

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université du 20 août 1955 – SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Electrochimie et Corrosion

Présenté par :

BOUKELIA ZINEDDINE
DJAFRI MOHAMED EZZINE

**L'effet d'un inhibiteur vert (aubépine) sur le comportement
électrochimique du fer blanc dans un milieu NaCl 2%**

Soutenu le : 02/07/2022

Devant le jury :

Dr. Y. BOUDINAR	MCB Université de Skikda	Président
Dr. Z. HOUIENE	MCA Université de Skikda	Encadreur
Dr. M. REMACHE	MCB Université de Skikda	Examinatrice

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tout notre "ALLAH", le très miséricordieux, qui nous adonné la force, la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire électrochimie-Corrosion.

Nous tenons à notifier un remerciement spécial à monsieur **Pr. K. BELMOKRE**, professeur au département de chimie, et responsable du parcours de Master professionnel Electrochimie-Corrosion, Université 20 Août 1995-Skikda.

Nous remercions notre encadreur Madame **Z. Houiene**, docteur à l'Université de 20 Août 1955 Skikda pour avoir suivi ce travail de mémoire, pour son aide et ses conseils qui nous ont été fort utiles.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont à ce travail, commençant par docteur **I. Brioua** de l'université du 20 Août 1955 de Skikda, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.

Ainsi que madame **M. Rameche**, de l'université du 20 Août 1955 de Skikda, qui accepter d'examiner ce travail et particulièrement pour son aide.

Nous remercions toutes les ingénieures (**Ch. Samira, A. Nora, F. khawla,**) du laboratoire d'Électrochimie- Corrosion pour leur aide.

Dédicaces

Je Dédie le Fruit de ce Modeste Travail :

*A la lumière de ma vie et de mon univers, à la source de tendresse, à la femme
qui m'a mis au monde ma mère: Fadila*

*A mon très cher père Seddik que personne au monde ne vaut les sacrifices
fournis par lui jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

A mes sœurs

A mes frères

A toute la famille Boukelia

A mes chers amis

*A tous mes enseignants durant mon cycle d'étude
Pr. Belmokre, Dr. Houiene, Dr. Benachour ,Dr boudinar*

A tous mes camarades de la promotion 2021 -2022.

ZINE EDDINE

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de mes efforts
A ceux que j'aime le plus au monde mes très chers parents,
DJAFRI HOCINE et **LATIK FATMA** Leurs sacrifices et leurs
encouragements toute ma
vie, je ne saurais jamais comment exprimer mes sentiments
pour avoir veillé
sur mon éducation, jamais je ne peux les remercier assez de
m'avoir donné le
meilleur

A mes sœurs

A mes frères

A toute la famille Djafri

A tous mes enseignants durant mon cycle d'étude

Pr. Belmokre, Dr. Houiene, Dr. Benachour .

A tous mes camarades de la promotion 2021 -2022.

Mohamed Ezzine

Liste des abréviations

mm : millimètre

Fe : fer.

Sn : étain.

Sn⁺² : ion d'étain

Fe-Sn₂: fer -étain.

pH : potentiel d'hydrogène

S.N.S : Société National sidérurgique

ISO : Institut Standard Organisation.

EMB : Emballage Métallique.

i^E : Intensité-potentiel.

ECS : Électrode de référence calomel saturé

E₀: potentiel électrochimique standard.

E : potentiel.

I : courant.

E_{corr} : potentiel de dissolution.

E : différence potentiel.

i : différence de courant.

a : constante de Tafel.

b : constante de Tafel

i_{corr}: densité de courant de dissolution.

β_a : pente de Tafel anodique

β_c : pente de Tafel cathodique.

A : Ampère.

ia: courant anodique

ic: courant cathodique

I_{corr}: courant de corrosion

E_{corr}: potentiel de corrosion

FeO : Oxyde de fer.

CO₂: Dioxyde de carbone.

NH₃: Ammoniac.

FeS : Sulfure Ferreux.

Sns : Sulfure d'étain

F : Nombre de Faraday.

n : Nombre d'électrons

μm: Micro mètre.

Pt : platine

H : Hydrogène.

H⁺ : Ion hydrogène.

NaCl : Chlorure de sodium.

HCl : acide chlorhydrique

R_p : Résistance de polarisation.

UV: Ultra violet-Visible

R'_{TC} : Resistance de transfert de charge sans inhibiteur.

CPE : Constant phase élément.

p: La masse volumique.

n : Le nombre d'électrons.

F : Faraday.

Ag/AgCl : Electrode de référence Argent/Chlorure d'argent.

J_{corr} : La densité du courant de corrosion.

η : L'efficacité.

J_{corr} : Densité de courant sans inhibiteur.

R : Resistance.

R_s : Resistance de la solution.

R_{tc} : Resistance de transfère de charge.

μF : Micron farad

mA : Milli Ampère

Ω : Ohm

mm/ans : Millimètre par année

V_{corr} : Vitesse de corrosion

Liste des figures

Chapitre I : corrosion et protection

Figure I.1 : Tuyau de métal corrodé détruit	02
Figure I.2 : La corrosion sèche	03
Figure I.3 : : la corrosion bactérienne	04
Figure I.4 : processus de la corrosion électrochimique	04
Figure I.5 Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone.....	05
Figure I.6 : Corrosion avec érosion	06
Figure I.7 Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.....	07
Figure I.8 : Principe de la corrosion intergranulaire	07
Figure I.9 : Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer.....	08
Figure I.10 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	08
Figure I.11 : Corrosion galvanique	09
Figure I.12 : Corrosion sous contrainte.....	09
Figure I.13 : Principe de la protection cathodique par des anodes sacrificielles.....	11
Figure I.14 : Principe de la protection cathodique par courant imposé.....	12
Figure I.15 : Diminution du risque de corrosion d'un coude. Risque plus élevé pour (a) que pour (b)	15

Chapitre II : notions théoriques sur les inhibiteurs et le fer blanc

Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	18
---	----

Liste des figures

Figure II.2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibitrices sur une surface métallique.	19
Figure. II.3 : Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant en milieu acide.....	20
Figure II.4. : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	21
Figure II.5 :Mode d'action électrochimique des inhibiteurs à .contrôle cathodique b. contrôle Anodique. Contrôle mixte	21
Figure. II.6 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	23
Figure II.7 :(A) processus de fabrication de boîte en fer blanc et (B) bobine en fer blanc	25
Figure II.8: Coupe transversale d'un fer blanc	25
Figure II.9 : Présentation Minéral d'étain.....	27
Figure II.10 : Diagramme E-pH du fer a 25°C.....	29
Figure II.11: Réactions de corrosion à l'intérieur d'une boîte	31
Figure II.12: Schéma simplifié de la pile Fer-Etain (rôle et importance de la couche d'étain	31
Figure II.13: Corrosion sur le film de vernis.....	32
Figure II.14: Corrosion par piqûre	33
Figure II.15 : Les feuilles d'aubépine (crataegus monogyna)	33

Liste des figures

Chapitre III : Partie expérimentales

Figure III.1: Microscope optique avec (a) fer blanc nu, (b) fer blanc revêtu	36
Figure.III.2 : Les feuilles d'aubépine	36
Figure III.3 : Aubépine	36
Figure.III.4 : Le moulin électrique.	37
Figure III.5 : Différentes étapes d'extraction.....	37
Figure.III.6. Montage expérimental de la cellule électrochimique	39
Figure.III.7. : Montage de la chaîne de corrosion.....	40
Figure III.8 : Électrode de travail.....	41
Figure III.9: Évolution du potentiel d'abandon du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2% pendant 30 minutes	42
Figure III.10: Courbe de polarisation du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2 % en absence d'inhibiteur (aubépine)	43
Figure III.11 : Diagramme de Nyquist du métal (fer blanc nu) dans une solution NaCl 2 % en absence d'inhibiteur (aubépine)	45
Figure III.12: Évolution du potentiel d'abandon du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2% avec l'addition d'inhibiteur (nu) de différentes concentrations	47
Figure III.13: Courbe de polarisation du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2 % en présence d'inhibiteur (aubépine) à différentes concentrations	49
Figure III.14: Diagramme de Nyquist du fer blanc nu E2/2 dans un milieu NaCl 2% en présence de l'inhibiteur (aubépine) à différentes concentrations	51

Liste des Tableaux

Chapitre 01

Numéro de tableaux	titre	page
Tableau I.1	Les principes facteurs de corrosion	10

Chapitre 02

Numéro de tableaux	titre	page
Tableau II.1	Taux d'étamage pour le fer-blanc électrolytique à étamage égale.	28
Tableau II.2	Taux d'étamage pour le fer-blanc électrolytique à étamage différentielle.	28
Tableau II.3	Propriétés chimiques de l'aubépine « Crataegus spp » (Ozcan et al., 2005)	34
Tableau II.4	Composition chimique de la feuille de Crataegus monogyna (Saadoudi, 2007 ; Boudraa, 2007).	34

Chapitre 03

Numéro de tableaux	titre	page
Tableau III.1	Composition chimique du fer blanc.	38
Tableau III.2	Composition chimique de l'étain	38

Liste des Tableaux

Tableau III.3	Valeurs du potentiel d'abandon et potentiel d'immersion du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2% en absence de l'inhibiteur (aubépine).	42
Tableau III.4	Valeurs des grandeurs électrochimiques du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl à 2% en absence de l'inhibiteur (aubépine).	44
Tableau III. 5	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibiteur de fer blanc dans NaCl 2% sans addition de l'inhibiteur	45
Tableau III.6	Valeurs du potentiel d'abandon et potentiel à l'immersion du fer blanc dans un milieu NaCl à différentes concentrations: 0,1g/l, 0,15 g/l, 0,2 g/l, 0,24 g/l de l'aubépine.	47
Tableau III.7	Valeurs des grandeurs électrochimiques du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl 2% en présence de l'inhibiteur (aubépine) dans des déférentes concentrations.	49
Tableau III. 8	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibiteur de fer blanc dans NaCl 2% avec addition de l'inhibiteur de concentration 0.15 g/l	51
Tableau III.9	Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques	52

Sommaire

Introduction général	01
Chapitre I : corrosion et protection	
I.1.Introduction.....	01
I.2.Généralité sur la corrosion	02
I.2.1-Définition de la corrosion.....	02
I.2-2 Les modes de la corrosion.....	03
I.2.2.1- La corrosion chimique (sèche)	03
I.2.2.2-La corrosion bactérienne	04
I.2.2.3-La corrosion électrochimique	04
I.2.3- Origine de la corrosion.....	04
I.2.4-Morphologies de la corrosion	05
I.2.4.1-Corrosion uniforme (généralisée.....	05
I.2.4.2- Corrosion localisée	05
❖ Corrosion avec érosion.....	06
❖ La corrosion sélective	06
❖ Corrosion intergranulaire	07
❖ Corrosion par piqûres.....	07
❖ Corrosion par caverneuse.....	08
❖ La corrosion galvanique :(appelée aussi corrosion bimétallique)	09
❖ La corrosion sous contrainte	09
I.2.5- Les facteurs de corrosion	10
I-2.6 -La lutte contre la corrosion	10
I-2.6.1 -La protection électrochimique	11
❖ La protection cathodique (PC	11
❖ La protection anodique (PA	12
I.2.6.2-Protection par revêtements.....	12
❖ Revêtements métalliques.....	12
❖ Revêtements non métallique.....	13

I.2.6.3 -Protection par une forme adaptée des pièces.....	14
❖ Zones humides	14
❖ Contraintes.....	14
❖ Ecoulement des fluides.....	14
I.2.6.4 -Prévention par le choix du matériau	15
I.2.6.5- Protection par des inhibiteurs	15
I.3-Conclusion.....	15

Chapitre II: Notions théoriques sur les inhibiteurs et le fer blanc

II.1- Introduction	16
II.2- Inhibition de la corrosion	16
II.2.1-Définition	16
II.2.2- Propriétés	16
II.2.3- Utilisation industrielles courantes	17
II.2.4-. Les classes des inhibiteurs.....	17
II.2.4.1 - selon la nature de l'inhibiteur	18
II.2.4.2- selon le mécanisme d'action	19
II.2.4.3 -selon les mécanismes d'action interfaciale.....	22
II.2.4.4- selon le domaine d'application.....	23
II.2.5- Pouvoir protecteur	24
II.3- Le Fer blanc	24
II.3.1- Définition:	24
II.3.2- Les types d'acier	25
II.3.3- II.3.3-Les composants de fer blanc	25
II.3.3.1- L'acier de base.....	26
II.3.3.2- L'étain allié.....	26
II.3.3.3- L'étain libre	26
II.3.3.4- La couche de passivation.....	26
II.3.3.5- Le film d'huile	26
II.3.4- Revêtements d'étain: L'étamage	27
II.3.5- Diagrammes de Pourbaix du fer	29

II.3.6-corrosion du fer blanc.....	30
II.3.6.1-Corrosion du fer blanc nu	30
II.3.6.2- Corrosion du fer blanc vernis	32
II.4- L'aubépin	33
II.4.1-Définition	33
II.4.2. Description et habitat	34
II.4.3.Composition de la feuille d'aubépine.....	34

CHPITRE III : partie expérimentale

III-1 Introduction	36
III.2 - Méthode d'observation de surface	36
III.3- Préparation de l'inhibiteur organique (aubépine)	36
L'extraction de l'aubépine.....	37
III.4 – Préparation du milieu d'étude [Na Cl (2%)]	38
III.5 - Matériau (fer blanc	38
a- Caractéristiques chimiques du fer-blanc	38
b-Préparation du Matériau	38
III.6 - Montage expérimental	38
a-Cellule électrochimique	38
b-Cellule de mesure	40
➤ Électrode de référence	40
➤ Électrode auxiliaire.....	40
➤ l'électrode de travail	40
III.7 -_ Conditions expérimentales	41
III.8- Résultats et discussion	41
III.8.1- Essai sans inhibiteur	42
III.8.1.1-Étude du comportement du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl..2%.	42
A-Suivi de potentiel d'abandon en fonction de temps du fer blanc nu E2/2.....	42
B- Courbe de polarisation.....	43
C- Spectroscopie d'impédance électrochimique	44
III.8.2 -Essai avec inhibiteur (aubépine.....	45
III.8.2 .1-Étude du comportement du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl 2% avec l'addition d'inhibiteur (aubépine)	45

A-Suivi de potentiel d`abandon en fonction de temps du fer blanc nu...E2/2.....	45
B-Courbe de polarisation.....	48
C-Spectroscopie d`impédance électrochimique	50
Conclusion générale	53
Référence bibliographique	

INTRODUCTIN GENERAL

Malgré la pression exercée par d'autres matériaux, le fer blanc est employé abondamment dans l'industrie alimentaire en tant que matériau d'emballage. En 1990, la production de fer blanc de la Communauté Européenne s'élevait à 4.880.000 tonnes (10% du marché de l'emballage) [1].

Le fer blanc comme plusieurs métaux peuvent subir la corrosion donc il faut le protéger. Les méthodes de protection des matériaux métalliques contre la corrosion sont utilisées. Elle consiste à introduire dans le milieu corrosif des produits chimiques qui ont la capacité de réduire la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion considérés peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition. Afin d'étudier l'effet de la structure des inhibiteurs organiques sur le phénomène d'inhibition de corrosion, notre choix s'est porté sur la plante de l'aubépine, le milieu agressif est une solution de chlorure de sodium.

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement à la corrosion du fer blanc nu dans le milieu NaCl 2% en absence et en présence d'inhibiteur (aubépine) par l'emploi des méthodes électrochimiques stationnaires ($E=f(t)$, $i=f(E)$) et des méthodes non stationnaires (Spectroscopie d'impédance électrochimique).

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres et une conclusion générale:

- *Le premier chapitre est consacré à des généralités sur la corrosion et les mode de protection .
- *Le deuxième chapitre présente des notions théoriques sur le fer blanc nu $E_2/2$ et un aperçu de l'utilisation d'aubépine comme inhibiteurs organique en corrosion.
- *Le troisième chapitre comporte deux parties: La première partie présente les méthodes électrochimique utilisées dans cette étude de mémoire, la préparation des solutions, ainsi que le montage électrochimique. La deuxième partie détaille les résultats expérimentaux obtenus et discussions.

Enfin, une conclusion générale clôture ce mémoire.

I.1.Introduction

Le phénomène de corrosion est connu depuis longtemps, mais son étude Scientifique a dû attendre les essais de de La Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791- 1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont Découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, Cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension De la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique Du milieu extérieur directement sur le matériau. [1]

La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs particulièrement 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 problème ainsi que les méthodes de protections contre la corrosion.

I.2-Généralité sur la corrosion

I.2.1-Définition de la corrosion

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important. [2]



Figure I.1 : Tuyau de métal corrodé détruit.[3]

Voici quelques exemples de phénomène de corrosion :

- ✓ Transformation de l'acier en roille.
- ✓ Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque.
- ✓ Oxydation d'un contact électrique en cuivre.
- ✓ Fragilisation par hydrogène d'un acier a haute résistance.
- ✓ Corrosion à chaud d'un contact électrique en cuivre.
- ✓ Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet.
- ✓ Attaque des briques réfractaires par laitiers.
- ✓ Attaque d'un verre minéral par une solution alcanique.
- ✓ Attaque d'un tuyau en nylon par un acide oxydant.

I.2-2 Les modes de la corrosion

On peut distinguer 3type de la corrosion : chimique, bactérienne, électrochimique.

I.2.2.1- La corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et sont environnement en phase liquide ou gazeuse.

Selon la réaction suivante :

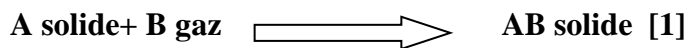


Figure I.2: La corrosion sèche.

I.2.2.2-La corrosion bactérienne

Elle résulte de l'attaque des métaux par des micro-organismes produisant des substances corrosives (CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ,...) cette attaque peut être superficielle ou profonde. [4]

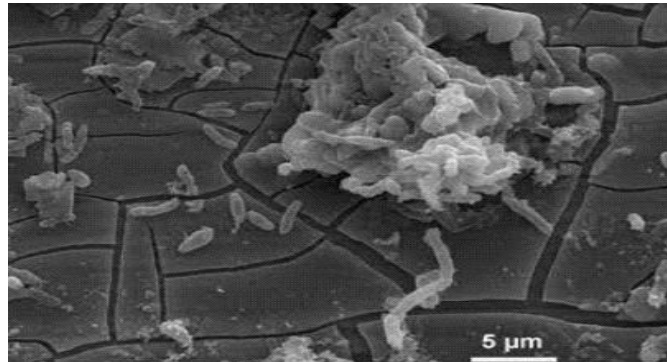


Figure I.3 : la corrosion bactérienne.

I.2.2.3-La corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée à la fonction des piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. [5]

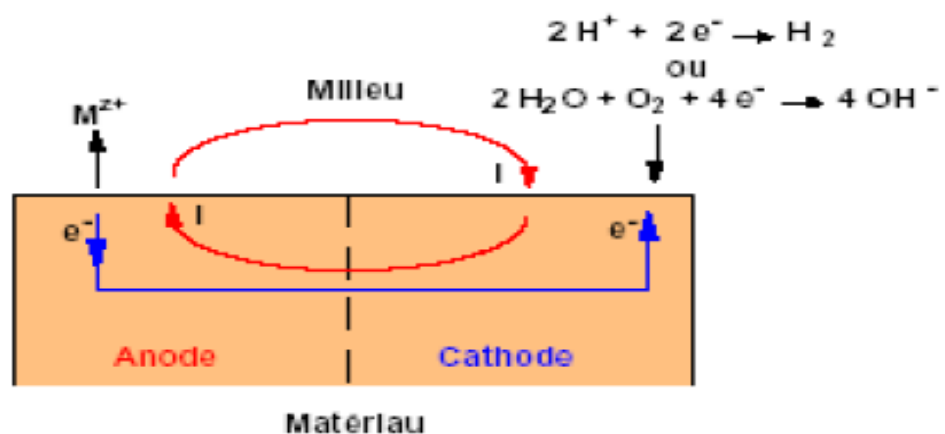


Figure I.4 : processus de la corrosion électrochimique.

I.2.3- Origine de la corrosion

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

Les différents paramètres qui provoquent 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, frottements, etc.) .[6]

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant. [7]

I.2.4-Morphologies de la corrosion

I.2.4.1-Corrosion uniforme (généralisée)

Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. [8]

L'acier, par exemple, se corrode à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer [9].

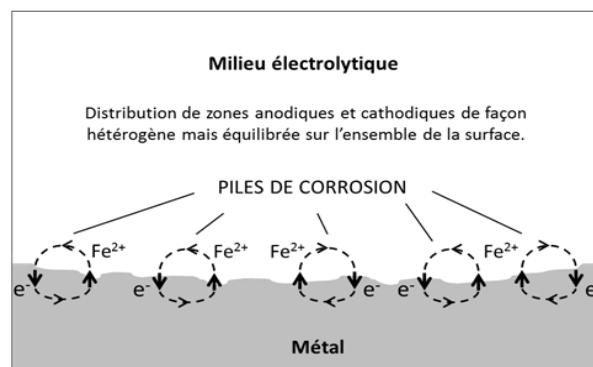


Figure I.5: Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone).

I.2.4.2- Corrosion localisée

Comme son nom l'indique, elle est localisée sur des sites bien précis du métal. Il en existe plusieurs types, et leur caractéristique commune est qu'ils correspondent à l'existence de multi- électrodes locales (existence de micro -pile due à l'hétérogénéité de la surface métallique). Ce type de corrosion ne peut être mesuré par la perte de poids ou de la diminution de l'épaisseur. Pour se faire, on doit réaliser des observations métallographiques études mesures électrochimiques.[10]

❖ Corrosion avec érosion

Dans ces conditions, l'abrasion du métal, due au mouvement du liquide ou bien celui des particules solides qu'il peut convertir, accélère la corrosion par déchirement du revêtement protecteur et mise à nu du métal. [11]



Figure. I.6 : Corrosion avec érosion. [12]

❖ La corrosion sélective :

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.

• **La dezincification** (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (ex. 70Cu -30Zn) est l'exemple le plus connu. Dans ce cas, le laiton se colore en rouge. Il devient poreux (spongieux) et très fragile, sans que les dimensions de la pièce soient modifiées. Pour prévenir ce mode de corrosion, il faut choisir des matériaux plus résistants comme le cupronickel riche en cuivre .



Figure I.7 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

Dés aluminisation : mécanisme affectant les alliages Cu - Al en contact avec de l'eau de mer ou des eaux polluées.

- **Graphitisation des fontes grises :** le graphite, plus noble que le fer, accélère la dissolution de celui-ci par couplage galvanique et demeure en surface sous forme d'une couche grisâtre, poreuse et très facilement dégradable. La graphitisation se produit généralement après immersion des fontes grises dans des solutions faiblement corrosives : l'eau potable par exemple.

❖ Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste aux joints de grains. 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.[8]

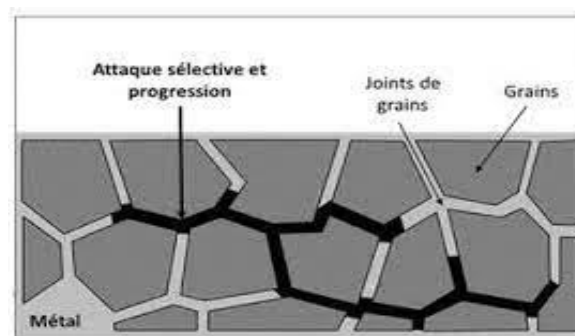


Figure I.8 : Principe de la corrosion intergranulaire

❖ Corrosion par piqûres

Elle est produite par certains anions, notamment les halogénures et plus

Particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces. [8]

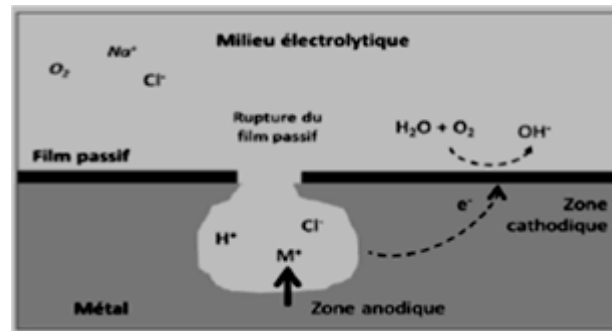


Figure I.9 : Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer).

❖ Corrosion par caverneuse

La corrosion localisée peut se produire à l'intérieur de zones confinées créés par la conception de la pièce ou par les conditions d'utilisation, le mécanisme de la corrosion caverneuse est relativement complexe. L'étape d'initiation est la formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone confinée et la zone externe polarisée cathodiquement,

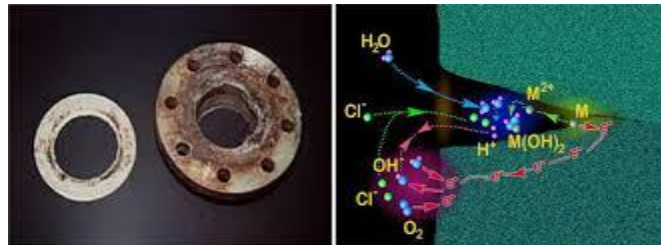


Figure I.10 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

L'émission de cations métalliques résultant de la corrosion déclenche un processus conduisant à une stabilisation de la pile dans la zone confinée :

- Consommation d'oxygène.
- Précipitation d'hydroxydes.
- Migration d'anions et particulièrement d'anions mobiles du type chlorure.
- Acidification. [13]

❖ **La corrosion galvanique :(appelée aussi corrosion bimétallique)**

L'appellation " Corrosion galvanique " prête à confusion puisque toute corrosion électrochimique est galvanique. Elle introduit les notions d'anode et de cathode et la différence de potentiel entre chacune ainsi que le courant de corrosion, (figure I.11).

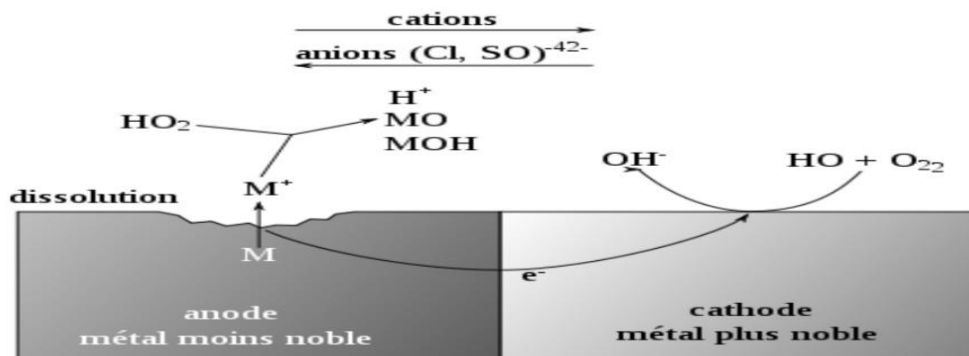


Figure I.11: Corrosion galvanique

Le métal le plus négatif (le moins noble) se trouve donc polarisé positivement et le métal le plus positif est polarisé négativement. Dans la très grande majorité des cas, cette configuration correspond à une augmentation de la vitesse de corrosion du métal le plus corrodable (le plus négatif) et à une diminution de la vitesse de corrosion du métal le moins corrodable (le plus positif). Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents; la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie. [14]

❖ **La corrosion sous contrainte**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique ; La corrosion sous contrainte est caractérisée par un temps d'incubation. Plus la contrainte est élevée, plus le temps d'incubation est court. Les fissures s'amorcent ensuite et se propagent alors d'une façon relativement rapide.



Figure .I.12 : Corrosion sous contrainte.

I.2.5- Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que :(voir le tableau I. 1)

Tableau I.1 : Les principes facteurs de corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
* Concentration du réactif. * Teneur en oxygène. * pH du milieu. * Température. * Pression.	*Composition de l'alliage. *Procédés d'élaboration *Impuretés traitement thermique. *Traitement mécanique	*Etat de surface. *Forme des pièces. * Emploi d'inhibiteur. *Procédés d'assemblage	*Vieillesse. *Tensions mécaniques. * Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le pH 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. [15,16]

I-2.6 -La lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisations particulières, le but recherché est d'enrayer la dégradation des équipements pour augmenter leur durée de vie. Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont:

- La protection électrochimique.
- Protection par revêtements.
- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par le choix du matériau.
- Protection par des inhibiteurs.

I-2.6.1 -La protection électrochimique

La corrosion électrochimique est le résultat du passage d'un courant entre une anode et une cathode. Ainsi, pour stopper la corrosion, il faut agir sur la pile formée. Dans ce sens, deux types de protections électrochimiques peuvent être envisagées : une **protection anodique** ou une **protection cathodique**. [17]

❖ La protection cathodique (PC)

La protection cathodique est la technique qui permet de conserver dans son intégrité la surface extérieure des structures en acier enterrées ou immergées, en s'opposant au processus électrochimique d'attaque du métal par le milieu ambiant. Les canalisations en acier constituent le champ d'application principal de cette protection. Les réseaux en acier, même anciens et dégradés, peuvent bénéficier de cette technique dans des conditions économiques admissibles.

Elle est fait soit par **anode sacrificielle** soit par **courant imposé**.

➤ anodes sacrificielles

Le métal à protéger est couplé à un métal moins noble c'est à dire plus électronégatif (magnésium, aluminium, zinc). Celui-ci devient alors l'anode et la structure à protéger la cathode du système. L'anode se corrode alors et il faut la remplacer périodiquement.

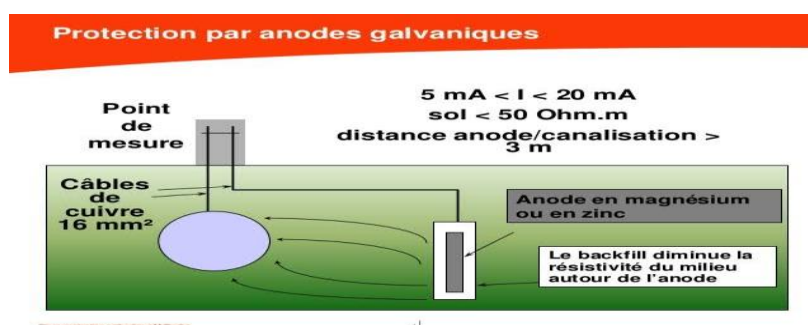


Figure I.13 : Principe de la protection cathodique par des anodes sacrificielles. [18]

➤ Courant imposé

Utilisant un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger (cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable).



Figure I.14 : Principe de la protection cathodique par courant imposé. [18]

❖ La protection anodique (PA)

Qui est plus récente, repose quant à elle sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré.

I.2.6.2-Protection par revêtements

La technique la plus évidente pour protéger un métal contre la corrosion est de le recouvrir d'un revêtement protecteur. On distingue dans cette catégorie deux techniques : **les revêtements métalliques** et **les revêtements non-métalliques**. [19]

❖ Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat on distingue deux types de revêtements métalliques :

- ✓ ceux plus nobles que le substrat cathodique
- ✓ ceux moins nobles que le substrat anodique

➤ **Revêtements anodiques :**

Si le revêtement est moins noble que le substrat, il assure une protection par effet barrière et, en cas de défaut local, il protège le substrat du fait d'un couplage galvanique favorable. Par contre, le revêtement est progressivement consommé par la corrosion. C'est une forme de protection anodique.

➤ **Revêtements cathodiques :**

Si le revêtement est plus noble que le substrat, il n'assure qu'un effet barrière. En effet, en cas de défaut, le substrat devient une anode et peut subir une corrosion locale très accélérée en raison des rapports de surface très défavorables.

Les revêtements de nickel ou de chrome appliqués à l'acier sont des revêtements Cathodiques. [20,21]

❖ **Revêtements non métallique**

Parmi les revêtements inorganiques, on distingue deux types :

- Les couches de conversion.
- Les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions prévenant du substrat.

Les couches étrangères aux substrats sont en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, la composition des couches est alors indépendante de celle du substrat. [22]

➤ **Les revêtements organique**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre Le Matériaux et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles:

- ✓ Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées).
- ✓ Les revêtements polymériques.
- ✓ Les peintures et vernis. [23]

➤ **Choix des revêtement**

Il convient de choisir des revêtements compatibles avec leur situation :

- ✓ une adhérence parfaite et pérenne sur la structure,
- ✓ un pH du milieu rendu alcalin.

Dans les règles de sécurité en France, pour les canalisations de produits pétroliers liquides (arrêté du 21 avril 1989), de gaz combustible (arrêtés du 11 mai 1970 et du 13 juillet 2000) ou d'autres fluides du type produits chimiques (arrêté du 6 décembre 1982), la protection cathodique est réalisée systématiquement en supplément d'un revêtement organique. Par ailleurs, les canalisations d'eau potable, d'irrigation ou d'alimentation d'enneigement artificiel sont de plus en plus protégées avec cette technique. [24]

I.2.6.3 Protection par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Les exemples suivants illustrent ces propos.

❖ **Zones humides**

En industrie chimique, il faut assurer une vidange complète des récipients pendant la phase de non exploitation. La diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique, pendant les temps morts, est schématisée par une vidange incomplète (a), favorisant la corrosion et une vidange complète (b), diminuant le risque de corrosion.

❖ **Contraintes**

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon évite la concentration des contraintes. L'usinage introduit souvent des contraintes résiduelles dans les pièces, un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme.

❖ **Ecoulement des fluides**

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par cavitation. Il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon du coude d'une conduite doit être supérieur à 3 fois son diamètre.

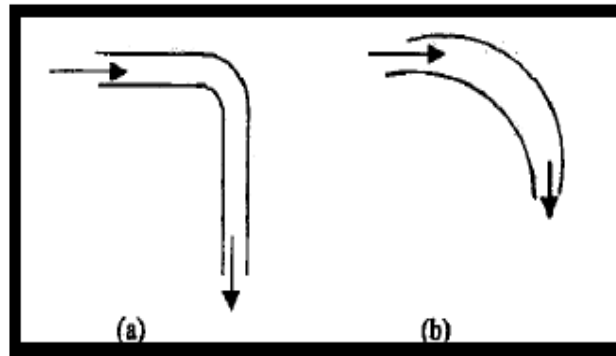


Figure I.15 : Diminution du risque de corrosion d'un coude. Risque plus élevé pour (a) que pour (b)

I.2.6.4 -Prévention par le choix du matériau

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistant à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul. [25]

I.2.6.5- Protection par des inhibiteurs.

L'association nationale des ingénieurs en corrosion [*National Association of Corrosion Engineers* (NACE)], a défini un inhibiteur comme étant une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. [26]

I.3-Conclusion

La corrosion est un phénomène parfois difficile à expliquer. Il n'y a pas une corrosion mais plusieurs formes de corrosion possible pour un métal. La tenue à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de plusieurs facteurs inhérents au métal lui-même, au milieu dans lequel il est placé et aux conditions d'emploi ; il n'y a pas un métal capable de résister tous les milieux. Les considérations économiques prennent une grande part dans le choix des méthodes de protection appropriées, pour la protection interne et externe des ouvrages industriels.

II.1- Introduction

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; donc ils sont incorporés dans les revêtements de protection pour limiter la dégradation du matériau. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anti- corrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [1].

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le fer blanc, les inhibiteurs et sur la plante de ‘ ‘ L'aubépine’ ’.

II.2- Inhibition de la corrosion

II.2.1-Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

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

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [2].

II.2.2-Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier .
- Être stable en présence d'autres constituants.
- Être stable dans le domaine de températures utilisé .
- Être efficace à faible concentration .
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.

Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.[3]

II.2.3- Utilisation industrielles courantes

Bien que leur utilisation [4] puisse être théoriquement envisagée dans le plupart des cas de corrosion (avec comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) .
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; l'utilisation.

des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations .

- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe .

- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.2.4. Les classes des inhibiteurs

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

- ✓ La formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) .
- ✓ Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) .
- ✓ Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et /formation d'un film) [5].

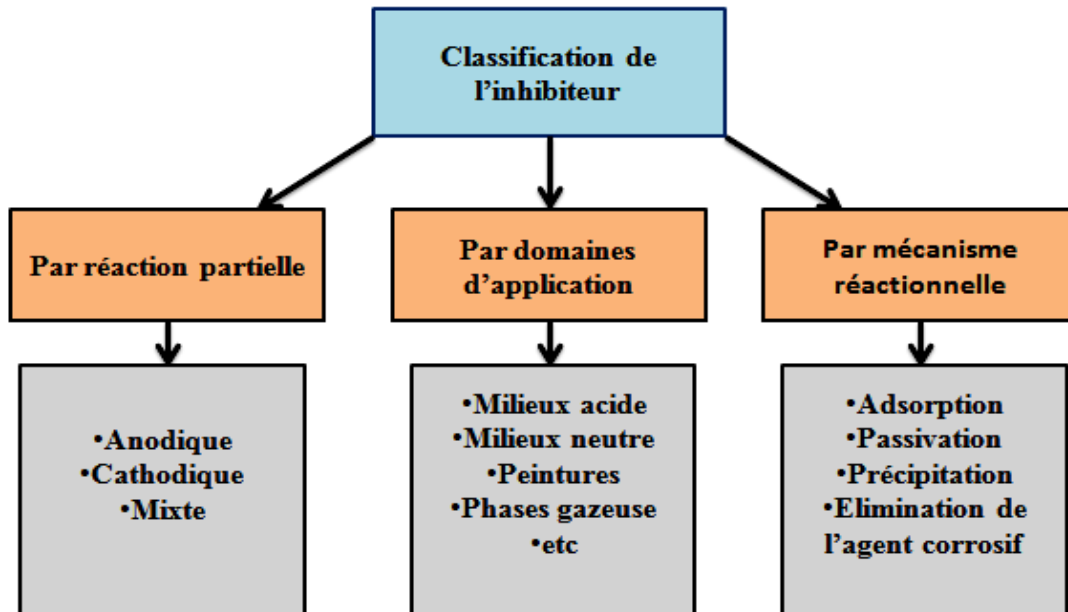


Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion

II.2.4.1- selon la nature de l'inhibiteur

❖ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs Inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont Généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [6]. 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 mercaptan (-SH),
- ✓ le radical hydroxyle (-OH),
- ✓ le radical carboxyle (-COOH).

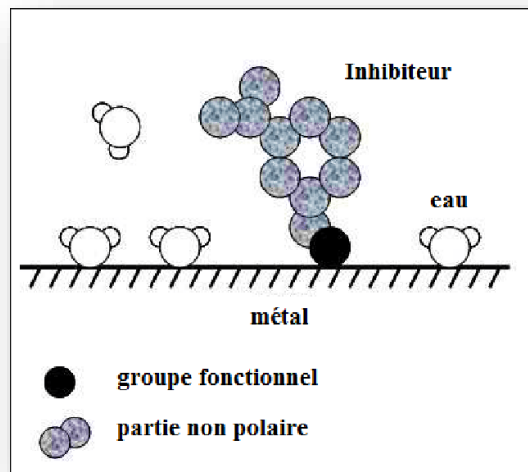


Figure II.2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibitrices sur une surface métallique. [6]

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal.

❖ Les inhibiteurs 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 dissout dans le milieu corrosif pour être efficaces.

Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo anions de type XO^{N-4} telles chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement (Ca^{2+}) et (Zn^{2+}) et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-).

II.2.4.2- selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, et quelque soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans base lesquelles il est placé.

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- ✓ Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- ✓ Un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu. [7].

Une autre façon est de les classer en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, 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 de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

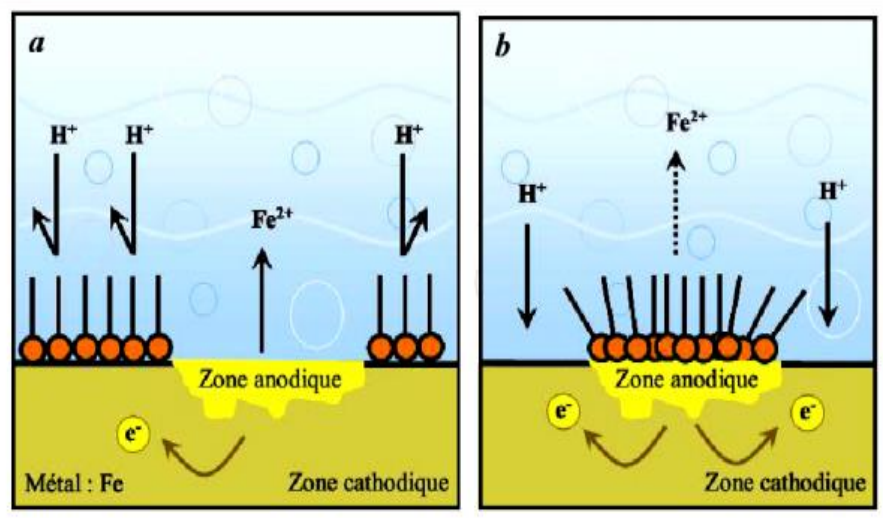


Figure. II.3 : Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant en milieu acide[8].

❖ **Inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques diminuent l'intensité de courant de dissolution du métal et Déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

❖ **Inhibiteurs cathodiques**

Qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces **Figure II.4**.

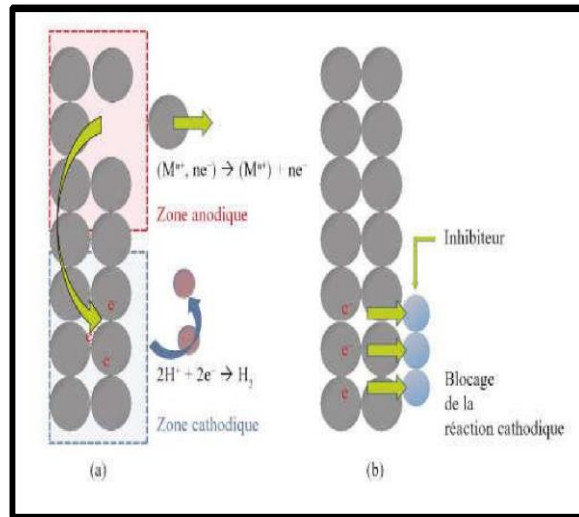


Figure II.4. : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

❖ **Inhibiteurs mixtes** : Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

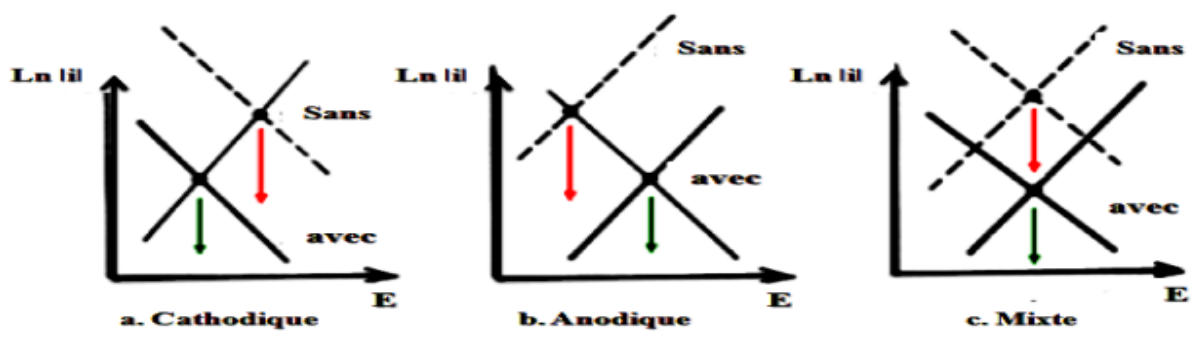


Figure II.5 :Mode d'action électrochimique des inhibiteurs à .contrôle cathodique b. contrôle Anodique. Contrôle mixte. [9]

II.2.4.3-selon les mécanismes d'action interfaciale

❖ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ✓ Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes ;
- ✓ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique ;
- ✓ Les liaisons hydrogène des groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (QME). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}).

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stable car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité).

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-\text{NH}_2$ (amine), SH (mercaptan), OH^- (hydroxyle), PO_3^{2-} (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, ainsi les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel (Figure II.9).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

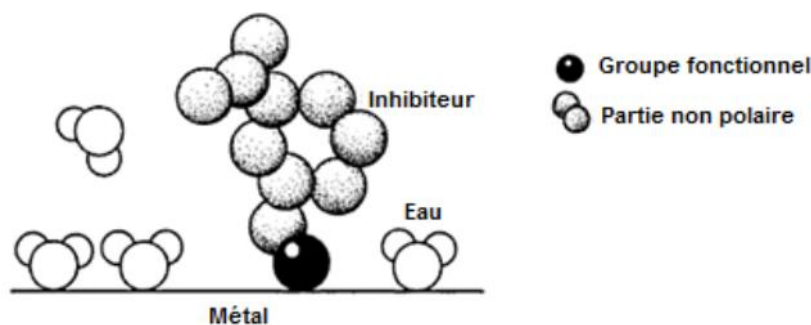


Figure. II.6 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. [10]

❖ Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs [11.12]. Les inhibiteurs d'interphases 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); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

II.2.4.4- selon le domaine d'application

On distingue :

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.

- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement .
- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence.
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines).

II.2.5-Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (II.1) :

$$\text{pouvoir protecteur}(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [12].

II.3-Le fer blanc

II.3.1-Définition

Le fer –blanc est un matériau constitué d'un cœur en acier doux (de faible teneur en carbone, inférieure à 0,08 %) d'environ 0,2mm d'épaisseur recouvert d'une mince couche d'étain d'environ 1µm d'épaisseur. La présence d'un alliage Fe – Sn à l'interface entre le fer et l'étain permet une bonne adhérence du revêtement d'étain des traitements complémentaires (passivation, film d'huile, vernissage) qui améliorent la qualité de la surface du fer blanc pour sa conservation et ses utilisations futures. [13]

Il est essentiellement utilisé pour :

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

Selon la norme : NF EN 10202 Janvier 2002



(A)

(B)

Figure II.7 :(A) processus de fabrication de boîte en fer blanc et (B) bobine en fer blanc

II.3.2-Les types d’acier

Il existe trois types d’acier adoptes actuellement à travers le monde :

Ces types d’aciers L, MR, MC sont définis par les normes ASTM

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

II.3.3-Les composants de fer blanc

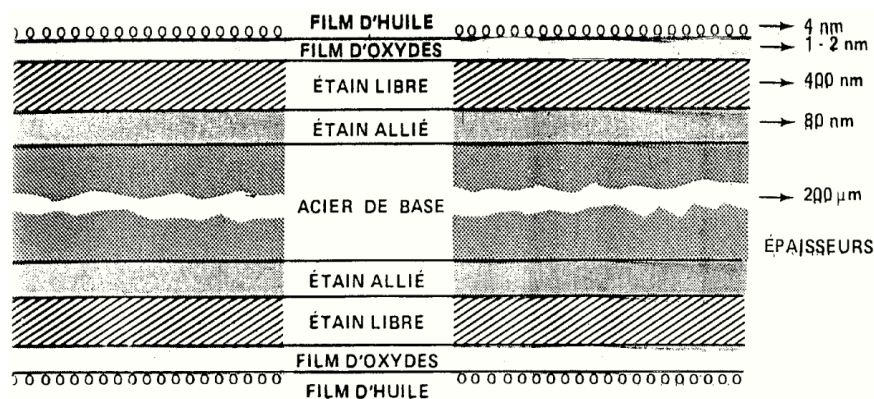


Figure II.8: Coupe transversale d'un fer blanc.[14]

La coupe transversale de ce matériau montre les différentes couches suivantes :

II.3.3.1-L'acier de base :

Est un acier doux qui donne au fer blanc la résistance mécanique lors de la manutention des boîtes, et contribue grâce au choix de sa composition chimique et de son mode d'élaboration à la résistance à la corrosion.

II.3.3.2-L'étain allié :

C'est un composé intermétallique, formé par diffusion d'étain dans le fer, lors de la refusions. Il donne en fonction de sa texture une certaine résistance du fer blanc à la corrosion et assure donc l'adhérence du revêtement d'étain.

II.3.3.3-L'étain libre

C'est la couche qui joue le rôle le plus important lorsqu'elle est en contact direct avec le produit à conserver, elle se détruit petit à petit pour protéger le fer contre la corrosion, elle détermine ainsi en fonction de son épaisseur la durée de vie de l'emballage.

II.3.3.4-La couche de passivation

qui permet de déposer sur les deux faces du fer blanc un film protecteur constituée d'oxyde d'étain, d'oxydes de chrome et parfois de chrome métallique, elle protège les couches profondes contre :

- ✓ La corrosion atmosphérique du fer blanc.
- ✓ La sulfuration de l'étain au contact de produit sulfurant.
- ✓ L'oxydation à l'aire de l'étain, ce qui améliore l'adhérence des revêtements organiques (vernis).[15]

II.3.3.5-Le film d'huile

Cette huile peut être végétale ou synthétique. Elle facilite la manipulation et le glissement du fer-blanc sur les machines lors de sa transformation et réduit ainsi les risques des dommages causés par les frottements, elle peut avoir aussi une influence sur la qualité de l'impression et sur le vernissage du produit.

II.3.4-Revêtements d'étain : L'étamage

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

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



Figure II.9 : Présentation Minéral d'étain[16].

II.3.4.1-Taux d'étamage

❖ Généralités

Le taux d'étamage indique la masse d'étain présente sur chaque face et s'exprime en grammes par mètre carré (g/m^2) [17]. Le fer blanc électrolytique peut être livré en deux types de dépôts :

- ✓ dépôt égaux sur les deux faces (revêtement égale);
- ✓ dépôt différent sur chacune des faces [15] (revêtement différentiel).

II.3.4.2-Fer blanc étamé à chaud :C'est un procédé traditionnel, il consiste à immerger l'acier dans un bain d'étain fondu. Dans ce procédé, il est difficile d'abaisser le revêtement d'étain en dessous de $20\text{g}/\text{m}^2$ sur les deux faces [18].

Les taux d'étamage doivent être commandés conformément au (**Tableau II.1**) les valeurs indiquées représentent la masse totale d'étain présent sur l'ensemble des deux faces d'une feuille de fer blanc mesurant 1m^2 [19].

II.3.4.3-Fer-blanc étamé à électrolytique :Il consiste à déposer l'étain sur l'acier par

l'électrolyse. C'est le procédé le plus utilisé, il permet un meilleur contrôle de l'épaisseur du revêtement et offre la possibilité de réaliser des dépôts différentiels [20].

II.3.4.4-Fer-blanc électrolytique à étamages égale : On appelle fer-blanc à étamage ou revêtement égale, le fer-blanc dont l'étamage ou le revêtement d'étain est le même sur les deux faces, Les taux d'étamage sont indiqués au (**Tableau II.2**) les valeurs indiquées représentent la masse totale d'étain présent sur l'ensemble des deux faces d'une feuille de fer-blanc mesurant 1m²[20].

Tableau II.1 : Taux d'étamage pour le fer-blanc électrolytique à étamage égale.

codification		Taux d'étamage nominal (g/m ²)		Taux d'étamage moyen minimal(g/m ²) total des deux face
nouvelle	ancienne	Sur chaque face	Total les deux face	
E 2.8/2.8	E1	2.8	5.6	4.9
E 5.6/5.6	E2	5.6	11.2	10.5
E 8.4/8.4	E3	8.4	16.8	15.7

II.3.4.5-Fer blanc électrolytique à étamage différentielle :On appelle fer-blanc à étamage ou revêtement différentielle, le fer-blanc dont une des faces porte un étamage ou revêtement d'étain supérieur à celui de l'autre face. Les taux d'étamage sont indiqués au (**Tableau II.2**) [20].

Tableau II.2 : Taux d'étamage pour le fer-blanc électrolytique à étamage différentielle.

codification		Taux d'étamage nominal (g/m ²)		Taux d'étamage moyen minimal(g/m ²) total des deux face	
nouvelle	ancienne	Sur une face	Sur l'autre face	Sur une face	Sur l'autre face
D 5.6/2.8	E 2/1	5.6	2.8	4.75	2.25
D 8.4/2.8	E 3/1	8.4	2.8	7.85	2.25
D 8.4/5.6	E 3/2	8.4	5.6	7.85	4.75

II.3.5-Diagrammes de Pourbaix du fer

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

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

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

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

Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à $25^{\circ}C$. Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (**Figure II.10**).

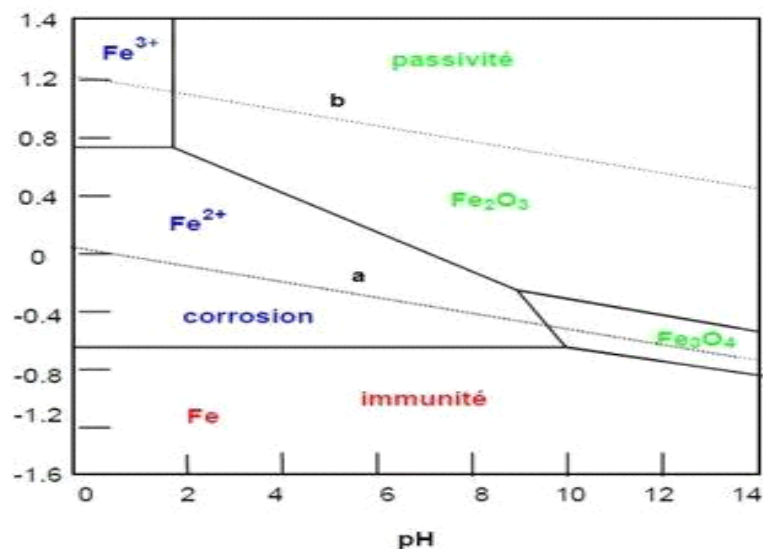


Figure II.10 : Diagramme E-pH du fer à $25^{\circ}C$ [21].

II.3.6-corrosion du fer blanc :

II.3.6.1-Corrosion du fer blanc nu

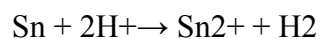
La corrosion des boîtes en fer-étamé est un phénomène excessivement complexe mettant en jeu un très grand nombre de facteurs appartenant soit au contenu, soit au contenant. Les principaux facteurs qui favorisent la corrosion du fer-étamé sont:

- ✓ Le type de produit alimentaire,
- ✓ La méthode de remplissage chez le conservateur (l'espace libre),
- ✓ Les conditions d'emmagasinage (température).

Le couple Etain-Fer possède des propriétés électrochimiques particulières qui expliquent le succès du fer-étamé dans l'emballage alimentaire [22].

❖ Comportement de la face interne des boîtes

L'intérieur de la boîte en fer-étamé est exempt d'oxygène, dans lequel le matériau est en contact direct avec les produits alimentaires, les aliments acides exempts d'oxydants complexent l'étain et modifient le potentiel des électrodes du couple Etain-Fer au point de rendre l'étain plus anodique que l'acier contrairement à ce que prévoit l'échelle des potentiels normaux (-0,14 V pour l'étain et -0,44 V pour le fer). L'étain donc devenu anode, se dissout en protège l'acier (devenu cathode) sur lequel les ions H⁺ du milieu sont réduits en hydrogène selon la réaction :



L'intérêt du fer-étamé réside dans le fait que la pile galvanique est suffisamment efficace pour assurer une protection cathodique à l'acier et débite un courant suffisamment faible pour consommer le moins possible d'étain ce qui confère aux boîtes une grande durabilité.

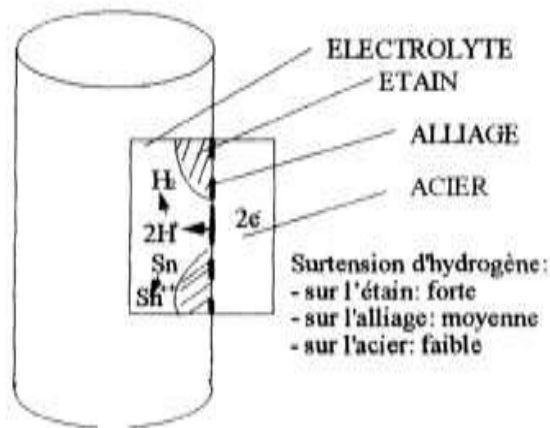


Figure II.11: Réactions de corrosion à l'intérieur d'une boîte. [23]

➤ **Formation du couple galvanique :**

Dans les milieux alimentaires correspondent à des pH acides et neutres, l'étain isolé est difficilement attaqué à cause de la forte surtension de l'hydrogène sur ce métal, par contre la surtension est plus faible sur l'acier. Mais lorsque l'étain et l'acier sont couplés, l'étain est moins noble que l'acier, se corrode plus facilement et les ions H_3O^+ se déchargent aisément sur l'acier. On se trouve en présence d'un couple galvanique dont l'étain est l'anode, et l'acier ou le fer est la cathode.

- L'étain, plus électropositif fournit les électrons et se dissout sous forme d'ions Sn^{2+} :



- Sur le fer, les ions H_3O^+ de la solution captent les électrons (figure 12).

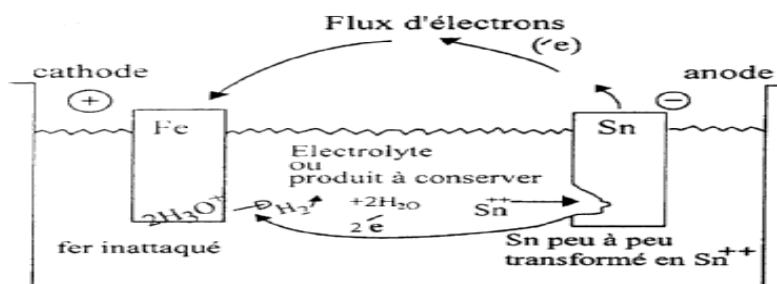
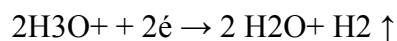


Figure II.12: Schéma simplifié de la pile Fer-Etain (rôle et importance de la couche d'étain).

❖ Comportement de la face externe des boîtes

L'extérieur d'une boîte est au contact de l'air ambiant (oxygène, eau), dans ces conditions l'étain et l'acier ont des potentiels électrochimiques conformes aux potentiels normaux des deux métaux. L'acier peut s'oxyder sous l'action de l'eau et de l'oxygène. L'oxydation de l'acier au travers des discontinuités de la couche d'étain conduit à la formation de points de rouille selon le mécanisme de la pile d'aération différentielle [24].

II.3.6.2- Corrosion du fer blanc vernis

Comme le film de vernis n'isole pas le métal de manière absolue et peut subir accidentellement de légères rayures ou zones de discontinuités. On rencontre dans ce cas deux schémas principaux assez différents :

❖ L'étain reste anodique mais se dissout sous le vernis à partir des rayures ou pores.

La quantité d'étain passée en solution est très faible mais l'aspect intérieur de la boîte évolue lentement en montrant des zones foncées de plus en plus grandes. Un tel comportement est caractéristique de beaucoup de produits à base de tomate (**figure I.13**).

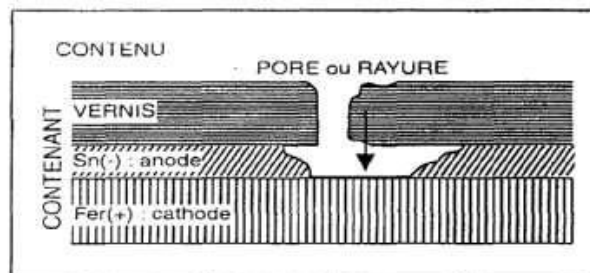


Figure II.13: Corrosion sur le film de vernis.

Pour une deuxième famille de produits, le fer devient anodique et subit une dissolution assez lente mais localisée sur les discontinuités du vernis jusqu'à la perforation.

Ceci peut se rencontrer pour des produits à base de vinaigres ou de fruits (**figure II.14**). En améliorant la qualité du vernissage, on peut arriver à une protection satisfaisante contre la corrosion.[24]

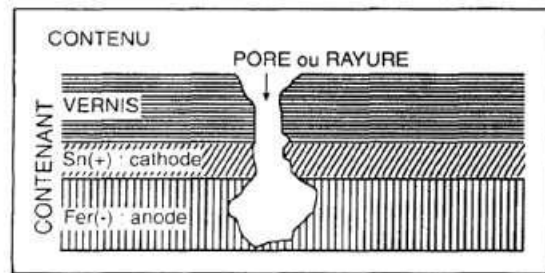


Figure II.14: Corrosion par piqûre.

II.4- L'aubépine (crataegus) :

II.4.1-Définition:

Souvent utilisée pour constituer des haies dans les jardins, l'aubépine est un arbuste qui forme des buissons enchevêtrés. Appartenant à la famille des rosacées comme l'églantier par exemple, elle peut atteindre 10 mètres de hauteur. Ce qui est plutôt grand pour un arbuste... Vous la trouverez en lisière des forêts ou sur les coteaux sauvages, et la reconnaîtrez à ses petites feuilles d'un vert brillant et à ses fleurs blanches, ou roses, qui apparaissent au printemps.

Également appelée épine blanche, noble épine ou bois de mai, l'aubépine possède une floraison très brève. La cueillette doit s'effectuer lorsque les fleurs sont encore en boutons. Elles seront mises à sécher dans un lieu bien aéré, à l'ombre, étalées sur une mince couche de toile afin de préserver leur parfum. L'emploi de l'aubépine à des fins médicinales remonte au Moyen Âge. Les fleurs sont utilisées pour leurs propriétés cardiotoniques.[25]

Le nom scientifique c'est crataegus



Figure II.15 : Les feuille d'aubépine (crataegus monogyna).

II.4.2-Description et habitat :

- Arbrisseau buissonnant et épineux, de 3-4 m de hauteur, aux feuilles lobées et vert brillant, aux fleurs blanches ou un peu rosées, groupées en corymbes, odorantes. Le fruit est une petite drupe rouge appelée cenelle
- L'Aubépine est fréquente dans les haies et les bois de toute l'Europe, de l'Asie occidentale et de l'Afrique du Nord. Elle est naturalisée en Amérique du Nord.
- La sécheresse et le froid augmentent le taux de dérivés phénolique [26].

II.4.3- composition de la feuille d'aubépine (crataegus) :

Acides-phénols, principalement acides caféique et chlorogénique. La présence de ce dernier composé est contrôlée par CCM dans les monographies des Pharmacopées. Autres : acides triterpéniques pentacycliques (acides ursolique, oléanolique, crataegolique), amines aromatiques, traces d'huile essentielle.

Tableau II.3. Propriétés chimiques de l'aubépine « Crataegus spp » (Ozcan et al., 2005)

Fraction		Teneur
Taux d'humidité %		64.26
Protéines brutes %		2.48
Huile brute %		0.87
Cellulose brute %		4.67
Cendres totales %		2.28
Cendres insolubles dan HCL. %		0.0012.
Eléments minéraux (ppm)	Ca	03046.37
	K	13539.96
	Mg	01502.55
	Na	00312.18
	P	01477.88

Tableau II.4: Composition chimique de la feuille de Crataegus monogyna (Saadoudi, 2007 ; Boudraa, 2007).

Fraction		Teneur	Référence
Glucides (g/100 de	Sucres solubles	11.45 ± 0.33	Saadoudi, (2008)

matière sèche	Sucres réducteurs	7.86 ± 0.13	Boudraa, (2008)
	Saccharose	3.59 ± 0.45	
	Cellulose	11.40 ± 0.91	
	Pectines	1.60 ± 0.91	
Eléments minéraux (mg/100g d matière sèche)	Calcium	414.18 ±4.03	
	Magnésium	156.52 ±15.43	
	Sodium	31.20 ± 0.00	
	Phosphore	20.09 ± 4.03	
	Potassium	1694.80 ±31.71	
	Cuivre	0.31 ± 0.10	
	Fer	4.09 ± 0.03	
	Manganèse	1.52 ± 0.25	
	Zinc	0.32±0.01	
Cobalt	0.17±0.02		
Plomb	0.31±0.07		

III.1. Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes, procédures expérimentales et les résultats obtenus avec discussion.

III.2. Méthode d'observation de surface (Microscopie optique)

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion (**Figure III.1**).



(a)

(b)

Figure III.1: Microscope optique avec (a) fer blanc nu, (b) fer blanc revêtu

III.3. Préparation de l'inhibiteur organique (aubépine)

La plante récoltée de la région d'Ouled Attia à SKIKDA, est lavée avec l'eau de robinet, séchée à une température ambiante et à l'abri de la lumière solaire pendant 10 jours, afin de préserver au maximum l'intégrité des molécules. Le travail pratique a été effectué au Hall Technologique de l'Université du 20 Août 1955 - SKIKDA.



Figure III.3 : Aubépine.



Figure III.2 : Les feuilles d'aubépine.

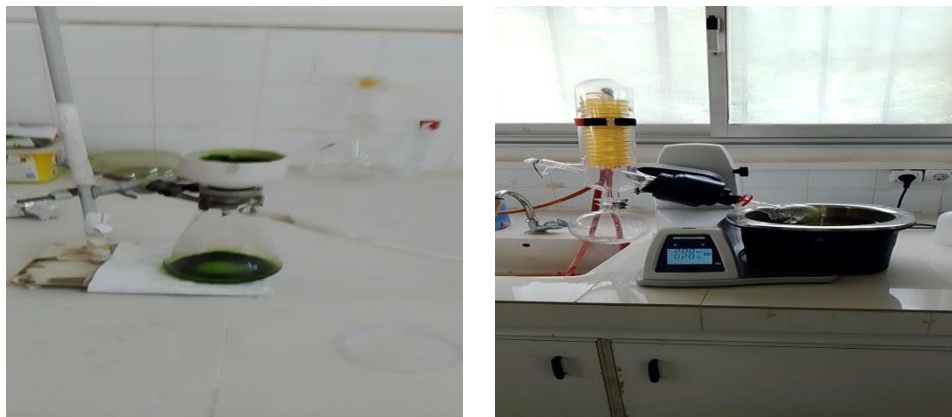
L'inhibiteur organique (aubépine) ainsi séché, est réduit en poudre à l'aide d'un moulin électrique.



Figure III.4 : Le moulin électrique.

▪ L'extraction d'aubépine

La préparation de l'extrait de la plante a été faite par macération suivie d'une évaporation du méthanol comme solvant.



Filtration

Évaporation



Extrait brut d'aubépine

Figure III.5 : Différentes étapes d'extraction

III.4. Préparation du milieu d'étude [NaCl (2%)]

Nous avons préparé une solution de NaCl 2% est ce par la dissoute de 20g dans un litre d'eau distillé.

III.5. Matériau (fer blanc)

Le fer-blanc est principalement utilisé pour la fabrication des boîtes de conserve. Il se compose d'acier (fer) et de l'étain. La couche d'étain protège la boîte contre la corrosion, nous avons apporté ce matériau de l'entreprise d'emballage métallique (MEB) d'AZZABA.

a- Caractéristiques chimiques du fer-blanc

Le fer-blanc est utilisé pour les emballages métallique, selon les laboratoires d'analyses chimiques, il est composé des éléments chimiques donnés par le (tableau III.1).

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

Teneur des éléments en % massique									
<i>C</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>V</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
0.028	0.01	0.164	0.020	0.106	0.001	0.009	0.001	0.0043	0.008

L'étain utilisé pour l'électrodéposition a les caractéristiques suivantes (Tableau III.2):

Tableau III.2 : Composition chimique de l'étain [2].

Sn(%)	Sb(%)	AS _{max}	Pb _{max}	Cu _{max}	Fe _{max}	Bi _{max}
0.028	0.001	0,05	0,05	0,04	0,015	0,015

b- Préparation du matériau

Le matériau a été observé à l'aide d'un microscope optique afin d'examiner la surface utilisée comme le montre la figure ci-dessus (III.1).

Ensuite, il est coupé sous forme de cercles de rayon égal à 1,3 cm.

III.6. Montage expérimental

a- Cellule électrochimique

Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes de polarisation (droites de Tafel)

est une cellule à trois électrodes (**Figure III.6**).

- Électrode de travail : Composée de Fer blanc.
- Électrode de référence: Calomel saturé (ECS : $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{Cl}_2$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25C° est égal a 0.244 V/ENH . (Permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- Électrode auxiliaire en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode travail).

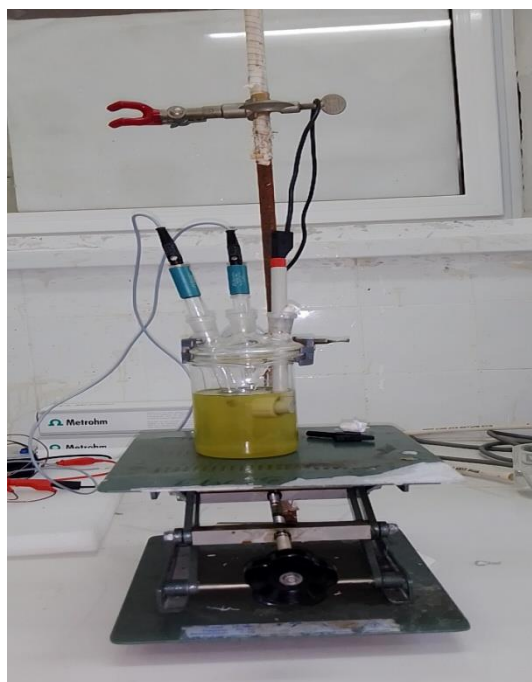


Figure III.6: Montage expérimental de la cellule électrochimique.

Ces trois électrodes sont reliées à un micro-ordinateur muni d'un logiciel NOVA 2.1 qui asservit le potentiostat et permet l'enregistrement des courbes de polarisation comme le montre le montage expérimental à la figure (**III.7**). Le potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ensuite, nous mesurons le courant stationnaire qui s'établit, après un certain temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire.

Nous avons utilisé un nova de type 2.1.4.



Figure III.7: Montage de la chaîne de corrosion

b- Cellule de mesure :

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule thermostatée en verre Pyrex, de forme cylindrique, d'une contenance de 200 ml; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité; ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire ou contre électrode (CE); les deux autres orifices sont réservés au passage du thermomètre et de l'évent laissé libre pour aération de la solution, éventuellement. Cette cellule est reliée à un thermostat à circulation d'eau, permettant de réguler la température.

➤ **Électrode de référence**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS), $\text{Ag}(1)/\text{AgCl}(s)$, de marque Radiomètre Analytique.

➤ **Électrode auxiliaire**

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée de 8 mm de côté, type XM 120, de marque Radiomètre Analytique.

➤ **Électrode de travail**

L'électrode est découpée mécaniquement à partir d'une plaque de fer blanc (**Figure III.8**).



Figure III.8 : Électrode de travail

III.7. Conditions expérimentales

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre des conditions ont été pris pour l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit de :

- La durée d'immersion pendant 30 min.
- Surface de l'électrode de travail : 1,3cm.
- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- Le pH de la solution est approximativement neutre.
- Le rinçage avec l'eau distillée avant chaque essai.

III.8. Résultats et discussion

Les résultats obtenus de l'inhibition à la corrosion **du fer blanc nu E2/2** immergés dans une solution NaCl à 2%, en absence et en présence d'inhibiteur (aubépine) avec des différentes concentrations. L'étude a été réalisée par :

- ✓ Les méthodes électrochimiques stationnaires :
- ✓ Suivi du potentiel d'abandon $E=f(t)$
- ✓ Courbe de polarisation $\log i = f(E)$
- ✓ Les méthodes électrochimiques non stationnaires :

Spectroscopie d'impédance électrochimique. La solution étudiée est NaCl à 2 % et l'inhibiteur (aubépine).

III.8.1. Essai sans inhibiteur

III.8.1.1. Étude du comportement du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl 2%

A. Suivi de potentiel d'abandon en fonction de temps du Fer Blanc nu E2/2

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps, pendant l'immersion son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal /solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

Tableau III.3: Valeurs du potentiel d'abandon et potentiel d'immersion du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2% en absence de l'inhibiteur (aubépine).

Potentiel (mV)	Fer blanc E2/2 - (NaCl 2%)
d'immersion	-490 (mV/ECS)
d'abandon	-380 (mV/ECS)

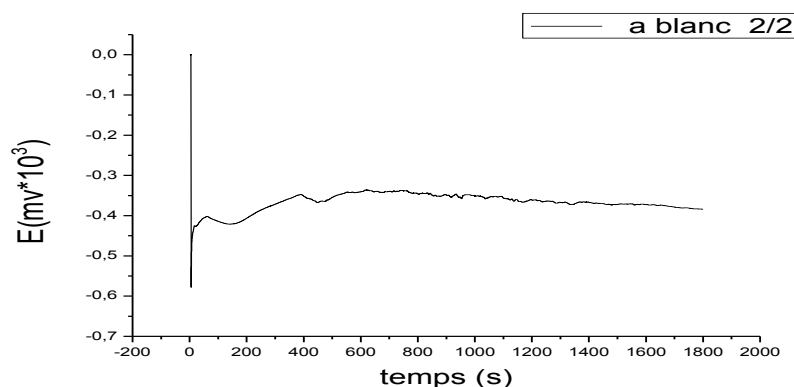


Figure III.9: Évolution du potentiel d'abandon du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2% pendant 30 minutes.

L'allure de la courbe nous indique une évolution du potentiel d'abandon vers des valeurs positives. C'est une courbe montante. Le potentiel de départ, c'est-à-dire au temps $t=0$ est de l'ordre de -450 mV. Ce dernier fluctué au début puis il reprend sa démarche vers les valeurs nobles. On note après 30 minutes d'immersion la valeur -380 mV. Cela explique la réactivité de la surface, suite à l'existence des micro-piles.

B. Courbes de polarisation

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques sur les échantillons du fer blanc nu. Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de ± 200 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 0.10 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

La courbe de polarisation $\log i=f(E)$ pour le fer blanc nu E2/2 dans le milieu NaCl 2% a été tracée après la stabilité du potentiel d'abandon dans un domaine de balayage compris entre -927 mV et -73 mV) (Figure III.10).

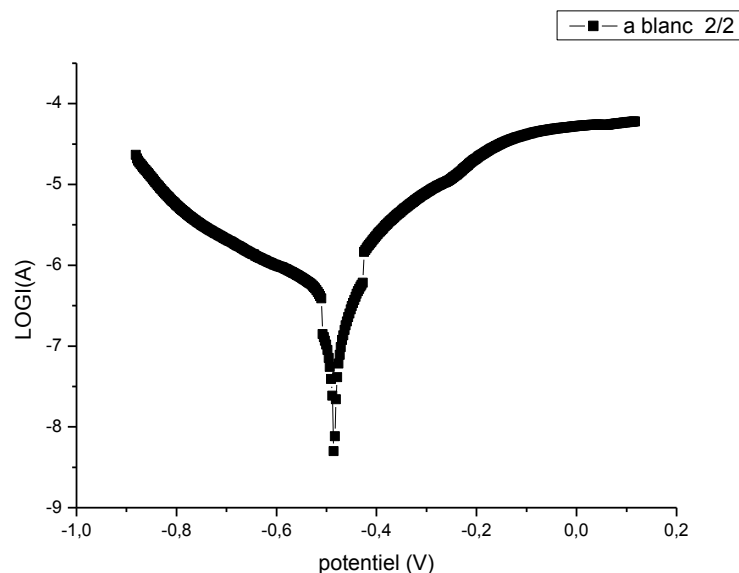


Figure III.10: Courbe de polarisation du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2 % en absence d'inhibiteur (aubépine).

A partir du logiciel NOVA 2.1: nous déduisons les valeurs des paramètres électrochimiques :

Potentiel de corrosion E_{corr} , la résistance de polarisation R_p et la densité courant de corrosion i_{corr} (tableau III.4).

Tableau III.4: Valeurs des grandeurs électrochimiques du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl à 2% en absence de l'inhibiteur (aubépine).

Paramètres E.chimique	$R_p(K\Omega)$ $*10^3$	La vitesse de Corrosion (mm/an)	$E_{(i=0)}/ECS$ (V)	$i_{\text{corr}}(A/cm^2)$
Blanc	98.026	4.517	-0.484	$3.887*10^{-7}$

L'examen de la courbe de polarisation obtenue permet de constater :

- Domaine cathodique : Dans le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction de l'oxygène sur la couche d'étain selon la réaction :



-Domaine anodique : Dans le domaine anodique, la dissolution du fer blanc en solution de NaCl, engendre les étapes suivantes : La dissolution de substrat de l'acier de base.



C. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le diagramme de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist du métal (fer blanc nu E2/2), obtenus pour le milieu étudié (NaCl 2%) est présenté sur la figure (III.11).

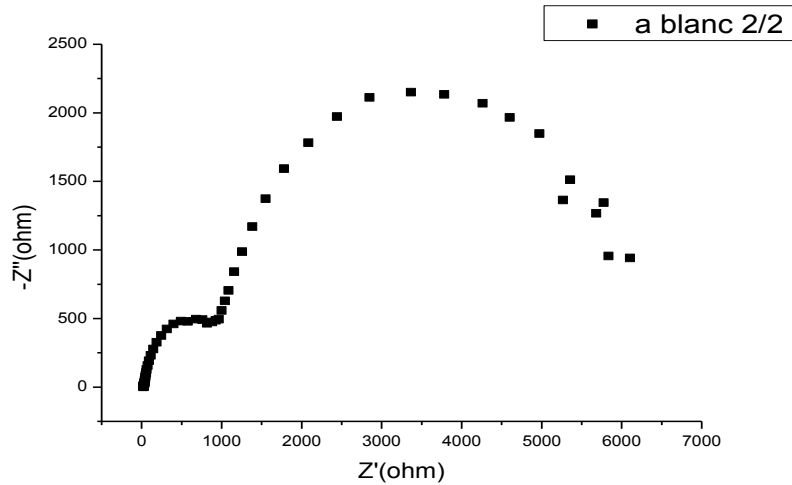
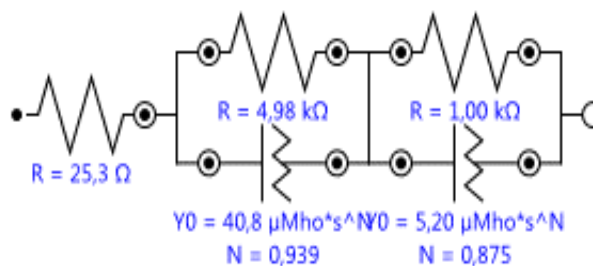


Figure III.11 : Diagramme de Nyquist du métal (fer blanc nu) dans une solution NaCl 2 % en absence d'inhibiteur (aubépine).

Tableau III. 5. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibiteur de fer blanc dans NaCl 2% sans addition de l'inhibiteur

Conc. Inhib	$R_e(ohm)$	$R_{tc}(k.ohm)$	CPE $.(μF)$
0% (blanc)	25.3	4.98	0.939



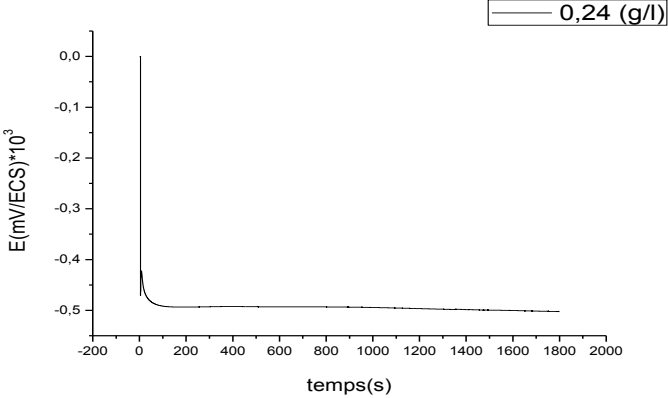
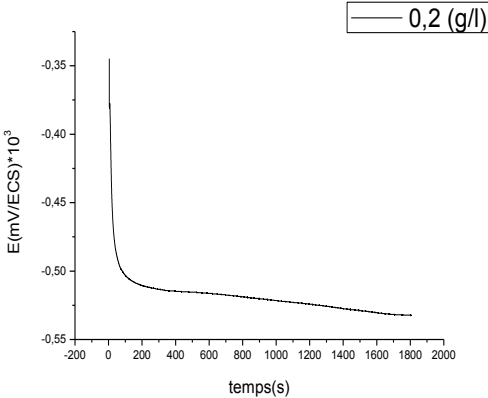
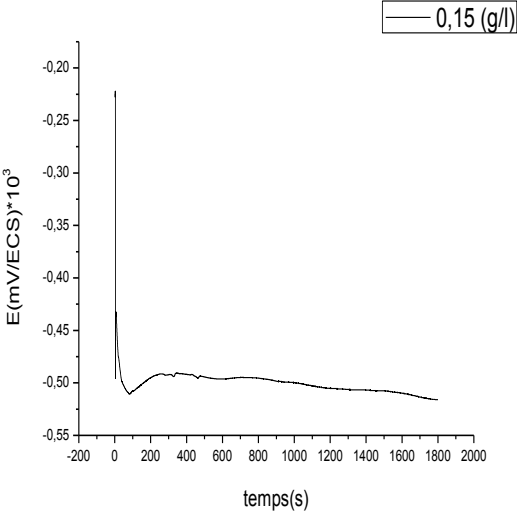
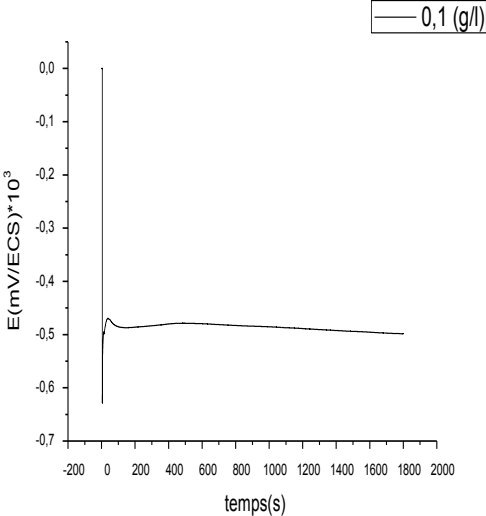
III.8.2. Essai avec inhibiteur (aubépine)

III.8.2.1. Étude du comportement du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl 2% avec l'addition d'inhibiteur (aubépine).

A. Suivi de potentiel d'abandon en fonction de temps du fer blanc nu E2/2

La figure III.12 présente l'évolution du potentiel d'abandon du fer blanc nu E2/2 dans une

solution NaCl 2% pendant 30 minutes avec des concentrations différentes.



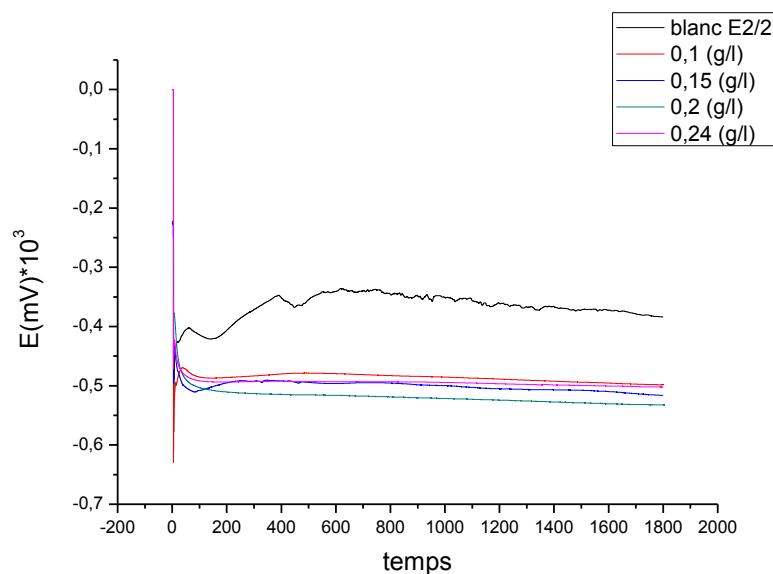


Figure III.12: Évolution du potentiel d'abandon du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2% avec l'addition d'inhibiteur (nu) de différentes concentrations.

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé dans la solution NaCl à différentes concentrations, nous notons :

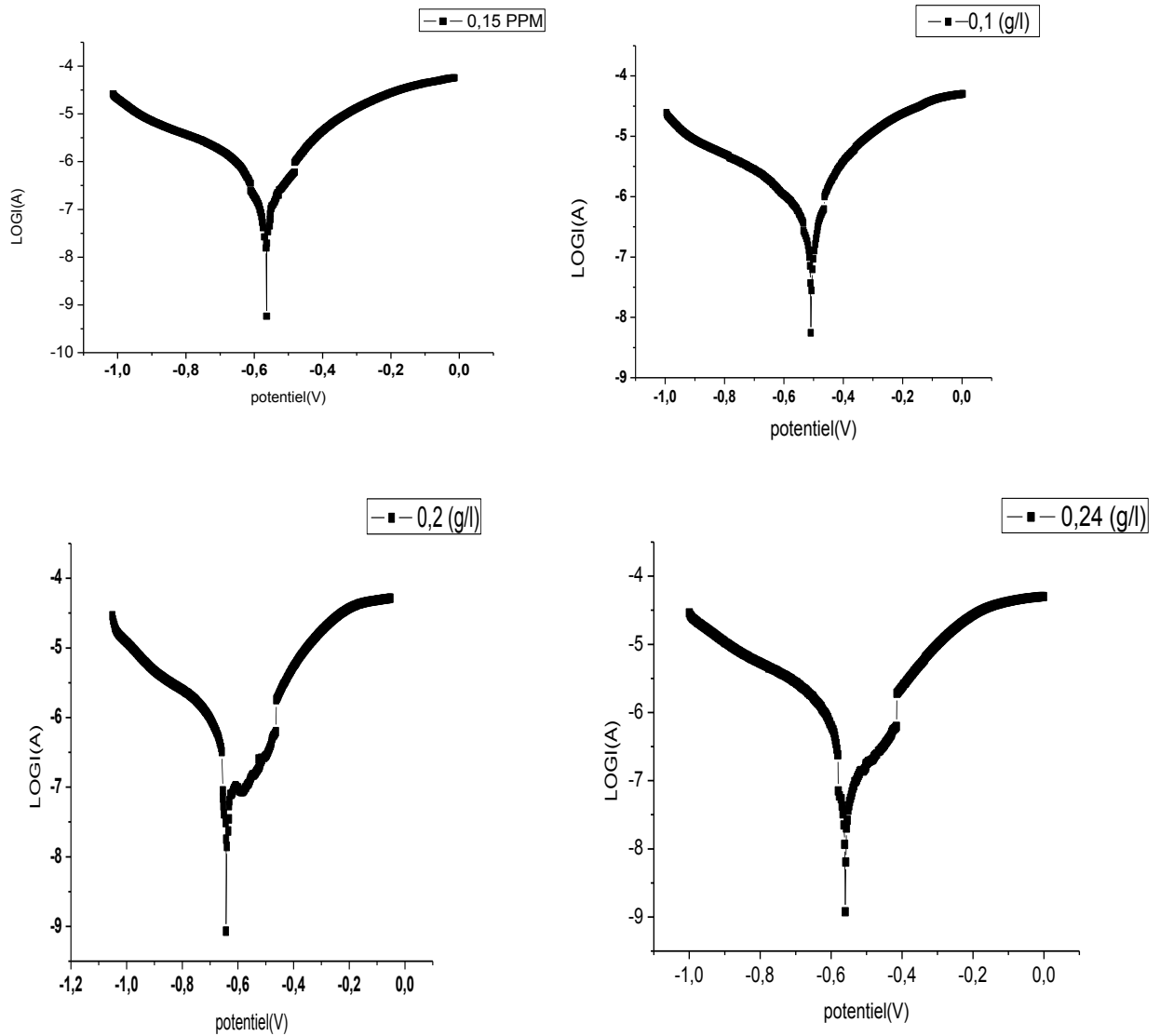
- Une allure similaire pour la concentration 0,1g/l et à blanc ou on remarque une augmentation du potentiel avec le temps.
- Une allure similaire pour les concentrations 0,15g/l ; 0,2g/l et 0,24g/l avec diminution du potentiel avec le temps.

Tableau III.6. Valeurs du potentiel d'abandon et potentiel à l'immersion du fer blanc dans un milieu NaCl à différentes concentrations: 0,1g/l, 0,15 g/l, 0,2 g/l, 0,24 g/l de l'aubépine.

Concentration de l'aubépine g/l	Potentiel d'immersion (mV/ECS)	Potentiel d'abondant (mV/ECS)
00	-490	-380
0,1	-540	-520
0,15	-220	-490
0,2	-350	-530
0,24	-420	-510

B. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation $\log i = f(E)$ pour le fer blanc E2/2 dans le milieu NaCl 2% avec l'addition d'inhibiteur (aubépine) à différentes concentrations a été tracée après la stabilité du potentiel d'abandon dans un domaine de balayage compris entre (-760mV et -160mV) (figure III.13).



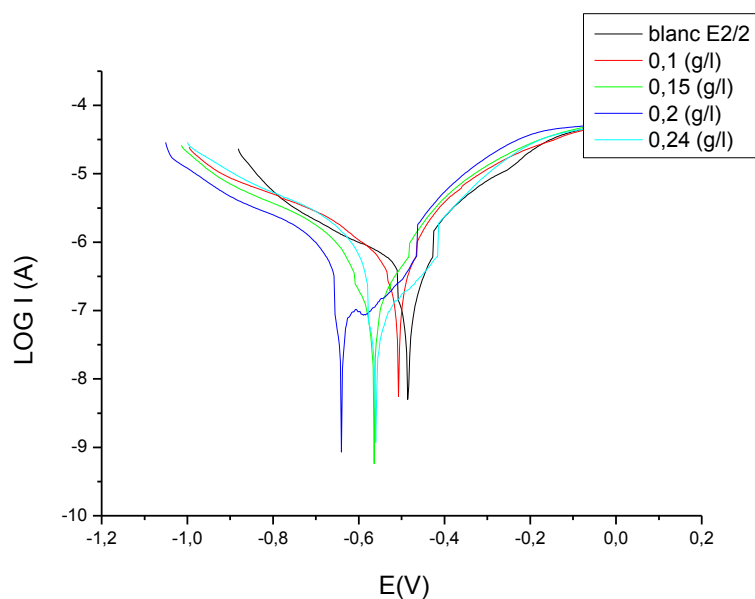


Figure III.13: Courbe de polarisation du fer blanc nu E2/2 dans une solution NaCl 2 % en présence d'inhibiteur (aubépine) à différentes concentrations.

De manière générale, nous avons remarqué que l'allure globale de la courbe de polarisation du milieu témoin est presque identique à celles obtenues en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

- Les branches anodiques et cathodiques de l'ensemble des courbes se présentent sous forme de droites de Tafel.
- Une comparaison des courbes de polarisation présentées ci-dessus montre que l'addition des inhibiteurs verts au milieu corrosif s'accompagne d'une diminution des courants partiels anodique et cathodique. Cette diminution est plus remarquable dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique. Ce résultat montre que l'inhibiteur testé est un inhibiteur anodique.

Tableau III.7: Valeurs des grandeurs électrochimiques du fer blanc nu E2/2 dans la solution NaCl 2% en présence de l'inhibiteur (aubépine) dans des différentes concentrations.

Paramètres Electrochimiques	R_p (k.ohm)* 10^3	La vitesse de Corrosion (mm/an)* 10^{-3}	$E_{(i=0)}/ECS$ (v)	I_{corr} (A/cm ²)
Blanc	98.026	4.517	-0.484	$3.887 \cdot 10^{-7}$

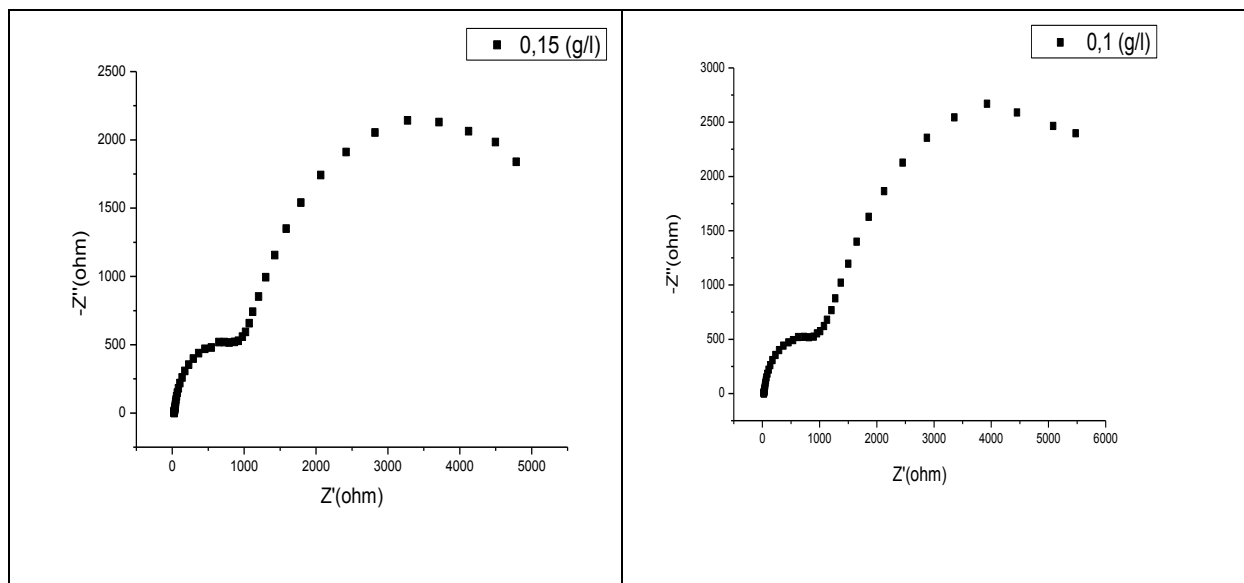
0.1	60.34	910.48	-0.509	$9.026 \cdot 10^{-7}$
0.15	16.28	1.98	-0.564	$1.709 \cdot 10^{-7}$
0.2	11.58	3.38	-0.481	$2.911 \cdot 10^{-7}$
0.24	11.97	2.60	-0.561	$2.244 \cdot 10^{-7}$

D'après le **tableau III.6** on observe que :

- Le potentiel de corrosion est presque identique et égale (**Figure III.13**).
- La résistance de polarisation diminue proportionnellement avec la concentration de l'inhibiteur utilisé.
- La densité de courant de corrosion a augmenté sauf dans la concentrations 1 (g/l).

C. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans cette partie, nous avons utilisé le fer blanc de type E2/2 dans le but de confirmer les résultats obtenus par les courbes de polarisation.



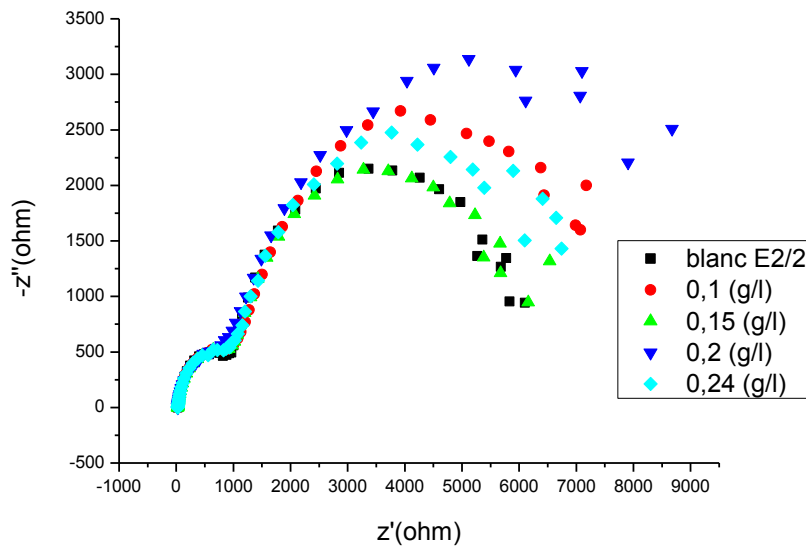
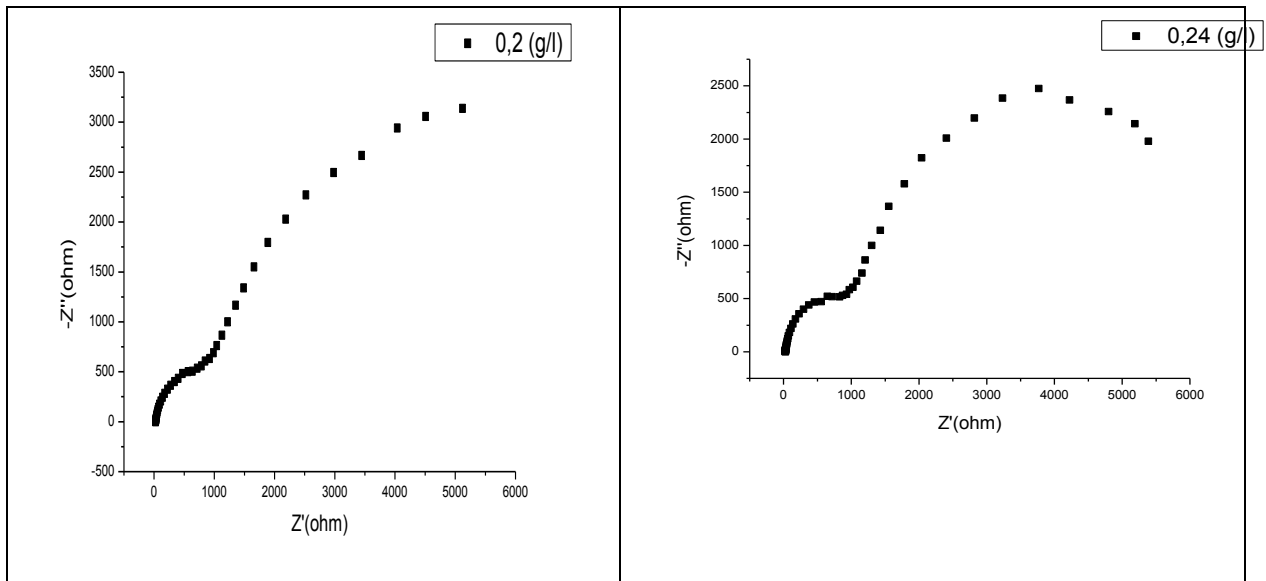
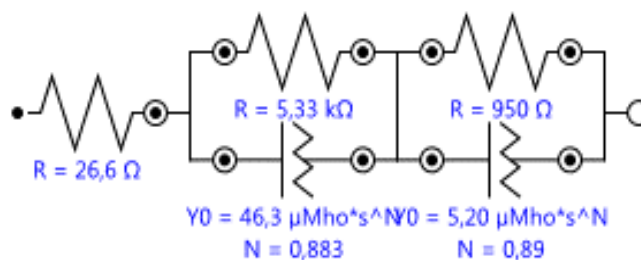


Figure III.14: Diagramme de Nyquist du fer blanc nu E2/2 dans un milieu NaCl 2% en présence de l'inhibiteur (aubépine) à différentes concentrations.

Tableau III. 8. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibiteur de fer blanc dans NaCl 2% avec addition de l'inhibiteur de concentration 0.15 g/l

Conc. Inhib	R_e (ohm)	R_{tc} (k.ohm)	CPE .(μF)
0.15 (g/l)	26.6	5.33	0.89



- Le diagramme de Nyquist à différentes concentration est présenté sur la **Figure III.14**.
- L'allure des courbes d'impédance à différentes concentrations est similaire. Elles sont formées de deux boucles ou la première et celle du revêtement vers les hautes fréquences et la deuxième et celle du métal.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques (**Figure III.14**) sont regroupés dans **le tableau (III.8)** suivant :

Tableau (III.9) : Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques

Conc. inhib	R_e (Ω)	R_{Tc} (Ω)	CPE (μF)
0% (blanc)	25.3	498	0.939
0.1	26.8	988	0.885
0.15	26.6	5330	0.883
0.2	25.8	8680	0.803
0.24	26.1	953	0.888

*L'allure de la deuxième demi boucle suggère l'apparition d'une droite de Warburg qui indique une diffusion, cette dernière confirme les résultats obtenus par les courbes de polarisation et qui indiquent que l'inhibiteur n'est pas efficace.

* La valeur de la résistance obtenus à blanc et avec différentes concentrations est quasiment la même.

* Le transfère de charge (R_T) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, sauf avec 0,24g/l, cela peut être du au phénomène de diffusion.

*La capacité (CPE) est égale avec celle de l'expérience à blanc, cela permis de constaté qu'il ya aucune formation d'un film formé n'est pas résistant.

* On conclusion, on peut dire que l'inhibiteur utilisé n'a pas une influence positive dans notre étude.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est atteint. Nous avons étudié le phénomène de corrosion via l'étude du comportement du fer blanc dans le milieu NaCl (2%), et ce par l'addition d'inhibiteur organique (aubépine) à différents concentrations. Ensuite, nous avons effectué au niveau du laboratoire une série de tests électrochimiques : évolution du potentiel libre en fonction du temps, la détermination des droites de Tafel à partir des courbes de polarisation ($\log i = f(E)$) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ces techniques nous ont permis de déterminer certains paramètres propres à la corrosion.

Les résultats expérimentaux trouvés d'après cette étude sont mentionnés dans les points suivants :

- ❖ Le points de stabilité d'un inhibiteur utilisé (l'aubépine) sera après 30 min.
- ❖ Une comparaison des courbes de polarisation montre que l'addition de l'inhibiteur vert au milieu corrosif s'accompagne d'une diminution des courants partiels anodique et cathodique. Cette diminution est plus remarquable dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique. Ce résultat montre que l'inhibiteur testé est un inhibiteur anodique.
- ❖ Le transfère de charge (R_T) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, cela peut être du au phénomène de diffusion.
- ❖ L'allure de la deuxième demi-boucle suggère l'apparition d'une droite de Warburg qui indique une diffusion, cette dernière confirme les résultats obtenus par les courbes de polarisation.
- ❖ L'inhibiteur utilisé (aubépine) n'est pas efficace.(n'a pas une influence positive dans notre étude).

Références bibliographique

Référence chapitre I

- [1] F. Draghi, (2005), « L'ortie dioïque (Urtica dioïque L.) ; Etude bibliographique », France, Thèse de doctorat, Université de Nancy I(2005).
- [2]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [3]. G Regorgeât ; Colon ; document la corrosion ; 2009-2010 ; P 2.
- [4].K. Soltane, Mémoire de Master, Etude de la corrosion par piqure d'acier inoxydable de type AISI304 ou milieu acide, université du 20 août 1955 –Skikda, 2015.
- [5]. O. Chenouf, Mémoire de Master, Influence de l'atmosphère marine sur la performance des peintures appliquées sur des bacs de kérosène, Université du 20 août 1955 –Skikda, 2016.
- [6] H. Elbakouri. Mémoire de DES ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique », Université Mohammed 1 Oujda (Maroc) (2000).
- [7] R. Meiji. Mémoire de Magister ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda (2008) PP. 26.
- [8] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, J. Jama, F. Bentiss. (2013). "Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3, 5-bis (2-thienylmethyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole". Corrosion Science. Vol 75, pp. 123–133.
- [9] E. S. Ferreira, C. Giancomelli, F. C. Giacomelli and A. Spinelli, (2004 "Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel". Materials Chemistry and Physics. Vol 83, pp. 129-134.
- [10] C.M. Rangel, I.T. Fonseca and R.A. Leitão. — Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions—. Electrochimica Acta, vol 31 No 12, (1986), PP. 1659-1662.
- [11] P. A. Delahay, —Polarographic Method for the Indirect Determination of Polarization Curves for Oxygen Reduction on Various Metals: II . Application to Nine Common Metals—

Références bibliographique

J. Electro-chem. Soc. Volume 97 Issues 6 (1950) PP. 205-212; doi:10.1149/1.2777993.

[12] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Materials.Lettrs. 62,(2008),113.

[13] Li. W.H, He. Q, Zhang. S.T, Pei. C.L, B.R. (2008), “Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium”. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 38, pp. 289–295.

[14] Macdonald. J.R. (1987),” Impedance Spectroscopy”. third ed. John Wiley& Sons, New York.

[15] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New-York, p. 196 (1960).

[16] I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, Werkst. Korros., 24, 702 (1973).

[17]. veillechimie La corrosion : un ennemi industriel redoutable. 2017.

<http://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/303-lacorrosion-un-ennemi-industriel-redoutable>.

[18] Lesueur, véronique nobel pujol -. etude du mecanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures metalliques dans le béton. thèse de doctora , l 'université paris 6 - université pierre et marie curie -, 2004.

[19] Roche, Marcel. «L’ESSENTIEL SUR LA PROTECTION CATHODIQUE.» 2015.

<http://www.protectioncathodique.net/>.

[20] J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123, 125,136 (1995).

[21] H.H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).

[22] M. Lebrini «Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l acier en milieu acide these de doctorat, universite des science et Technologies de Lille (2005).

[23] .CHRISTAIN FLAUD .Inhibiteur de corrosion .Technique de l’ingénieur , traité corrosion et vieillissement, cor 1 005.PP.1-14.

Références bibliographique

[24], INERIS. «Document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS) Protection cathodique.» 2008.

[25] Kheira, GHARBI. "Etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à HASSI R'mel". mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.

[26] L'association nationale des ingénieurs en corrosion [*National Association of Corrosion Engineers (NACE)*], a défini un inhibiteur comme étant une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

Référence chapitre II

[1] G. Daufin, J. Talbot. HAL « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. 1ère partie Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. Le lait, INRA édition. 1971. pp 375-398.

[2] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier,

[3] MAGALY HENREQUEZ GONZALEZ 'étude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au de carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ ». Thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.

[4] A. Zakaria Cheikh, " Études chimiques et biologiques d'Aframomum Spectrum (Zingibera-ceae) et de la curcumine «, thèse de doctorat de l'université paris-sud, (2012).

[5] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79, 1965.

[6] Matériaux métalliques-Phénomène de corrosion: les différentes formes de corrosion aqueuse .

[7] BERONGER, F. DABOSI, Corrosion et protection des métaux, édition CNRS, (1982), page 222, 223.

[8] M .DEKOSTER, Etude du comportement mécanique des Structures en béton armé dégradé parla corrosion, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, Génie civil, 2003

Références bibliographique

- [9] E.L. Liening, Electrochemical Corrosion testing techniques, the theory and the practice, Process industries corrosion, NACE, Houston, pp.85-122 (1986).
- [10] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.
- [11] Hayet Brahim Ladouani mémoire de magistère « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène » L'université Mentouri de Constantine 2011, pp 10, 11.
- [12] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [13].CHAOUCH ASSIA, mémoire de magistère, comportement électrochimique du fer blanc en milieu biologique, Université du 20 Aout 1955 – Skikda - 2010.
- [14].[RAMOUL BOUTCHICHA SRIHANE, fabrication du fer blanc à partir du l'acier S.N.S, CONTROL QUALLITE PPL S.N.S Société nationale de fer et de l'acier Janvier 1982.
- [15]. fiche technique de l'EMB de skikda , tableau comparatif fer-blanc et E.C.C.S.
- [16]. Metal Tribune, revue du groupe Usinor, aciers pour emballages, Usinor, Paris. 1999
- [17] Edltéo par l'association française de normalisation afnor-tour Europe codex 7 9208 paris, produits sidérurgiques fer blanc et fer noir simple réduction en feuilles qualités dimensions et tolérances, NF A 36-150 Août 1983
- [18]. J-L. VIGNES, G .ANDREENS de CaChan, Sollac, Bulletin de l'union physiciens « une vie de fer blanc » centre de recherche en fer blanc, avril 1994.
- [19]. Commission des communautés européennes commission de coordination de la nomenclature des produits sidérurgiques, fer blanc et fer noir en feuilles qualités dimension et tolérances ERONORM 145-78 Octobre 1978.
- [20]. L'association Française de Normalisation (afnor), Norme française: A 36-143 Editée et diffusée par tour Europe codex 792049 paris la défense afnor 1991. NE EN 10203 Décembre 1991 Indice de classement.

Références bibliographique

[21].<https://www.google.com/search>.

[22] .DAIF KHAYREDDINE, mémoire de master, l'effet de la concentration de HCl sur le comportement du fer blancfilère chimie-spécialité électrochimie-corrosion, Université du 20 Aout 1955 – Skikda 2014.

[23].AFEF. HANNACHI, mémoire de master, Etude de l'influence de l'état de surface sur le comportement à la corrosion de l'alliage Cu-Zn en milieu NaCl 30%, Université du 20 Aout 1955-Skikda, 2015.

[24] REMACHE Malika, mémoire de magister, étude d'un vernis interne protecteur pour emballage métallique alimentaire, Université du 20 Aout 1955 – Skikda 2006.

[25] L'Encyclopédie des plantes médicinales, édition Larousse, 2001 et 2017.

[26] Kirakosyan A, Seymour E, Kaufman PB, Warber S, Bolling S, Chang SC. Antioxidant capacity of polyphenolic extracts from leaves of *Crataegus laevigata* and *Crataegus monogyna* (Hawthorn) subjected to drought and cold stress. *J Agric Food Chem.* 2003 Jul 2;51(14):3973-6. [PMID 12822932](#)

Référence chapitre III

[1] Document « Spécial fer blanc » GROUPE COCKRILL.

[2] Badr assouli, Thèse de doctorat, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre zinc en milieu neutre et alcalin, Univ. KENITRA MAROC (2002).

ملخص:

يعد استخدام المثبطات احد أكثر الطرق شيوعا لحماية المعادن من التآكل و مع ذلك فان معظم هذه المثبطات سامة، مسرطنة أو مضرّة بالبيئة، لذلك اهتم العديد من الباحثين بإيجاد طرق جديدة لمنع التآكل بناء على مستخلصات نباتية صديقة للبيئة. هذا العمل يصف دراسة قمنا بها ضد تآكل فولاذ الحديد في وسط كلوريد الصوديوم بواسطة مثبط مستخلص من نبات الزعرور. تم استخدام منحني تغير الكمون بدلالة الزمن، منحنيات الاستقطاب و طريقة عابرة مطيافية للمعاوقة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستعمال الزعرور كمثبط لعدة تراكيز مختلفة أن هذا المثبط ليس له تأثير ايجابي على التآكل.

الكلمات المفتاحية: فولاد الحديد . التآكل. المثبط. مستخلص النبات. الزعرور. كلوريد الصوديوم. طرق كهروكيميائية

Résumé:

L'utilisation d'inhibiteurs est une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Or, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement. Pour cela, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement. Ce travail décrit l'étude que nous avons faite contre la corrosion du fer blanc en milieu NaCl2% par un inhibiteur issu des extraits de la plante d'aubépine.

Nous avons utilisés les méthodes électrochimiques stationnaires tel que l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, les courbes de polarisation ainsi que une méthode transitoire ; la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus en présence d'aubépine comme inhibiteur à différentes concentrations indique que cet inhibiteur n'a pas une influence positive sur le phénomène de corrosion

Mots clés: Fer blanc, corrosion, inhibiteur, extraits de plantes, aubépine, NaCl, méthodes électrochimiques.

Abstract

The use of inhibitors is one of the most common methods of protecting metals against corrosion. However, most of these inhibitors are toxic or carcinogenic and harmful to the environment. For it researchers have been interested in finding new ways of inhibiting corrosion based on more environmentally friendly plant extracts for the protection of metals.

This work describes a study that we have developed versus corrosion in NaCl 2% medium by inhibitor derived from extracts of the Crataegus plant. Stationary electrochemical methods such as the evolution of free potential as a function of time, polarization curves as well as a transient method were used; electrochemical impedance spectroscopy.

The results obtained in presence of Crataegus as inhibitor with different concentration show that this inhibitor have no a positive influence in the corrosion phenomenon.

Key words: White iron, corrosion, inhibitor, plant extracts, Nettle, sodium