 est donnée après prise d'échantillon sur machine MECAPOL.

Tableau 5 : Composition chimique d'acier au carbone X60.

Elément	C%	Si%	Mn%	P%	Cr%	Mo%	Ni%	S%	Co%
X60	0.095	0.190	1.390	0.013	0.029	0.038	0.005	0.005	0.004
Elément	Al%	B%	Cu%	Nb%	Ti%	V%	W%	N%	Fe%
X60	0.048	0.000	0.026	0.042	0.016	0.046	0.010	0.004	98.093

III-1.2 Propriétés mécanique

Tableau 6 : Caractéristiques mécanique de l’X60 selon l’API5L.

Caractéristiques API5L	EPAISSEUR Mm	Re (MPa)	Rm (MPa)	A(%)	Rc/Rm
X60	5-25	414-565	517-758	≥ 30	0.80

1Mpa = 1N/mm²

- **Re** : la limite d’élasticité. (Mpa)
- **Rm** : la résistance à la traction. (Mpa)
- **A%** : le pourcentage d’allongement après rupture. [26]

III-1-3 Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier X60, Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés de diamètre 1 cm et de l’épaisseur 1.3 cm La forme et les dimensions des échantillons, utilisés dans les essais, sont données sur la Figure 24.

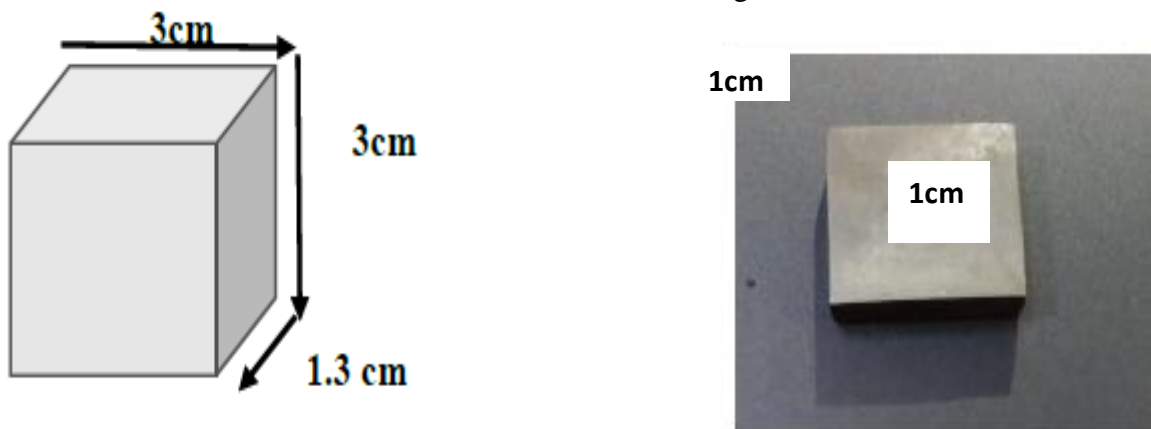


Figure 24 : a) Forme et dimensions des échantillons en cm, b) L’échantillon de l’acier.

III-1-4 Préparation de la surface

- La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante : 60,120,180,220,320,400,1000,2000. Après le polissage les échantillons sont rincés à l’eau distillée Ensuite, on les rince avec l’acétone, rincé encore une deuxième fois avec de l’eau distillée, Ensuite séchés à l’air comprimé afin d’obtenir une surface lisse, ayant un aspect d’un miroir.



Figure 25 : L'état de la surface d'acier X60 après le polissage destiné à l'observation optique.

- Ensuite Les échantillons sont raccordés à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur.
- L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 12 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant des électrodes de travail d'une surface de 1cm^2 .

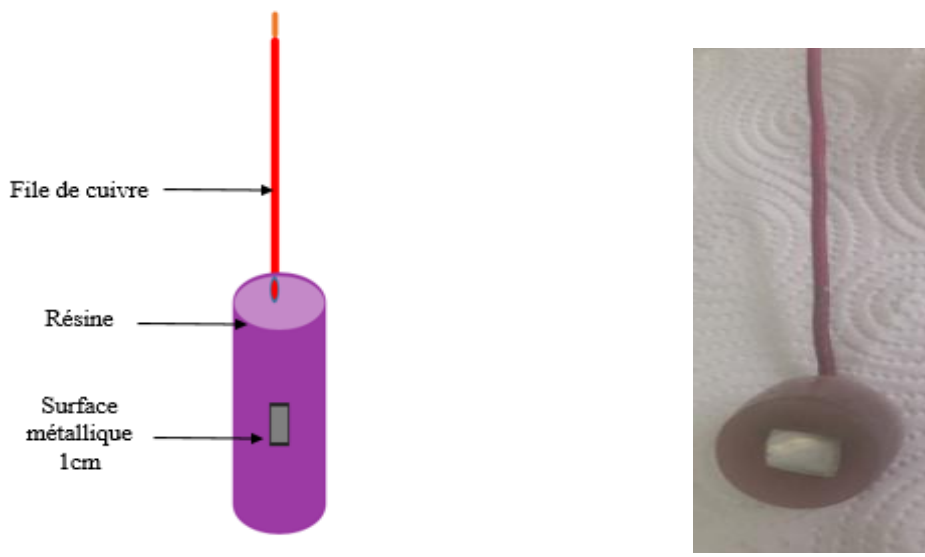


Figure 26 : Représentation de la préparation de l'électrode de travail en acier au carbone X60.

III-1-5 Solution utilisée

A partir d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique (mère) on a préparé une solution de concentration 1 M.

Tableau 7 : Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.

Forme brute	HCl
Densité	1,190g/cm ³
Masse molaire	36,46 g/mol
Pureté	36,5%

La dilution est une opération qui consiste à diminuer la concentration d'un soluté dans une solution en ajoutant du solvant, sans ajouter de soluté.

L'objectif est d'obtenir une concentration précise plus faible pour réaliser des expériences ou des analyses chimiques avec plus de sécurité ou de précision.

Lorsqu'on dilue une solution, on conserve la quantité de matière (ou le nombre de moles) du soluté présent dans le volume prélevé de la solution mère. Ce qui change, c'est le volume total, donc la concentration diminue.

"Pour effectuer une dilution, on applique la relation ($c_1 \cdot v_1 = c_2 \cdot v_2$) qui permet de calculer le volume de la solution mère à prélever."

- $600 \cdot v_1 = 400 \cdot 100$
 $v_1 = 400 \cdot 100 / 600 = 66,7 \text{ ml}$.
- $600 \cdot v_2 = 200 \cdot 100$
 $v_2 = 200 \cdot 100 / 600 = 33,3 \text{ ml}$.
- $600 \cdot v_3 = 300 \cdot 100$
 $v_3 = 300 \cdot 100 / 600 = 50 \text{ ml}$.
- $600 \cdot v_4 = 100 \cdot 100$
 $v_4 = 100 \cdot 100 / 600 = 16,7 \text{ ml}$.



Figure 27 : Représentation des échantillons après dilution en fonction de la concentration.

III-2 Préparation d'inhibiteurs

III-2-1 Matériel et réactif utilisé

Pour assurer une extraction précise et efficace des composés des deux échantillons (camomille, laurier), une série d'outils et d'équipements de laboratoire a été utilisée. Ces outils comprennent :

- Flacons Erlenmeyer : utilisés pour mélanger les échantillons avec les solvants pendant le processus d'extraction.
- Béchers : pour préparer les solutions ou les échantillons avant l'extraction.
- Fioles jaugées : pour préparer des quantités précises de solutions ou de solvants.
- Ampoules à décanter : pour séparer les phases aqueuse et organique lors de l'extraction liquide-liquide.
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante : pour assurer un mélange homogène et chauffer la solution si nécessaire, par exemple lors d'une extraction thermique.
- Tubes à essai et porte-tubes : pour traiter de petites quantités d'échantillons et tester l'extraction avant l'échelle de laboratoire.
- Filtres et cônes filtrants : pour éliminer les impuretés solides et obtenir une solution filtrée après l'extraction.
- Pipettes et micropipettes : pour doser précisément les liquides et les extraits.

- Balance électronique : pour mesurer avec précision les quantités des échantillons (camomille, laurier).
- Four de séchage ou étuve : pour sécher les extraits après l'évaporation des solvants.
- Évaporateur rotatif (si disponible) : pour concentrer les extraits par évaporation sous pression réduite des solvants.
- Tamis ou filtre : pour séparer les parties solides des plantes, comme les feuilles de laurier ou les fleurs de camomille, avant l'extraction.

Méthanol : pour dissoudre les échantillons et pour la filtration on utilise :

- 1-Papier de filtration.
- 2-Entonnoir (Fennell).
- 3-Flacons de collecte (Collection flasks).
- 4-Tissu de filtration (Cheesecloth ou Muslin Cloth).
- 5-Appareil de filtration sous vide (Vacuum filtration apparatus).

III-2-2 Préparation des échantillons végétaux avant l'extraction

Les échantillons végétaux utilisés dans ce travail sont : fleurs de camomille et feuilles de laurier.

III-2-2-1 Préparation de l'échantillon de camomille

Les fleurs de camomille ont été collectées puis nettoyées manuellement pour éliminer les impuretés et les résidus de poussière. Elles ont ensuite été laissées à sécher à température ambiante, à l'abri de la lumière directe du soleil, afin de préserver les composés actifs tels que les huiles essentielles et les flavonoïdes. Une fois le séchage complet, les fleurs ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique de laboratoire, afin d'obtenir une poudre fine et homogène. Le broyage a été suivi d'un tamisage pour éliminer les particules grossières ou non désirées. La poudre obtenue a été conservée dans un flacon en verre hermétiquement fermé, placé dans un endroit sec et frais, en attendant son utilisation dans le processus d'extraction. Les images suivantes illustrent les différentes étapes de préparation, du séchage jusqu'à l'obtention de la poudre finale.

Les images 1, 2 suivantes illustrent les différentes étapes de préparation, du séchage jusqu'à l'obtention de la poudre finale.



Image 1 : l'état des fleurs de camomille avant le broyage.



Image 2 : Le broyage de la camomille après avec un broyeur électrique.

III-2-2-2 Préparation de l'échantillon de laurier

Les feuilles de laurier ont été collectées puis nettoyées manuellement pour éliminer les impuretés et les résidus de poussière. Elles ont ensuite été laissées à sécher à température ambiante, à l'abri de la lumière directe du soleil, afin de préserver les composés actifs tels que les huiles essentielles et les composés phénoliques. Une fois le séchage complet, les feuilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique de laboratoire, afin d'obtenir une poudre fine et homogène. Le broyage a été suivi d'un tamisage pour éliminer les particules grossières ou non désirées. La poudre obtenue a été conservée dans un flacon en verre hermétiquement

Chapitre III : Matériel et Méthode

fermé, placé dans un endroit sec et frais, en attendant son utilisation dans le processus d'extraction. Les images suivantes illustrent les différentes étapes de préparation, du séchage jusqu'à l'obtention de la poudre finale.

Les images 3,4 suivantes illustrent les différentes étapes de préparation, du séchage jusqu'à l'obtention de la poudre finale.



Image 3 : Feuilles de laurier avant broyage.



Image 4 : Les feuilles de laurier après broyage.

III-2-3 extractions

L'extraction est un procédé qui consiste à séparer un ou plusieurs composés chimiques d'une matrice à l'aide d'un solvant approprié. Ce processus repose sur la différence de solubilité des substances à extraire dans le solvant par rapport à la matrice d'origine.

Après la préparation des échantillons des plantes de camomille et de la feuille de laurier, le processus d'extraction a été lancé en utilisant du méthanol, qui a été réalisé à travers les étapes suivantes :

III-2-3-1 Préparation des échantillons

Après avoir séché les plantes et les avoir broyées à l'aide d'un moulin spécialisé, la quantité obtenue de la poudre a été pesée à l'aide d'une balance précise avant le début du processus d'extraction (voir image pesée des plantes après broyage et avant l'extraction).



Figure 28 :a) Représentation des échantillons 50 g de laurier, b) 50 g de camomille.

III-2-3-2 Préparation du solvant

Le méthanol a été préparé comme solvant principal pour l'extraction des composés actifs des plantes étudiées. Une quantité déterminée de méthanol a été ajoutée à chaque échantillon de poudre selon un rapport massique fixe. Les mélanges ont été soigneusement homogénéisés par agitation, afin d'assurer un contact maximal entre la poudre végétale et le solvant (Figures 29, 30).



Figure 29 : Mélange préparé à partir de 300ml méthanol et la camomille.



Figure 30 : Mélange préparé à partir de 250ml méthanol et Laurier.

Les deux mélanges ont été laissés à macérer dans des flacons hermétiquement fermés pendant 24 à 72 heures à température ambiante, avec agitation occasionnelle.

III-2-3-3 Filtration

La filtration est un procédé de séparation des composants d'un mélange en fonction de leur taille, où les particules solides sont retenues par un milieu filtrant (filtre en papier ou une membrane), tandis que le liquide ou le gaz passe à travers ce milieu.

Après une période de 24 heures, les deux mélanges (camomille et laurier) ont été filtrés selon les étapes suivantes :

1-Placer du papier de filtration dans un entonnoir.

2-Ajouter le premier mélange dans l'entonnoir et laisser filtrer pour obtenir le premier extrait.

3-Réitérer le processus pour les deux autres mélanges, un à un, en utilisant du papier de filtration frais à chaque fois.

4-Collecter les extraits filtrés dans des flacons ou des récipients appropriés. Comme le montre la Figure31 :

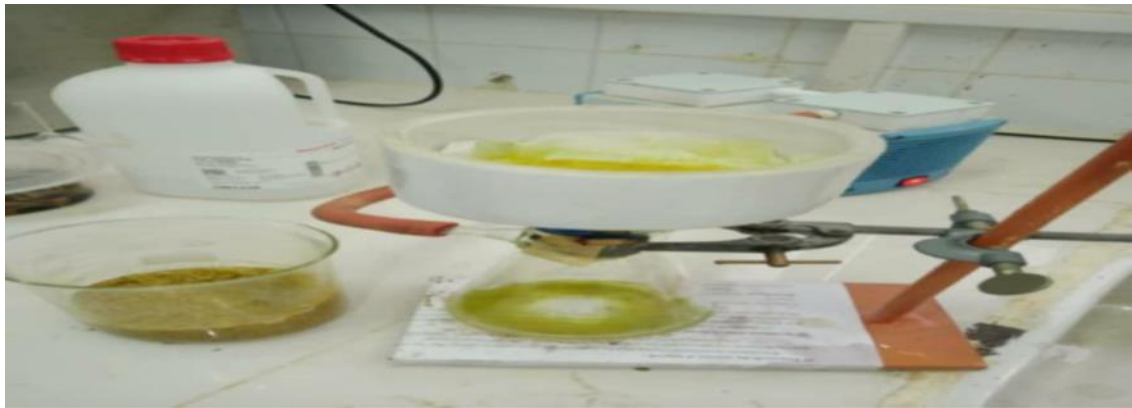


Figure 31 : Représentation de la filtration des échantillons.

Une seule méthode de filtration a été utilisée pour les deux plantes, comme illustré sur Figure 31. Après la filtration, deux extraits végétaux distincts ont été obtenus, chacun provenant d'une plante étudiée séparément. La même méthode de filtration a été utilisée afin d'uniformiser les conditions d'extraction, permettant ainsi une comparaison efficace des deux extraits en termes de composition ou d'efficacité.

-Les extraits obtenus sont présentés dans les figures suivantes :

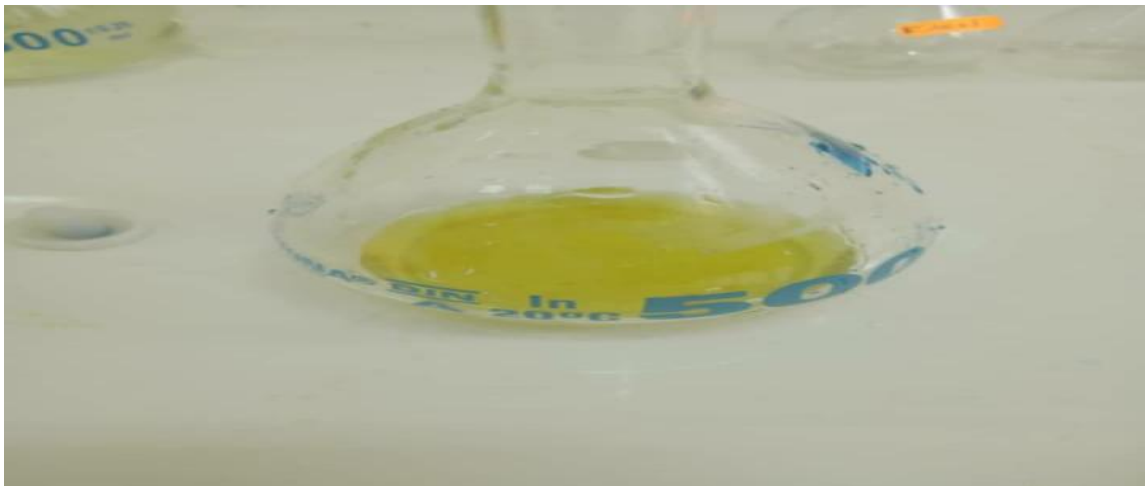


Figure 32 : Extrait des plantes après la filtration.

Après l'extraction, le mélange est placé dans un évaporateur rotatif afin de séparer l'extrait du méthanol Comme le montre la Figure 33 :



Figure 33 : Le processus de séparation des échantillons par le rota-vapeur.



Figure 34 : Représentation d'extrait brut concentré sous pression réduite au rota-vapeur.

"Après cette étape de séparation, on obtient un extrait isolé du méthanol, qui sera utilisé ultérieurement dans d'autres opérations." Comme le montre la Figure 34 :

Après l'extraction du méthanol, nous mettons l'échantillon dans un tube et le laissons sécher, comme le montre la Figure 35 :

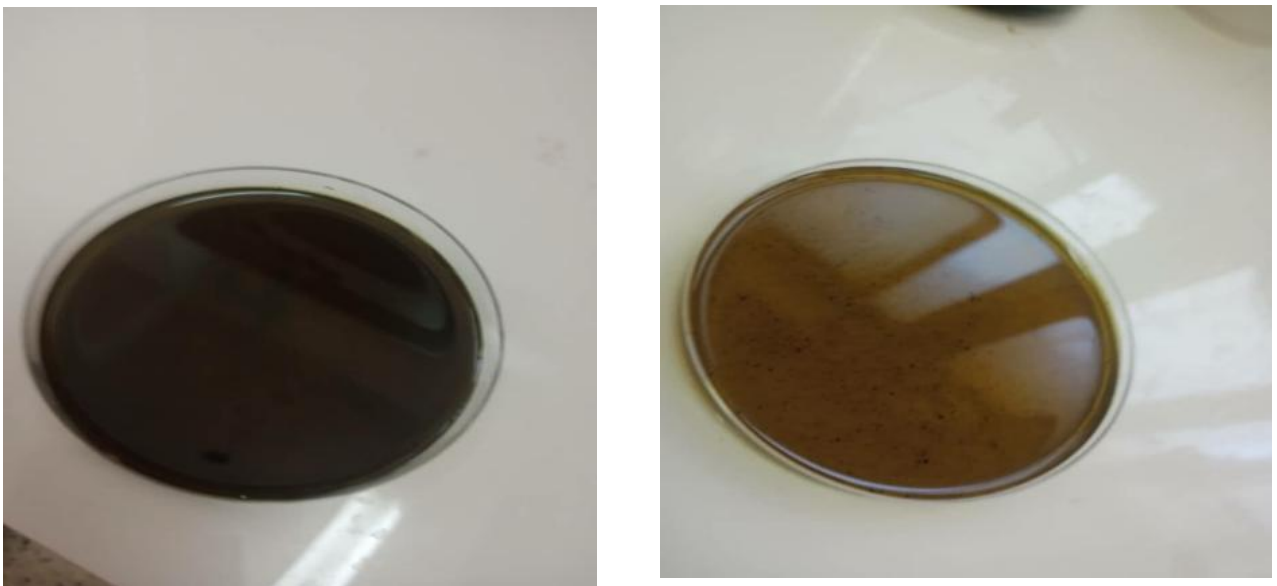


Figure 35 : Représentation des extraits bruts de camomille et laurier.

III-2-3-4 Electrolyte utilisé

Les essais ont été effectués dans la solution d'acide chlorhydrique 1M, sans et avec agitation et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait brut de camomille et laurier, nous avons utilisé la relation de la dilution suivante :

$$C1. V1 = C2. V2$$

On mesure 82ml de HCl dans 1l d'eau distillée pour faire une solution 1M de HCl

$$m = n \text{ eq (HCl)} * V * N$$

$$m = 36.5 * 1 * 1 = 36.5g$$

$$100g \longrightarrow 37g(\text{HCl})$$

$$x \longrightarrow 36,5g$$

$$V_{\text{HCl}} = 98,6 : 1,2 = 82,1\text{ml DE HCl}$$

Ainsi on prépare des différentes concentrations de l'inhibiteur par dilution de la solution mère de chaque inhibiteur.

Nous avons préparé des solutions à différentes concentrations d'inhibiteurs de 100 ppm, 200 ppm, 300ppm ,400ppm, pour réaliser nos essais électrochimiques, afin de mettre l'importance de l'efficacité et les interactions produites entre l'acier X 60 et la solution corrosif HCl 1M.

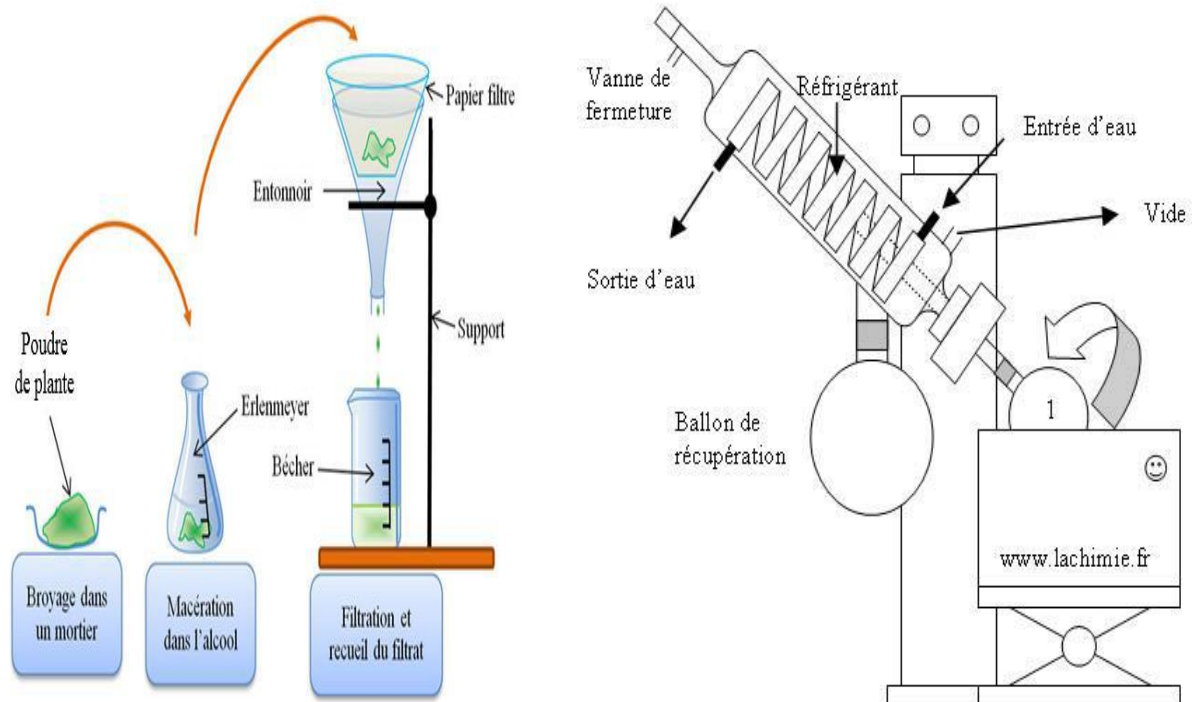


Figure 36 : Schéma qui présente la méthode de macération et évaporation (rota-vapor).

La figure 36 présente les différentes étapes utilisées pour obtenir l'extrait des plantes utilisées dans ce travail, cette procédure permet la contribution et l'efficacité des composés et des molécules active dans les plantes.

III-3 Méthodes électrochimiques

III-3-1 Méthodes stationnaires ou quasi-stationnaires.

III-3-1-1. Courbe de potentiel d'abandon (E-t)

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, le métal a tendance à se dissoudre et par conséquent à se corroder. Le métal se charge négativement quand les ions positifs passent en solution, il prend un potentiel qui évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée : potentiel de corrosion ou de dissolution.

Le potentiel de dissolution dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température. Lorsque l'on mesure OCP d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre, d'autre part l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène [27] Les courbes potentiels-temps peuvent présenter différents aspects, la Figure 37 montre les différentes formes des courbes de potentiel de la dissolution ou potentiel d'abandons en fonction du temps d'immersion [28]. Ou d'un autre termes la variation libre à circuit ouvert en fonction du temps, où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre.

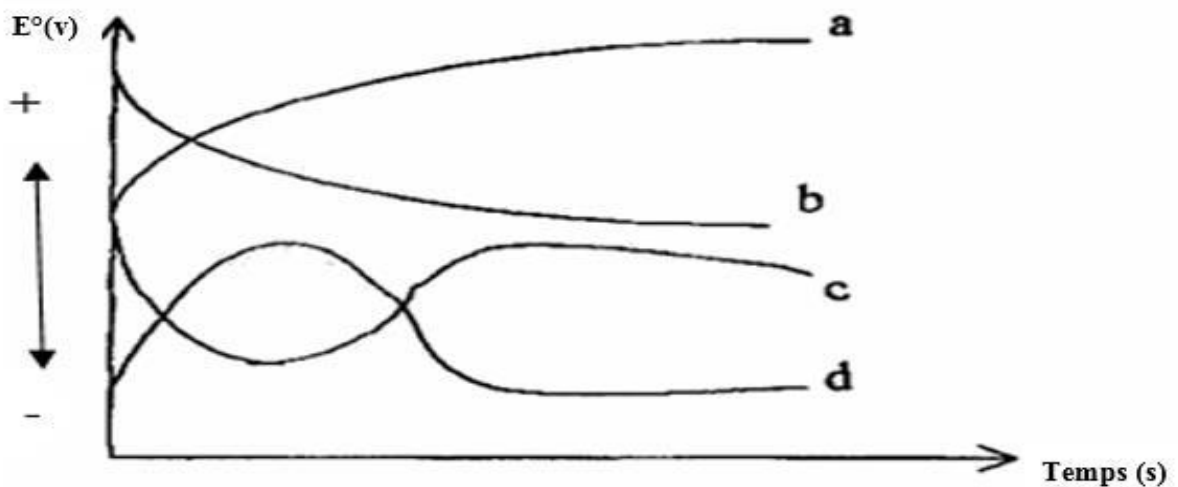


Figure 37 : Evolution du potentiel d'abandon d'une électrode en fonction du temps.

La courbe (a) : la tension devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur dit film de passivation.

La courbe(b) : mise en solution continue du métal, le potentiel devient moins noble.

La courbe (c) : passivation apparaissant après un début d'attaque.

La courbe(d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

III-3-1-2 Courbes de polarisation potentiodynamiques

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique [29]. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliées à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage (**Figure 38**). L'avantage des méthodes électrochimiques (**polarisation potentiodynamique**) est la réalisation rapide des essais, dont les principes sont basés sur la mesure de la densité de courant (**I**) en fonction du potentiel appliqué (**E**) à l'électrode de travail.

Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels à l'électrode de travail grâce à la contre électrode, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (**I_{corr}**), les pentes de **Tafel**, la résistance de polarisation (**R_p**). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge.
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière.
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

La forme des courbes de polarisation est très sensible aux conditions opératoires des essais tel que : la préparation de l'électrode de travail (état de surface, la température, l'agitation, etc.).

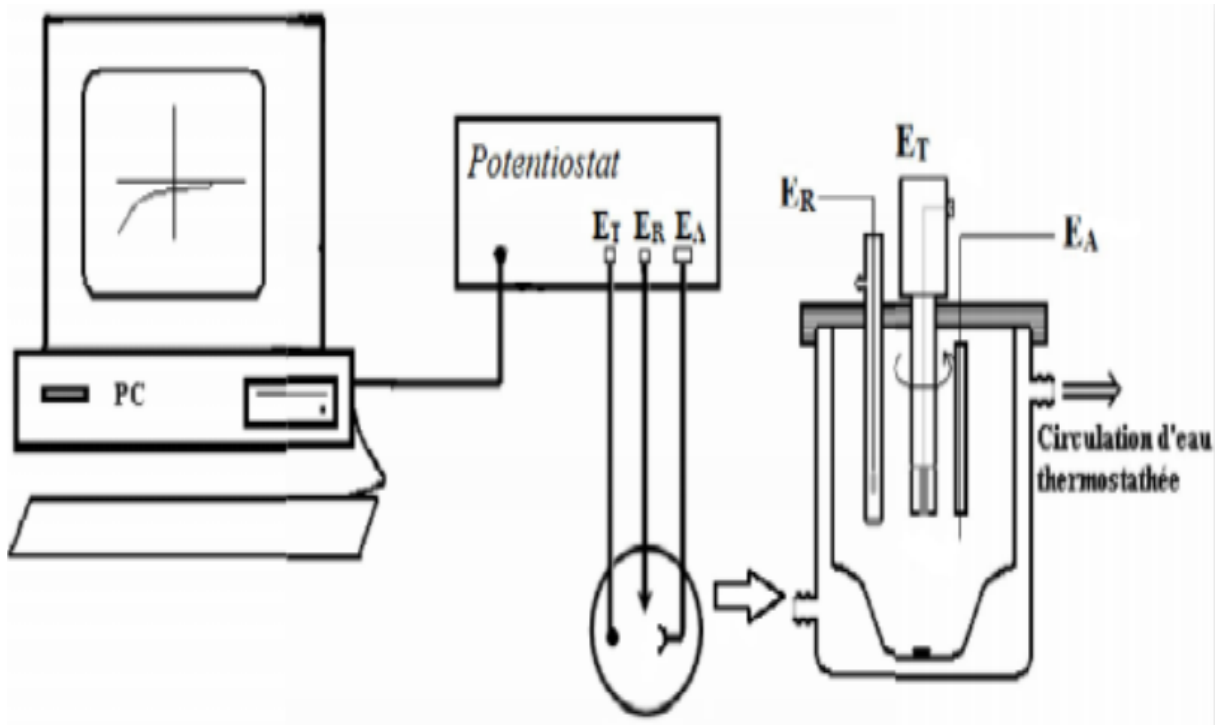


Figure 38 : Schéma et Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

ET : électrode de travail, **ER** : électrode de référence, **CE** : contre électrode.

La **Figure 39** représente une cellule électrochimique à trois électrodes.

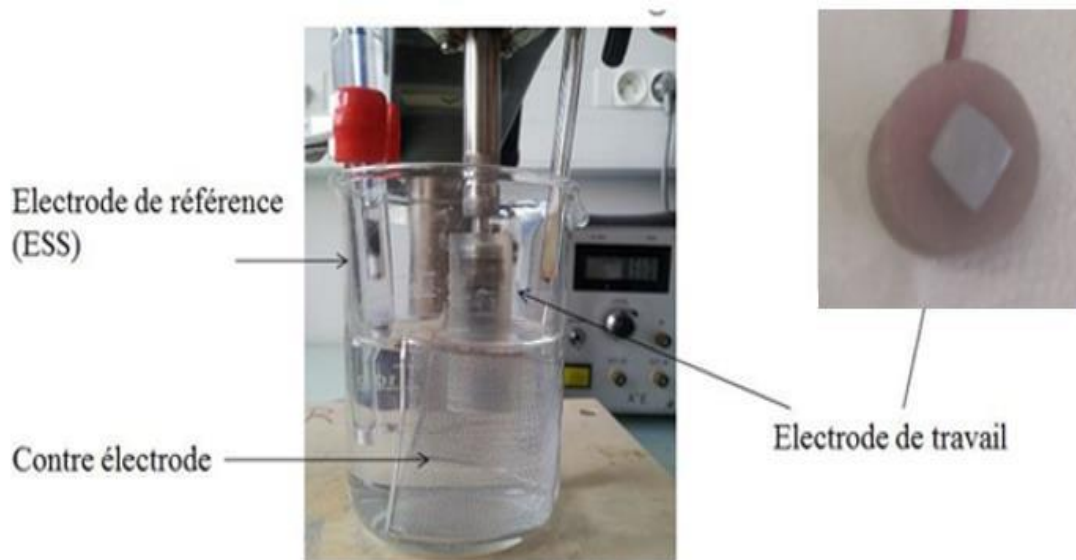


Figure 39 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

La courbe de polarisation globale obtenus on utilisons le dispositif expérimental exposé sur la Figure 38, comprend deux domaines apparents :

- Le domaine cathodique ;
- Le domaine anodique.

III-3-1-3 Détermination de la vitesse de la corrosion

III-3-1-3-1 Droites de Tafel

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur du potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion [30].

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

$$\eta_a^A = b_a \log(I/I^0) .$$

$$\eta_c^A = -b_c \log(I/I^0)$$

Si nous traçons $E = f(\log(i))$ (figure 40), nous mettons en évidence des parties des parties linéaires correspondant à $\eta_a A$ et $\eta_c A$ dont les pentes sont ba et bc , en rabattant le demi plan (E, i_a) sur le demi plan (E, i_c) , nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant I_{corr} et E_{corr} .

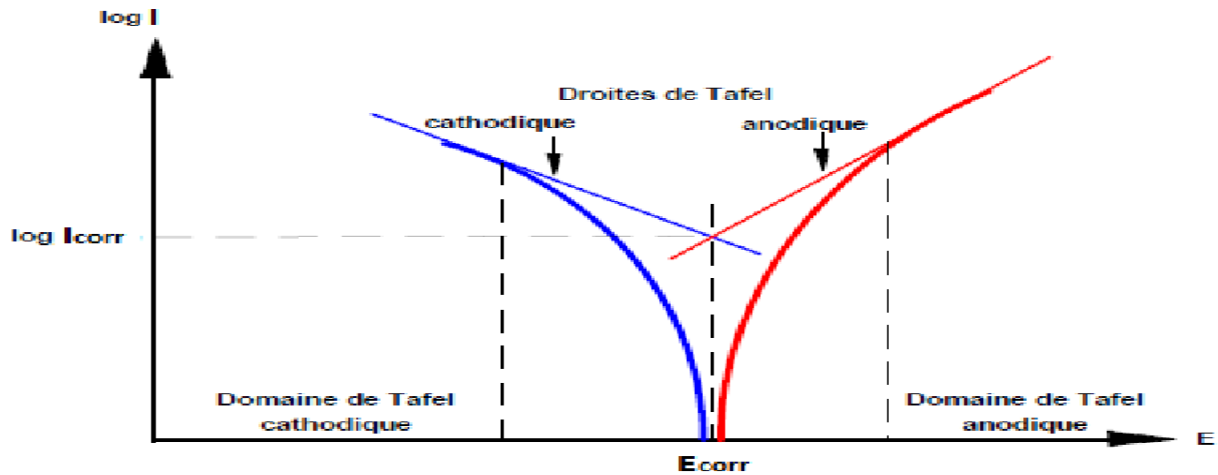


Figure 40 : Représentation logarithmique de la courbe courant-tension droites de Tafel.

III-3-1-3-2 Résistance électrique de polarisation (R_p)

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes (intensité-potentiel) au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (Figure 41) la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \Delta E / \Delta I \text{ en } (\Omega \cdot \text{cm}^2) .$$

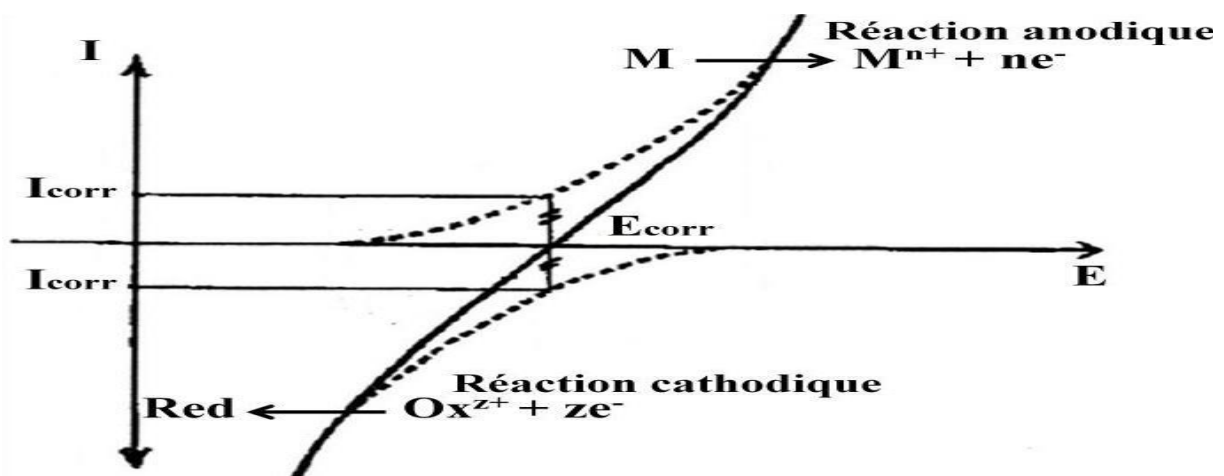


Figure 41 : Mesure de la R_p autour de potentiel de corrosion de la courbe de polarisation linéaire.

III-3-2 Techniques d'analyses physiques

III-3-2-1 Analyse par la spectroscopie visible UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis (Ultraviolet-Visible) est une méthode d'analyse qui mesure l'absorption de la lumière dans la région ultraviolette (200–400 nm) et visible (400–800 nm) du spectre électromagnétique par une substance. Cette absorption correspond à des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie des molécules ou des ions. La technique est largement utilisée pour déterminer la concentration d'une solution, étudier la structure moléculaire et analyser la pureté d'un composé.



Figure 42 : Appareil d'un Spectroscopie ultraviolet-visible.

III-3-2-2 Détermination des propriétés des composés chimiques avec la technique UV-Vis

- Spectre d'absorption : Chaque composé chimique possède un spectre d'absorption caractéristique qui reflète les transitions électroniques au sein de la molécule.
- Structure moléculaire : La présence de doubles liaisons ou de systèmes aromatiques peut être déduite par l'absorption dans le spectre.
- Détermination de la concentration : La concentration d'un composé dans une solution peut être déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert.
- Étude des réactions chimiques : Les changements d'absorption peuvent être suivis pendant les réactions chimiques.

- Analyse de la pureté : La présence d'impuretés dans le composé est révélée par le spectre d'absorption.
- Stabilité du composé : L'effet de la lumière sur la stabilité du composé peut être examiné.

III-3-3-3 La microscopie optique

La microscopie est un ensemble de techniques permettant d'obtenir une image des structures à l'échelle microscopique. Le principe est dans tous les cas le même : une onde est envoyée sur la préparation ou émise par la préparation. Cette onde est captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui crée une image observable. Cette image est soit observée à l'œil nu, soit photographiée, soit enregistrée par caméra CCD et stocké sur ordinateur pour retraitement [34].

L'image obtenue est beaucoup plus qu'un instantané de la préparation. Les techniques de révélation permettent aujourd'hui d'identifier de façon précise toutes sortes de molécules et les photographies (sur pellicules ou numériques) peuvent être analysées pour des études quantitatives (taille, nombre et emplacement des éléments observés). Il n'y a pas une technique microscopie mais plusieurs dizaines aboutissant à des résultats différents. Il n'y a aucune comparaison entre les images plates et peu contrastées d'un microscope en contraste de phase, celles très fines d'un microscope électronique ou les reconstitutions multi chromes en 3D d'un microscope confocal., toutefois seule la première technique permet de travailler sur des tissus vivants. Aujourd'hui la microscopie est divisée en deux grands groupes, différents par la nature de particule élémentaire impliquée :

- Le microscope optique, aussi appelé photonique, parce qu'il utilise des photons.
- Le microscope électronique qui utilise des électrons pour étudier l'objet.
- Le microscope à champ proche qui utilise la force atomique et l'effet tunnel.



Figure 43 : Image d'un microscope optique.

Conclusion

Ce chapitre consiste à mettre en évidence les méthodes électrochimiques et les techniques d'analyses physiques que nous voulons aborder lors de la partie pratique au laboratoire.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-4 Résultats et discussions

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des inhibiteurs de corrosion obtenus à partir des molécules organiques non toxiques, stables et qui constituent un moyen satisfaisant de protection contre la corrosion métallique. La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène.

Ce chapitre est concentré principalement à l'étude expérimentale de l'extrait de camomille et de laurier contre la corrosion, de présenter ses performances anti corrosives lors de la protection de l'acier au carbone X60.

IV-4-1 Caractérisation spectroscopique

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Une espèce chimique est donc toujours susceptible d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. Lorsque la lumière traverse une solution elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion. L'étude de l'intensité du rayonnement (absorbée ou réémis) en fonction des longueurs d'ondes s'appelle l'analyse spectrale. Selon les longueurs d'ondes considérées, différentes informations sur la structure de l'espèce étudiée peuvent être collectés. Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible, il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

a) Spectrophotométrie UV-Visible pour l'extrait des feuilles de camomille et de laurier

Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible des feuilles, nous avons fait les études de les extraits de camomille et de laurier à 600ppm (Figure 44, Figure 45) avant et après immersion de l'acier au carbone X60, il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

- L'analyse du spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'adsorption λ_{max} .
- La partie intéressante du graphique de la figure 52 se situe en fait autour de 200 nm jusqu'à 350 nm.
- Le maximum d'absorbance correspond à une longueur d'onde appartenant au domaine des ultraviolets (200-350 nm) alors celle-ci est incolore.

- Les deux bandes d'adsorption observées vers 290 et 350 nm sont dues respectivement aux transitions électroniques $\pi \pi^*$ des liaisons C=C et $n \pi^*$ des liaisons carbone hétéroatome comme C=O et C=N.

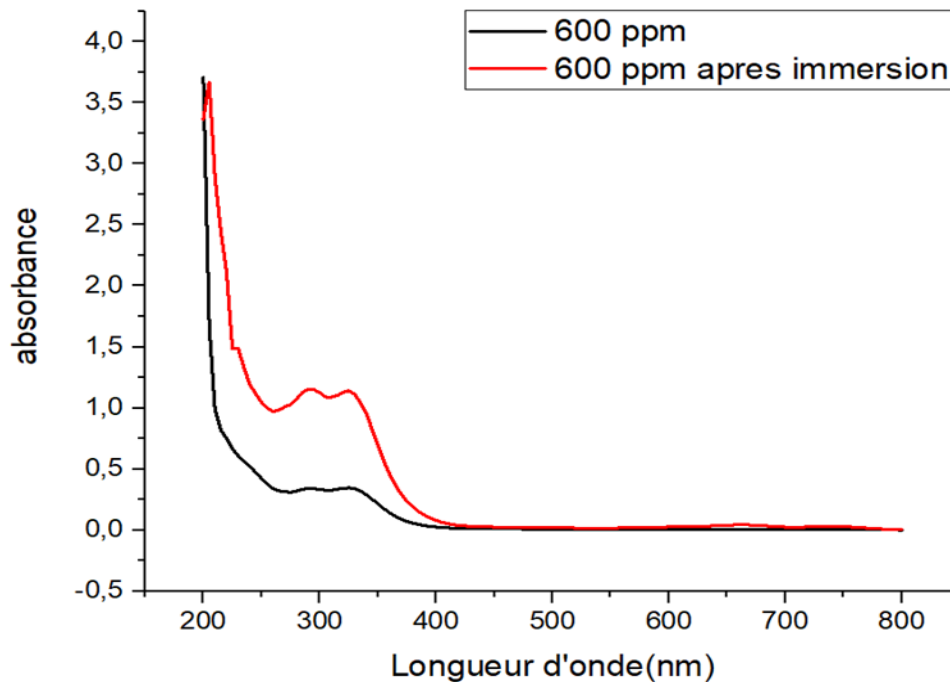


Figure 44 : Le spectre UV-visible de l'extrait de camomille de 600 ppm avant et après immersion de l'acier X60.

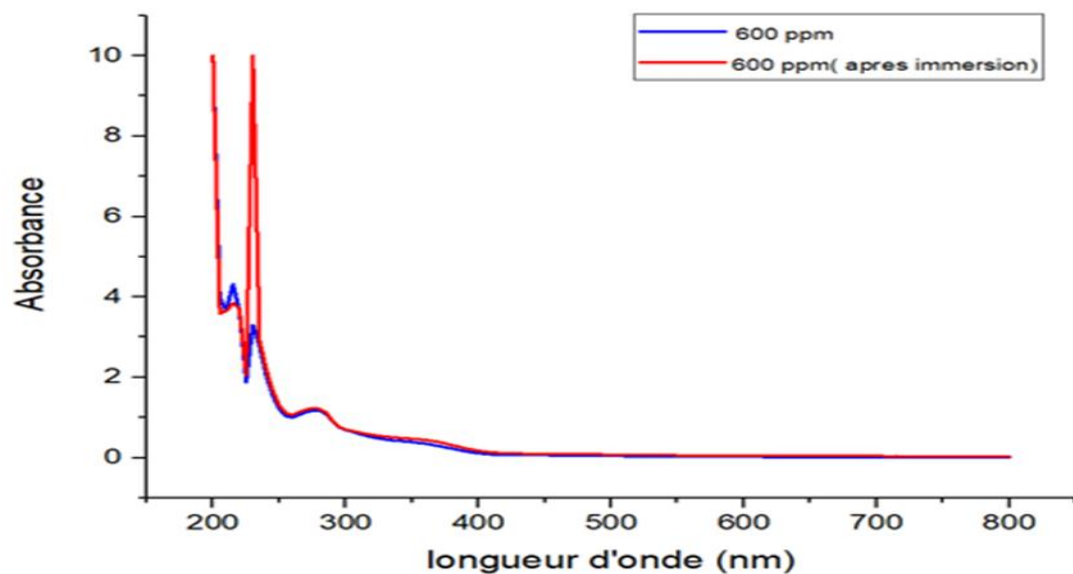


Figure 45 : Le spectre UV-visible de l'extrait de Laurier de 600 ppm avant et après immersion de l'acier X60.

D'après nos essais à le spectre UV visible on observe que nos inhibiteurs la camomille et le laurier contenant des composés actifs qui inhibe la corrosion.

D'après l'analyse des spectres UV- Visible, on observe que, dans les spectres de l'extrait de camomille, l'intensité des pics a augmenté après immersion. De plus, l'apparition d'une bande faible dans la région du visible, autour de 700 nm, peut être attribuée aux transitions d-d du fer issu de l'acier corrodé qui s'infiltré dans la solution de l'extrait. Ce qui indique que cet extrait exerce une inhibition incomplète de la corrosion de l'acier au carbone.

Dans le cas de l'extrait de laurier, les spectres avant et après immersion sont superposables. De plus, l'absence de la bande caractéristique des ions ferreux indique une absence de corrosion de l'acier, suggérant que cet extrait a totalement inhibé le processus corrosif.

IV-4 -2 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique d'un acier au carbone X60.

- Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation en absence (Blanc) et en présence des inhibiteurs de camomille et laurier à différentes concentrations, en milieux HCL 1M. Les tableaux 9 et 10 regroupent les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation: La densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les coefficients de transfert cathodique et anodique (β_c et β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion $EI_{i_{corr}}$ (%).

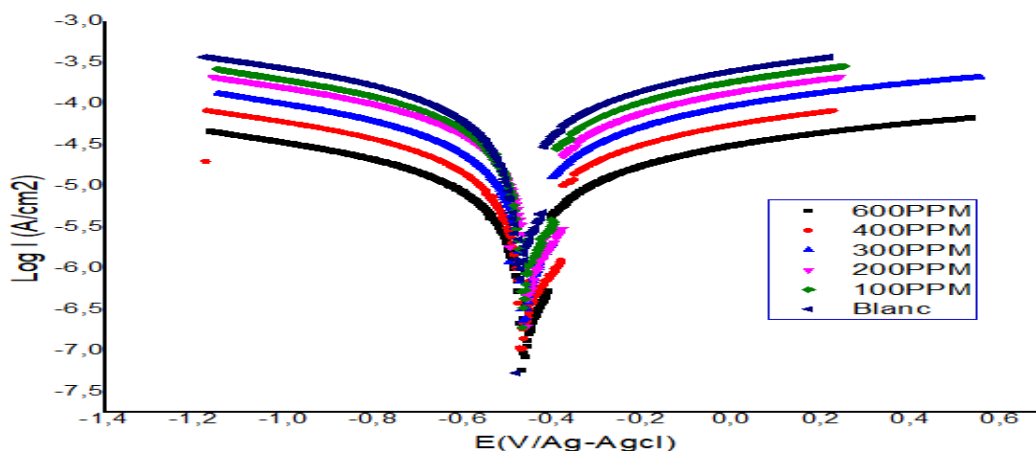


Figure 46: Courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait de Camomille.

Les résultats obtenus de la figure 46 montre clairement que l'addition de l'inhibiteur dans la solution a changé le mécanisme de la corrosion ce qui peut être attribué à l'adsorption des molécules actif de l'inhibiteur sur la surface d'acier X60 qui forment de plus une couche protectrice sur la surface, en plus de sa l'ajout de l'extrait de Camomille augmente la densité du courant cathodique et anodique(ces résultats ne confirment pas les résultats trouvés par les références, cela est du au problèmes de manipulation dans laboratoire).

Le potentiel de corrosion varie avec l'augmentation de la concentration de l'huile de Laurus

Tableau 8 : Présente les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X60 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de Camomille, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration ppm (mg/l)	I_{corr} (A.cm ²) *10 ⁻⁶	E_{corr} (V/ECS) (calculé)	θ	EI(%)
Blanc	4,06	-0,479	/	/
100 ppm	2,63	-0,462	0,352	35,1%
200 ppm	2,13	-0,431	0,475	47,5%
300 ppm	1,92	-0,489	0,527	52,7%
400 ppm	1,26	-0,498	0,690	69,0%
600 ppm	0,98	-0,445	0,759	75,9%

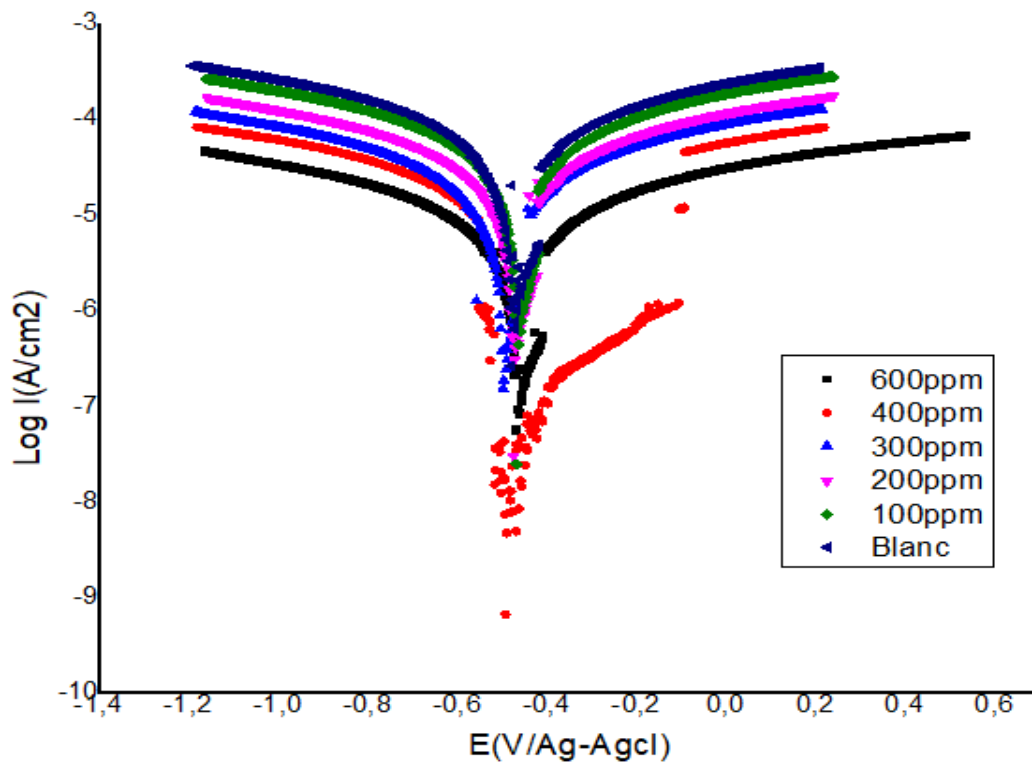


Figure 47 : Courbes de polarisation de l'acier X60 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait de laurier.

Les résultats obtenus de la figure 47 montre clairement que l'addition de l'inhibiteur dans la solution a changé le mécanisme de la corrosion ce qui peut être attribué à l'adsorption des molécules actif de l'inhibiteur sur la surface d'acier X60 qui forment de plus une couche protectrice sur la surface, en plus de sa l'ajout de *Laurus nobilis* augmente la densité du courant cathodique et anodique(ces résultats ne confirment pas les résultats trouvés par les références, cela est du au problèmes de manipulation dans laboratoire).

Ces résultats montrent l'influence des inhibiteurs sur la réactivité de l'acier X60 qui pourrait être associé aux propriétés physico chimiques de chaque inhibiteur.

Tableau 9: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X60 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de Laurier, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration ppm (mg/l)	I_{corr} (A) $\times 10^{-6}$	$-E_{\text{corr}}$ (v) (calculé)	θ	EI(%)
Blanc	4,06	-0,479	/	/
100 ppm	2,54	-0,420	0,374	37,4
200 ppm	2,07	-0,438	0,490	49,0%
300 ppm	1,72	-0,472	0,576	57,6%
400 ppm	1,12	-0,485	0,724	72,4%
600 ppm	0,81	-0,496	0,800	80,0%

Conclusion générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone X60 en milieu acide (HCl 1M) et l'utilisation des composés végétaux « Camomille et Laurier » étant des inhibiteurs verts, qui avait un effet sur la surface de notre acier.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articulent autour de deux axes principaux:

- Le premier décrit la synthèse des extraits de « feuilles de Camomille et laurier ». La caractérisation de ces extraits a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques telles que le Microscope optique et UV-VIS.
- Le deuxième axe consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice des extraits de ces inhibiteurs organiques sur la tenue à la corrosion de l'acier au carbone X60 en milieu acide chlorhydrique par différentes techniques.

Les deux extraits « Camomille et Laurier » sont des excellents inhibiteurs pour l'acier au carbone X60 en milieu acide chlorhydrique, même à des très faibles concentrations. Les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de 600 ppm.

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail :

- Soit pour l'utilisation les inhibiteurs verts tel que le Camomille et le Laurier comme un inhibiteur de corrosion économique et écologique pour les aciers au carbone.
- soit pour développer de nouvelles approches dans le domaine des inhibiteurs verts et biodégradables non polluants dont l'emploi pourra être de plus en plus souvent souhaité dans les années à venir, en raison de leur caractère éco-compatible ou de leur

Conclusion générale

faible coût; il s'agit là d'un champ d'investigation assez nouveau et pour lequel il apparaît intéressant d'entreprendre des études suivies afin d'établir en particulier les potentialités de nouveaux composés, de mieux comprendre les mécanismes par lesquels ils agissent en tant qu'inhibiteurs de corrosion, et de déterminer les éventuelles limites d'utilisation possibles, en particulier selon les conditions de température .

Référence Bibliographique

[1]. Aliouali.A; étude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Thèse de doctorat. Université de Batna2.

[2]. Habchi.A; étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier x60 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu h₂so₄ 20%. Master academique. Université Kasdi Merbah Ouargla.2013

[3]. Saadoune.S ; synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bifonctionnels :application à la corrosion des aciers de construction. master,université Frhat Abbas Setif.2010.

[4]. Belkhodja Hamza ;effet des biomolécules extraites à partir de différentes plantes de la région de mascara : évaluation biochimique des marqueurs D'ostéoraticulation et de l'activité biologique. Thèse de doctorat, université de Mustapha Stambouli.Mascara.2016.

[5]. Gharbi.K ; étude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à Hassi r'mel. Master ; université Kasdi Merbah Ouargla.2015

[6]: Med-chclist.edition w.greuter.h.m.burdet-volume : 3;p2316(1986)

[7]. R. Mehibil. Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux Inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. magister 2008. université de Skikda.

[8]. Abbes.A ; évaluation de l'activité antioxydant des huiles essentielles d'ammoides verticillata « noukha » de la région de tlemcen. Mémoire de master ; université abou bekr blkaid.2014.

[9]. Mohamed.C; études de la tenue à la corrosion de l'acier n80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion. Master. Université Mohamed Khider.Biskra.2010.

[10] : Ibañez e., Kubátová a., Señoráns f. j., Cavero s., Reglero g. et Hawthorne s. b.. subcortical water extraction of antioxydant compounds frome Rosemary plants. Journal of agricultural and food chem., 51 (2): 375-382(2003).

[11]. Elbakouri.H ; études de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire de diplôme d'études supérieures approfondie, université Mohamed Premier Ouajda.2000.

[12] Hamza BENTRAH, (2015), Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42, thèse de Doctorat en science en : Génie Mécanique, Université Mohamed Kheider.

[13]. Benhammouda.A,Hemmal.A ; caractérisations mécaniques et électrochimiques d'un joint soudé en acier api5lx70. Master, école nationale supérieure des mines et métallurgie ensmm. Annaba.2016.

[14]. Zaouaouid.K ; analyse avec spectroscopie d'électron Auger de la réaction Entre des couches minces en Chrome et des substrats en Acier. Master. Université Kasdi Merbah Ouargla.2012.

[15]. El Boukili.A ; contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux c38 en milieu chlorhydrique molaire par un dérivé de la mercaptobenzimidazole. master, université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès.2015

[16]. Habchi.A;étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu h2so4 20%. master academique. université Kasdi Merbah Ouargla.2013

[17]. Mounim.L ; synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles Inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Thèse dedoctorat.université des sciences et technologies de Lille. 2005.

[18]. F. Moran, inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux, techniques de l'ingénieur,

[19]. L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj 1, A. Bezzar, O. Benali ; la perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier. Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, Lebanese science journal, vol. 14, no. 1, 2013

[20]. <http://www.cdcorrosion.com>

[21]. F.Piozzi, j. phytochemistry,1994,vol :3, p 125

[22]. Bruneton J., 1999. « pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales ».éditions tec & doc, paris, éditions médicales internationales, pp : 483-560

[23] J. Vosta, J. Elia'sek, (1971), corros.Sci. 11, 223p.

[24] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (200) 823.

[25] Thèse doctorat (Compréhension et modélisation du comportement à la rupture d'aciers pour tubes lors de l'essai BATTELLE) d'Olivier CLEIZERGUES, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.

[26] CAUVINTROUVAY & CAUVIN – Piping Equipment (2001) - spécification API 5L, Tolérances Sur Dimensions Et Masses, Caractéristiques Mécaniques, 66-69p

[27] E.L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, 1986.

[28] A.D.MERCER., «Testing techniques in corrosion inhibition », 6e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, 1985.

[29]. Mohammedi Z., Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et Flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. Tlemcen : Université Abou Bakr Belkaïd, (2005).

[30]. N.ARBAOUI, Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien, mémoire de magister, université de Ouargla, 2004, 40-42.

[31]. P. Boummersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, université de Lyon 2005.

[32]. I. Ichchou, « Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 », magister en chimie spectrochimie et méthodes d'analyse, le 2011.

[33] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, Desalination, (2009), 237-175

[34]. Microscopies Techniques de caractérisation des matériaux -Scanning Tunneling Microscopie and Spectroscopy, Edited by Dawn A. Bonnell, VCH Publishers Inc 1993