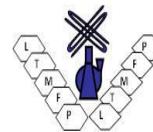


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie-Département de Génie des procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en : Domaine : Génie des polymères

Filière : Génie des procédés Option : Génie des polymères

Présenté par :

BENAMEUR Ismail & KOUNTAR Hicham

Thème

*Étude de comportement électrochimique des surfactants
(Inhibiteur de corrosion /Inhibiteur de dépôts) dans un milieu
HCl 1M*

Devant le Jury composé de :

Mr. AKSAS Hammouche	Professeur	UMBB	Président
Mr. BOUNECHACHE Foudil	MCB	UMBB	Examineur
Mme BOUDIEB Naima	MCA	UMBB	Promotrice

Année Universitaire : 2023/2024

ملخص:

في هذه الدراسة، قمنا بمقارنة فعالية اثنين من مثبطات التآكل التجارية ومثبط أخضر طبيعي، مع وبدون إضافة عامل مضاد للترسبات. تظهر النتائج أن المثبطات التجارية توفر حماية جيدة، ولكن المثبط الأخضر، رغم كونه أقل فعالية، يتميز بمزايا بيئية. إضافة العامل المضاد للترسبات حسنت فعالية جميع المثبطات، وخصوصاً المثبط الأخضر. وهذا يشير إلى أن الجمع بين المثبط الأخضر والعامل المضاد للترسبات قد يوفر بديلاً بيئياً وفعالاً للحلول التجارية. في الختام، يعد الاستخدام المشترك لمثبطات التآكل والعوامل المضادة للترسبات طريقة واعدة لتمديد عمر المواد المعدنية.

الكلمات الرئيسية: مثبطات التآكل، مثبط أخضر، عامل مضاد للترسبات، حماية

Résumé

Dans cette étude, nous avons comparé l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion commerciaux et d'un inhibiteur vert naturel, avec et sans ajout d'un agent anti-dépôt. Le comportement électrochimique des interfaces métal/solution a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques avancées, ce qui a permis d'effectuer des analyses précises sur leurs réactions et mécanismes dans divers environnements. Les résultats montrent que les inhibiteurs commerciaux offrent une bonne protection, mais l'inhibiteur vert, bien que moins performant, présente des avantages écologiques. L'ajout de l'agent anti-dépôt a amélioré l'efficacité de tous les inhibiteurs, en particulier pour l'inhibiteur vert. Cela suggère que l'association d'un inhibiteur vert et d'un agent anti-dépôt pourrait constituer une alternative écologique et efficace aux solutions commerciales. En conclusion, l'utilisation combinée d'inhibiteurs de corrosion et d'agents anti-dépôts offre une méthode prometteuse pour prolonger la durée de vie des matériaux métalliques.

Mots-clés : inhibiteurs de corrosion, inhibiteur vert, agent anti-dépôt, protection

Abstract

In this study, we compared the effectiveness of two commercial corrosion inhibitors and a natural green inhibitor, with and without the addition of an anti-deposit agent. The results show that commercial inhibitors offer good protection, but the green inhibitor, although less effective, has ecological advantages. Adding the anti-deposit agent improved the effectiveness of all inhibitors, particularly for the green inhibitor. This suggests that combining a green inhibitor with an anti-deposit agent could provide an environmentally friendly and effective alternative to commercial solutions. In conclusion, the combined use of corrosion inhibitors and anti-deposit agents offers a promising method to extend the lifespan of metallic materials.

Keywords: corrosion inhibitors, green inhibitor, anti-deposit agent, protection.

Remerciements

Nous Mes remerciements vont tout d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir nos études.

*Nous tenons tout particulièrement à témoigner notre profonde gratitude et nos vifs remerciements à Madame **BOUDIEB Naima** Maitre de conférences à la faculté des sciences/Département de Chimie, de nous avoir encadrés, orientés encouragés, pour ses conseils, son soutien moral et de nous apportons une attention tout au long ce travail.*

*Nous remercions également Monsieur **AKSAS Hammouche** Professeur à la Faculté de technologie, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider ce jury.*

*Nous remercions Monsieur **BOUNECHACHE Foudil**, Maître de conférences à l'UMBB pour l'honneur qu'il nous fait en examinant ce mémoire.*

*Nous remercions également l'équipe de laboratoire de traitement et mise en forme des polymères LTMFPF et en particulier Mame **GHEMMIT Naima** Directrice de laboratoire pour l'accueil, pour la disponibilité de son équipe et pour tous les échanges scientifiques avec l'équipe de recherche de l'électrochimie.*

Nous remercions également nos enseignants pour leurs efforts et leurs sacrifices tout au long de notre cursus universitaire. Sans oublier le corps administratif de Département de Génie des Procédés.

Enfin, Nous tenons à adresser nos profonds remerciements à toute personne, qui à participer de près ou de loi à la réalisation de ce travail de mémoire.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail :

*À nos chers **pères** et **mères**, merci pour tous vos encouragements.*

*À nos chers **frères** et **sœurs**,*

*À toute notre **famille**,*

*À tous nos amis proches et lointains, à tous les **professeurs** et **amis** de
génie des procédés, nous sommes honorés de passer les meilleurs moments
de notre vie avec vous*

*À Melle **Achouak**, qui nous a beaucoup aidé dans l'organisation de nos
pensées et la rédaction de ce modeste ouvrage.*

SMAIL & HICHAM

Liste des figures

Figure I-1: La corrosion bactérienne	6
Figure I-2: Corrosion uniforme	8
Figure I-3: Corrosion localisée	8
Figure I-5: Le processus de la corrosion galvanique.....	9
Figure I-4: Corrosion galvanique	9
Figure I-6: Corrosion érosion	9
Figure I-7: Corrosion par crevasses.....	10
Figure I-8: Corrosion par piqûres	10
Figure I-9: Corrosion inter granulaire	11
Figure I-10: Corrosion sélective.....	11
Figure I-11: Corrosion frottement	12
Figure I-12: Corrosion sous contrainte.....	13
Figure I-13: Les moyens de protection contre la corrosion.....	17
Figure III-1: Suivi du potentiel-schéma [81].	27
Figure III-2: Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire.....	30
Figure III-3: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [64].	31
Figure III-4: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. 33	
Figure IV-1: Équipement électrochimique AUTOLAB PG STAT2.0.....	35
Figure IV-2: Cellule électrochimique.....	36
Figure IV-3: Electrode de travail.....	37
Figure IV-4: Polisseuse mécanique (Minitch 233).	37
Figure IV-5: préparation de l'extrait de Zizyphus lotus L.....	43
Figure V-1: Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en présence et en absence et en présence des inhibiteurs A différentes concentrations.....	46
Figure V-2: Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en absence et en présence de l'inhibiteur B aux différentes concentrations.....	47
Figure V-3: Les courbes de Tafel de l'acier inox dans HCl (1M) en absence et en présence d'inhibiteur B aux différentes concentrations.....	51
Figure V-7: Diagramme de Nyquist de l'acier inox dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur A aux différentes concentrations.....	53

Figure V-8: Diagramme de Nyquist de l'acier inox dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur B aux différentes concentrations.....	53
Figure V-9: Suivi du potentiel libre de l'interface métal/solution en présence des inhibiteurs A/D au différents concentrations.	55
Figure V-10: Suivi du potentiel libre de l'interface métal/solution en présence des inhibiteurs B/D au différents concentration.	56
Figure V-12: Courbes de Tafel de l'interface Métal/solution en absence et en présence d'inhibiteurs A/D aux différentes concentrations	57
Figure V-12: Courbes de Tafel de de l'interface Métal/solution en absence et en présence d'inhibiteur B/D aux différentes concentrations.....	57
Figure V-13: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone immergé dans HCl 1M) en présence de mélange Inh A+Inh D.....	59
Figure V-14: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone immergé dans HCl 1M en présence de mélange Inh B+Inh D.	59
Figure V-15: Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur A/D aux différentes concentrations.....	61
Figure V-16: Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur B/D aux différentes concentrations.....	61
Figure V-17: suivi de potentiel de circuit ouvert l'acier APIX52 dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C aux différentes concentrations.	63
Figure V-19: Courbes de Tafel de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C aux différentes concentrations.....	65
Figure V-21: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier APIX immergé dans HCl 1M en présence inhibiteur C aux différentes concentrations.....	67
Figure V-22: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier APIX immergé dans HCl 1M en présence inhibiteur C+D aux différentes concentrations.	67
Figure V-23: diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C aux différentes concentrations.....	69

Liste des tableaux

Tableau I-1: Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux	13
Tableau IV-1: Composition chimique de matériau API X52 (% massique)	37
Tableau IV-2: Propriétés physico-chimiques d'inhibiteur de corrosion A et B.....	39
Tableau V-1: Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel pour acier inox dans HCl (1M) en absence et en présence d'inhibiteur A et B:.....	50
Tableau V-2: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de polarisation linéaire (R_p) de l'acier inox dans HCl en absence et en présence de l'inhibiteur A ou B.....	49
Tableau V-3 : Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel de l'interface métal solution.....	54
Tableau V-4: Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel pour acier inox dans HCl (1M) en absence et en présence d'inhibiteurs A+C et B+C.	58
Tableau V-5: Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de la polarisation linéaire de l'acier X65 immergé dans l'eau Albien en présence des différentes concentrations en inhibiteurs (inhA/inh C ; inhB/inh C).....	60
Tableau V-6: Paramètres électrochimiques obtenus par la méthode d'impédance électrochimique pour l'acier inox dans HCl(1M) en absence et en présence de l'inhibiteur (A+B) et (B+C)	62
Tableau V-7: Les paramètres de corrosion enregistrés à partir des courbes de Tafel (figures) pour les deux inhibiteurs A et A+C	66
Tableau V-8: Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de la polarisation linéaire de inox immergé dans HCl (1M00) en présence des différentes concentrations en inhibiteurs (inhA; inhA+inh C).	68
Tableau V-9: Les résultats obtenus à partir des diagrammes d'impédance	70

Liste des abréviations

E_{corr} : Potentiel de corrosion

IE (%) : Efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

i_{corr} : Densité du courant de corrosion sans inhibiteur

$i_{\text{inh corr}}$: Densité du courant de corrosion avec d'inhibiteur

R_p : Résistance de la polarisation du métal sans inhibiteur de corrosion

OCP : potentiel à circuit ouvert

B_c : Coefficient de Tafel cathodique

B_a : Coefficient de Tafel anodique

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

W : l'impédance de Warburg

CPE : Elément de phase constant

R_e : Résistance d'électrolyte.

C_{dc} : Capacité de double couche

R_{ct} : Résistance de transfert de charge

$Z(\omega)$: L'impédance.

DO : Densité optique

η : La surtension de l'électrode

I_a : Densité de courant anodique

I_c : Densité de courant cathodique

F : Constant de Faraday

R : Constant universelle des gaz parfait

T_c : Température critique

P_c : Pression critique

V_{corr} : Vitesse de corrosion

$Z_{im}(\omega)$: La partie imaginaire de l'impédance

$Z_{re}(\omega)$: La partie réelle de l'impédance

SOMMAIRE

Résumé

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale..... 1

Partie bibliographique

I. CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION.....	4
I.1 DÉFINITION :.....	5
I.2 ORIGINE DE LA CORROSION :.....	5
I.3 PROCESSUS DE LA CORROSION :.....	5
I.4 DIFFÉRENTES FORMES DE LA CORROSION :.....	6
I.4.1 Corrosion chimique ou sèche :.....	6
I.4.2 Corrosion biochimique (bactérienne).....	6
I.4.3 Corrosion électrochimique, ou corrosion en milieu humide	6
I.5 PROCESSUS DE CORROSION :	7
I.6 CLASSIFICATION DE LA CORROSION	7
I.6.1 Corrosion étendue :	7
I.6.2 La corrosion localisée :	8
I.6.3 Corrosion galvanique	8
I.6.4 Corrosion érosion	9
I.6.5 Corrosion par crevasses (caverneuse)	9
I.6.6 Corrosion Par Piqures.....	10
I.6.7 Corrosion inter granulaire (inter cristalline).....	11
I.6.8 Corrosion sélective.....	11
I.6.9 Corrosion frottement :	12
I.6.10 Corrosion sous contrainte.....	12
I.7 LES FACTURES DE LA CORROSION :	13
I.8 PARAMÈTRES INFLUENÇANT SUR LA VITESSE DE CORROSION :	14
I.8.1 Effet de la température :	14
I.8.2 Impact de l'acidité :.....	14
I.8.3 Rôle du régime hydrodynamique :	15
I.8.4 Conséquences de la salinité :.....	15
I.9 LES MÉTHODES DE PROTECTION CORROSION DANS L'INDUSTRIE :	15
I.9.1 Revêtements de protection :	15
I.9.2 Protection cathodique :.....	16
I.9.3 Inhibiteurs de corrosion :.....	16
I.9.4 Alliage de protection :	16
I.9.5 Contrôle de l'environnement :.....	16

II. CHAPITRE II : LES INHIBITEURS DE CORROSION ET LES INHIBITEURS DE DEPOTS 18

II.1	DÉFINITION DE INHIBITEURS DE CORROSION :.....	19
II.2	DÉFINITION LES INHIBITEURS DE DÉPÔT CONTRE LA CORROSION :.....	19
II.3	LES TYPES DES INHIBITEURS : [40] [41].....	19
II.4	LES TYPES COURANTS D'INHIBITEURS DE DÉPÔTS COMPRENENT : [42].....	20
II.5	PROPRIÉTÉS :	20
II.6	INHIBITEURS VERTS.....	21
II.6.1	Inhibiteur verte à base des huiles et à base d'extrait	21
II.6.2	La biodégradabilité des inhibiteurs verts [43] :.....	21
II.7	UTILISATIONS INDUSTRIELLES COURANTES :.....	22
II.8	CLASSIFICATION DES INHIBITEURS DE CORROSION :.....	22
II.9	MÉCANISMES DE PROTECTION :	23
II.9.1	Mécanismes d'action électrochimiques :.....	23
II.9.2	Adsorption des molécules inhibitrices sur le métal :.....	23
II.9.3	Création d'un film protecteur :	24

III. CHAPITRE III : METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ETUDE..... 25

III.1	MÉTHODES STATIONNAIRES.....	26
III.1.1	Potentiel à circuit ouvert	26
III.1.2	Courbes de polarisation.....	27
III.1.3	Méthode de Tafel	29
III.1.4	Méthode de Stern (polarisation linéaires)	31
III.2	MÉTHODE TRANSITOIRE :	33
III.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :	33
III.3	MÉTHODE DE LA CHRONOAMPÉROMÉTRIE	34

Partie Pratique

IV. CHAPITRE IV : METHODE ET MATERIELS 36

IV.1	MATÉRIAUX UTILISÉS.....	37
IV.2	TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DE CORROSION	37
IV.2.1	Dispositif expérimental et cellule électrochimique	37
IV.2.2	Préparation de l'électrode de travail.....	37
IV.2.3	Solutions utilisées.....	38
IV.3	LES INHIBITEURS DE CORROSION ET L'ANTI-DÉPÔT TESTÉS	39
IV.4	MÉTHODE ET PROTOCOLE DES MESURES ÉLECTROCHIMIQUES	39
IV.5	EVOLUTION DU POTENTIEL LIBRE EN FONCTION DU TEMPS	40
IV.6	COURBE DE POLARISATION	40
IV.7	MÉTHODE DE LA RÉSISTANCE DE POLARISATION LINÉAIRE (DITE DE STERN ET GEARY).....	41
IV.8	MESURES DE TAFEL.....	41
IV.9	SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE SIE.....	42
IV.10	PRÉPARATION DE L'INHIBITEUR VERTE.....	42
IV.10.1	Séchage.....	42
IV.10.2	Broyage.....	42
IV.10.3	Tamassage :.....	43
IV.11	EXTRACTION	43
IV.11.1	Extraction par macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide) :.....	43
IV.11.2	Extraction par la méthode décoction	44

V. CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION	45
V.1 EVALUATION DE L'EFFICACITÉ DES INHIBITEURS DE CORROSION EN FONCTION DE CONCENTRATION	46
V.1.1 Mesure de potentiel libre (OCP)	46
V.1.2 Test de Tafel.....	50
V.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	53
V.2 L'EFFET DE LA PRÉSENCE DE L'ANTI DÉPÔTS SUR L'EFFICACITÉ DES INHIBITEURS DE CORROSION A OU B 55	
V.2.1 Test de tafel :	57
V.2.2 Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (Rp)	58
V.2.3 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	60
V.3 ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER INOX DANS UN MILIEU HCL(1M):	62
V.3.1 Résultats des tests électrochimiques	63
V.3.2 Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (Rp) :	67
V.3.3 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	68
CONCLUSION GÉNÉRALE	73
BIBLIOGRAPHIE	75
ANNEX	

Introduction générale



La corrosion est un phénomène électrochimique qui entraîne la détérioration des matériaux métalliques lorsqu'ils sont exposés à des environnements corrosifs. Cette problématique est d'une importance cruciale dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans les infrastructures, la construction navale et les pipelines, où la corrosion peut entraîner des défaillances structurelles, des pertes économiques directes, indirectes considérables, et des risques environnementaux. La lutte contre la corrosion passe par l'utilisation de diverses méthodes de protection, parmi lesquelles les inhibiteurs de corrosion jouent un rôle prépondérant. Ces derniers sont des substances chimiques qui, ajoutées en petites quantités à un environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion des matériaux métalliques. Ils agissent généralement en formant une couche protectrice sur la surface du métal, empêchant ainsi les réactions corrosives. Cependant, l'efficacité des inhibiteurs peut varier considérablement en fonction de leur composition chimique, du type de métal, et des conditions environnementales spécifiques.

En plus des inhibiteurs de corrosion, les agents anti-dépôt sont utilisés pour prévenir l'accumulation de dépôts solides sur les surfaces métalliques, ce qui peut aggraver la corrosion en créant des sites de corrosion localisée. L'utilisation combinée d'inhibiteurs de corrosion et d'agents anti-dépôt peut offrir une protection synergique contre la dégradation des métaux.

Dans cette étude, nous avons exploré l'efficacité de trois inhibiteurs de corrosion : deux inhibiteurs commerciaux largement utilisés dans l'industrie, et un inhibiteur vert d'origine naturelle. Les inhibiteurs verts, obtenus à partir de sources renouvelables et souvent biodégradables, représentent une alternative écologique aux inhibiteurs synthétiques. Leur utilisation croissante répond à une demande de plus en plus forte pour des solutions durables et respectueuses de l'environnement.

Nos expériences se sont déroulées en deux phases distinctes pour chaque type d'inhibiteur. D'abord, nous avons testé l'efficacité des inhibiteurs commerciaux et naturels seuls. Ensuite, nous avons réalisé une deuxième série d'expériences en ajoutant un agent anti-dépôt, afin d'évaluer son effet complémentaire sur la protection des métaux contre la corrosion. L'évaluation comparative de l'efficacité des inhibiteurs commerciaux, verts, et des agents anti-dépôt est essentielle pour déterminer les solutions les plus efficaces et les plus écologiques pour la protection contre la corrosion et les dépôts.

Nous avons formulé plusieurs hypothèses pour guider cette étude : les inhibiteurs commerciaux présenteront une efficacité élevée dans la réduction de la corrosion des métaux, en raison de leur formulation chimique optimisée pour des applications spécifiques. L'inhibiteur vert, bien que potentiellement moins efficace que les inhibiteurs commerciaux, offrira des avantages

écologiques significatifs et une performance suffisante pour des applications moins exigeantes. L'agent anti-dépôt améliorera la performance des inhibiteurs de corrosion en réduisant l'accumulation de dépôts solides et en empêchant la formation de sites de corrosion localisée. Enfin, les performances des inhibiteurs et de l'agent anti-dépôt varieront en fonction des conditions environnementales, nécessitant des ajustements spécifiques pour maximiser leur efficacité.

En abordant ces hypothèses, notre étude vise à fournir une évaluation exhaustive de l'efficacité et des avantages écologiques des inhibiteurs de corrosion et des agents anti-dépôt, contribuant ainsi à l'optimisation des stratégies de protection des matériaux métalliques.

Ce travail se compose de deux parties ; partie bibliographique et parties pratique.

La partie bibliographique contient trois chapitres :

- ✓ Premier chapitre est consacré aux généralités sur la corrosion
- ✓ Deuxième chapitre explique des inhibiteurs de corrosion et les inhibiteurs de dépôts
- ✓ Troisième chapitre regroupe les méthodes électrochimiques d'étude

La partie pratique se compose de deux chapitres :

- ✓ Quatrième chapitre illustre et décrit le matériel et les procédures expérimental mise en œuvre lors la préparation d'inhibiteur vert et au cours de l'étude des tests inhibitions.
- ✓ Cinquième chapitre présente les différents résultats de caractérisation des extraits obtenue les résultats de l'étude électrochimique de l'inhibition de corrosion de l'acier

Ce travail termine par une conclusion générale résume les résultats obtenus et les perspectives d'étude.



Recherche

bibliographique



Chapitre I : Généralités sur la corrosion



La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des changements dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation importante de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût global de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du PNB (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25 % des pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

I.1 Définition

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une détérioration fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique formé par ces deux éléments [2][3].

I.2 Origine de la corrosion

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

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

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

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [4].

I.3 Processus de la corrosion

En fonction du type d'environnement et de la température, on distingue deux types de corrosion. La corrosion est dite humide ou électrolytique lorsque la température est modérée. En revanche, si l'environnement se compose de vapeurs ou de gaz situés au-dessus de leur point de rosée, souvent à une température élevée ($> 200^{\circ}\text{C}$), on parle de corrosion à haute température.

Il faut noter l'existence d'une forme spécifique de corrosion, la corrosion bactérienne, qui implique des organismes vivants de différentes espèces. Ce processus est surtout pertinent en ce qui concerne l'attaque bactérienne des tuyaux ou des réservoirs enterrés, ainsi que des structures métalliques immergées dans l'eau de mer [5][6].

I.4 Différents types de la corrosion

I.4.1 Corrosion chimique ou sèche

La corrosion chimique représente l'agression directe d'un métal par l'environnement qui l'entoure. Elle survient lorsqu'il y a réaction dans un contexte sans électrolyte ou sous l'influence de gaz tels que l'oxygène (O₂), l'hydrogène (H₂) et le dioxyde de carbone (CO₂). Lorsque les réactifs sont des gaz, et que ce phénomène se déroule à des températures élevées, le processus est alors dénommé corrosion sèche ou corrosion à haute température [7][8]. La réaction typique de ce type de corrosion peut être exprimée sous la forme suivante :



I.4.2 Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries (Figure I.1) dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [9].

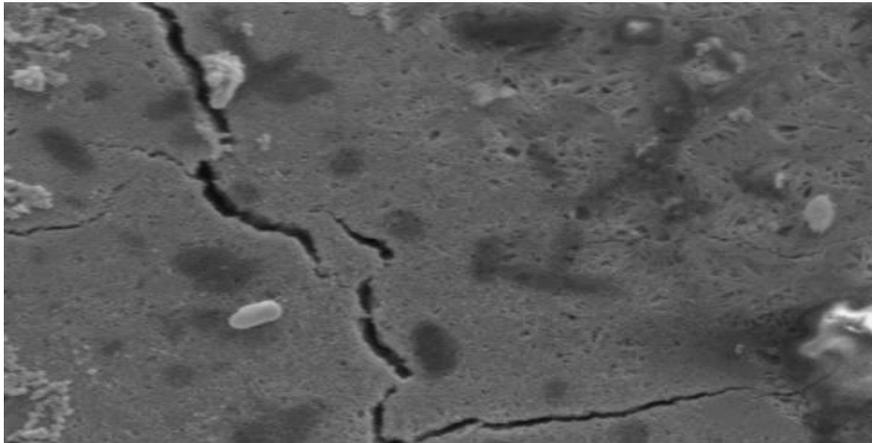


Figure I-1: La corrosion bactérienne

I.4.3 Corrosion électrochimique, ou corrosion en milieu humide

Ce type de corrosion se produit quand le réactif est un liquide, provoquant généralement une réaction électrochimique. Elle se caractérise par l'oxydation du métal, qui perd des électrons pour former des ions ou des oxydes métalliques, tandis que le milieu corrosif dans la solution électrolyte agit comme agent réducteur. Ce phénomène s'accompagne de transferts d'électrons entre le métal et la solution électrolytique avec laquelle il est en contact, ce qui engendre un flux d'électricité [10]. Dans le cas de la corrosion électrochimique, la réaction se présente comme suit :



I.5 Processus de corrosion

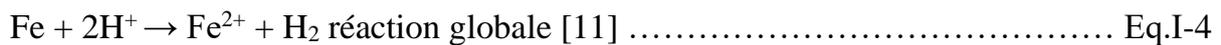
La corrosion métallique est le résultat d'une réaction d'oxydoréduction non réversible entre un métal et un oxydant présent dans le milieu ambiant. Ce processus est marqué par l'oxydation du métal et la réduction simultanée de l'agent oxydant, selon l'équation I-1.



On distingue dans une réaction d'oxydoréduction deux demi-réactions : l'une d'oxydation, ou demi-réaction anodique, et l'autre de réduction, ou demi-réaction cathodique (Equation I.2 et Equation I.3) :



La réaction totale qui en découle est la suivante (Eq I.4) :



I.6 Classification de la corrosion

Différentes méthodes de corrosion peuvent affecter les métaux en fonction de leur composition ainsi que des conditions de l'environnement alentour. Deux catégories principales, basées sur l'apparence et la localisation des dommages, peuvent être distinguées : corrosion étendue et corrosion ponctuelle. Les divers sous-types de corrosion résultent souvent des variabilités morphologiques du matériau métallique [12].

I.6.1 Corrosion étendue

Également connue sous le nom de corrosion uniforme (Figure I-2) est le type le plus courant qui se manifeste de manière uniforme sur le métal. Elle est identifiable bien avant que des problèmes sérieux n'affectent la durabilité de la structure. Des facteurs tels que la vitesse du fluide, le pH et la température du milieu exercent une influence significative sur le rythme de la corrosion étendue.



Figure I-2: Corrosion uniforme

I.6.2 La corrosion localisée

Est la forme la plus insidieuse (Figure I-3). Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique [13][14]. On distingue plusieurs types de corrosion localisée.



Figure I-3: Corrosion localisée

I.6.3 Corrosion galvanique

Corrosion galvanique entre deux métaux différents plongés dans un électrolyte, où il existe une différence de potentiel (Figure I-4). Si ces métaux sont en contact (c'est-à-dire connectés électriquement), un courant électrique s'établit. Le métal le moins noble joue le rôle d'anode et se corrode [15]. L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (Figure I-5) [16].

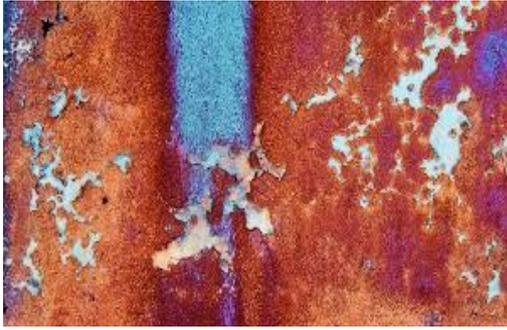


Figure I-5: Corrosion galvanique

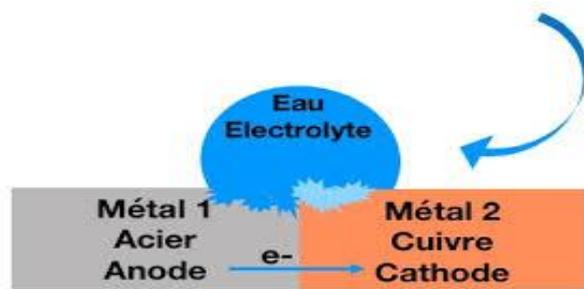


Figure I-4: Le processus de la corrosion galvanique

I.6.4 Corrosion érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (Figure I-6). Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide [17]. La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.



Figure I-6: Corrosion érosion

I.6.5 Corrosion par crevasses (caverneuse)

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène (Figure I-7) [18].

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse) n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend sur la largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer [19].



Figure I-7: Corrosion par crevasses.

I.6.6 Corrosion Par Piqûres

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre (Figure I-8) [20].



Figure I-8: Corrosion par piqûres

I.6.7 Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

C'est une forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains (Figure I-9), rendant la Structure mécaniquement fragile. C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique.

C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaque soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal. Par exemple ; l'acier inoxydable austénitique sensibilisées à chaud par précipitation du carbure de chrome aux joints des grains [21].

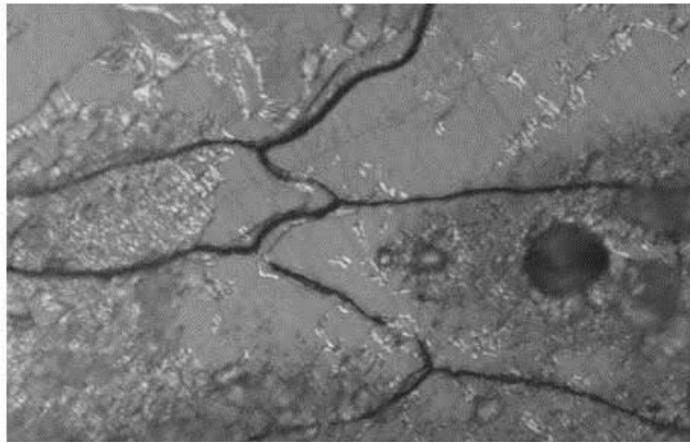


Figure I-9: Corrosion inter granulaire

I.6.8 Corrosion sélective

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (Figure I-10) [22].



Figure I-10: Corrosion sélective.

I.6.9 Corrosion frottement

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément :

- L'existence d'une pression de contact entre les deux métaux ;
- La présence de vibrations ;
- L'existence d'un glissement entre les deux surfaces ;
- La présence d'oxygène.

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont : l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue (Figure I-11) [23].



Figure I-11: Corrosion frottement

I.6.10 Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (Figure I-12). Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par les fissures inter ou Trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [24].



Figure I-13: Corrosion sous contrainte

I.7 Les factures de la corrosion

La majorité des métaux purs ne sont pas stables thermodynamiquement. Lorsqu'ils entrent en contact avec l'air, ils forment une couche superficielle d'oxyde qui offre une certaine protection. Toutefois, si cette couche protectrice se détériore, le métal s'expose à une corrosion accélérée influencée par de nombreux facteurs tels que la composition et les propriétés de l'environnement agressif, la température, le pH, ainsi que les irrégularités structurelles dans le réseau cristallin du métal, parmi d'autres paramètres. [25].

On observe que les processus de corrosion sont influencés par une multitude de facteurs, qui peuvent être regroupés en quatre catégories principales (Tableau I-1).

Tableau I-1: Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux [26].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque (milieu corrosif).	<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif. - Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz - Dissous (CO₂, NH₃ H₂S...). - Acidité du milieu, salinité, résistivité. - Température, pression. - Présence de bactéries
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines. - Procédés d'élaboration. - Impuretés dans l'alliage, inclusions. - Traitements thermiques, mécaniques. Additions protectrices.

Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface, défauts de fabrication. - Formes de pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. - Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). - Croûte d'oxydes superficiels. - Force électromotrice extérieure(électrolyse).
Facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement. - Tensions mécaniques internes ou externes. - Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous. - Modification des revêtements protecteurs. - Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)

I.8 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

Les paramètres influençant la vitesse à laquelle un métal se corrode dans un environnement corrosif sont étroitement liés aux caractéristiques de la température et du pH. Ces facteurs agissent directement sur le taux de corrosion et ont également un effet indirect via la phase aqueuse (comme l'eau de condensation et l'eau produite lors des processus industriels). Par ailleurs, les conditions de flux autour du métal, la nature du film qui se forme à la surface et la pression exercent un impact direct par le biais de la pression partielle des composés en question [27] [28].

I.8.1 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [29].

I.8.2 Impact de l'acidité

La résistance du matériau face à la corrosion dépend fortement du pH de la solution électrolytique. Un environnement riche en ions hydrogène (H⁺) accentue la nature agressive

de l'électrolyte en perturbant l'équilibre des processus chimiques et électrochimiques. Il est constaté que la corrosion s'intensifie à mesure que le pH de la solution diminue [30].

I.8.3 Rôle du régime hydrodynamique

Le régime hydrodynamique joue un rôle crucial dans le transport des réactifs chimiques vers la surface du métal et l'élimination des produits de réaction vers l'extérieur. Ce phénomène influence significativement la cinétique des réactions électrochimiques par la variation de la concentration des espèces réactives et du potentiel d'équilibre. La dynamique des fluides détermine les vitesses de réaction via le contrôle du transport de masse autour d'une couche limite de diffusion connue sous le nom de couche de Nernst. Cela souligne l'importance du brassage de l'électrolyte dans les tests de corrosion menés en laboratoire [31].

I.8.4 Conséquences de la salinité

Les ions chlorure, connus pour leur agressivité, sont souvent responsables de la corrosion localisée. Leur présence dans l'électrolyte entraîne des effets additionnels. D'un côté, une concentration locale élevée de chlorures peut provoquer une acidification accrue de la solution, tandis que de l'autre, la salinité affecte directement la conductivité de l'électrolyte. En outre, les ions chlorure peuvent déstabiliser les couches passives sur les métaux, augmentant ainsi leur vulnérabilité à la corrosion sous tension. Le contrôle de la salinité est donc critique, en particulier dans des secteurs tels que la marine ou les infrastructures côtières, où l'impact des sels marins peut être particulièrement néfaste [32].

I.9 Les méthodes de protection corrosion dans l'industrie

I.9.1 Revêtements de protection

- Les revêtements sont appliqués sur la surface métallique pour créer une barrière physique entre le métal et l'environnement corrosif. Ils empêchent l'oxygène et l'humidité d'entrer en contact direct avec le métal.

- Peinture : La peinture est l'un des revêtements les plus courants. Elle peut être appliquée sur divers substrats métalliques. Les peintures époxy, polyuréthane et email offrent une protection efficace.

- Galvanisation à chaud : Le zinc est appliqué sur l'acier par immersion dans un bain de zinc fondu. Cela crée une couche protectrice durable.

- Chromage : Le chrome est déposé sur la surface métallique pour améliorer la résistance à la corrosion [33].

I.9.2 Protection cathodique

- Cette méthode utilise le principe de la polarisation électrochimique. Deux approches sont couramment utilisées :

- ✚ Protection cathodique galvanique : Des anodes sacrificielles (généralement en zinc ou en magnésium) sont placées près du métal à protéger. L'anode se corrode à la place du métal.
- ✚ Protection cathodique par courant imposé : Un courant électrique est appliqué au métal à protéger, le rendant cathodique et empêchant la corrosion [34].

I.9.3 Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs sont des produits chimiques ajoutés à l'environnement corrosif. Ils interfèrent avec les réactions chimiques responsables de la corrosion.

- *Inhibiteurs organiques* : Ils se lient à la surface métallique et forment une couche protectrice. Exemples : amines, azotes, polyphosphates.

- *Inhibiteurs inorganiques* : Ils agissent en formant une couche protectrice sur le métal.
Exemples : chromates, molybdates, silicates [34].

I.9.4 Alliage de protection

- Certains alliages métalliques sont naturellement résistants à la corrosion. Par exemple, l'aluminium forme une couche d'oxyde protectrice.

- Les alliages de zinc, de cuivre et de nickel sont également utilisés pour protéger les métaux de base [35].

I.9.5 Contrôle de l'environnement

- Maintenir des conditions environnementales optimales peut réduire la corrosion. Contrôlez l'humidité, la température et la composition chimique.

- Déshumidification : Réduisez l'humidité dans les espaces de stockage.

- Revêtements de protection temporaire : utilisez des films plastiques pour protéger les surfaces pendant le transport et le stockage [35].

La figure I-13 résume les moyens de protection des métaux.

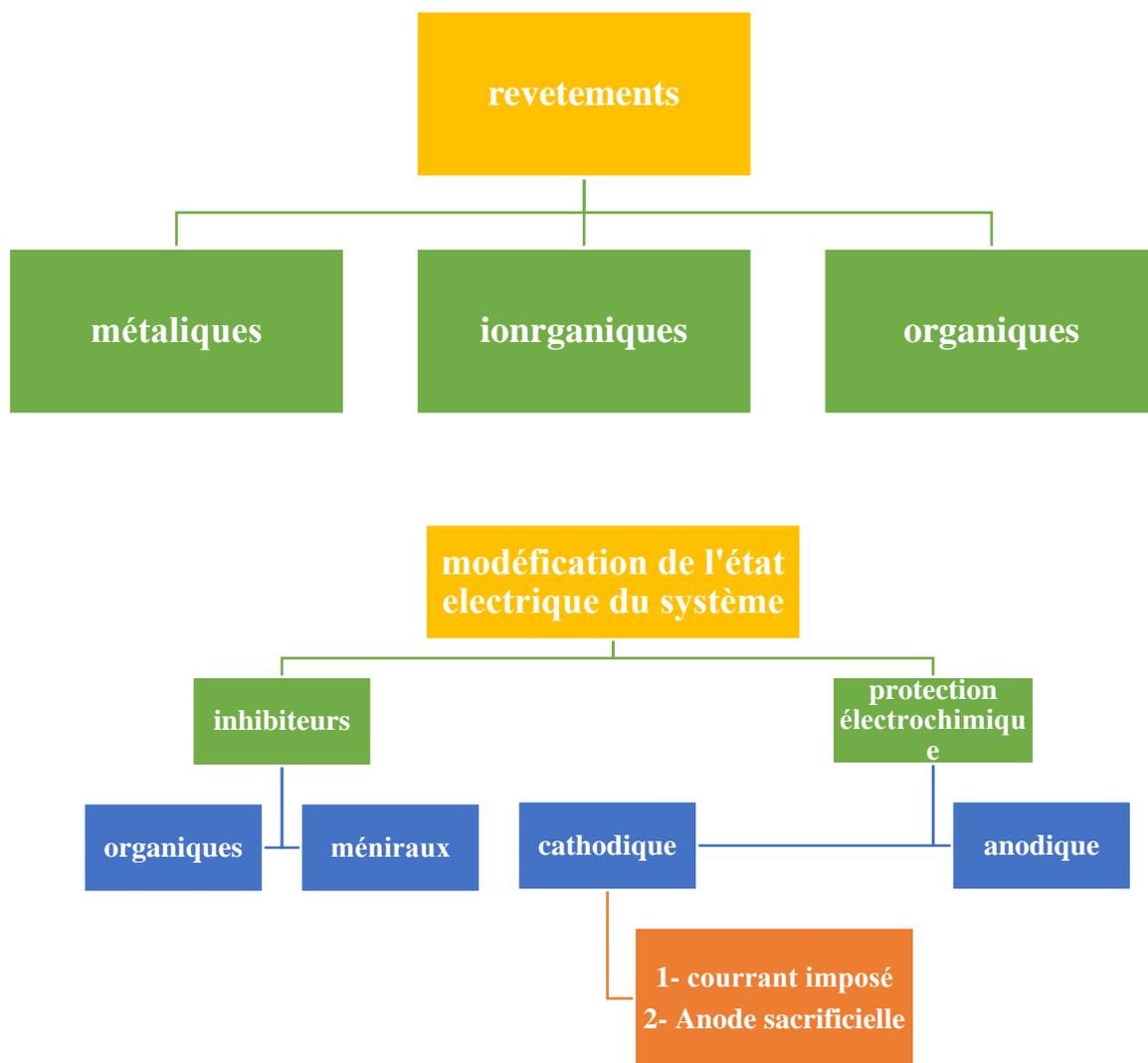
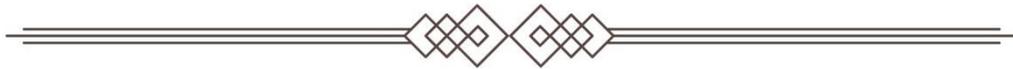


Figure I-14: Les moyens de protection contre la corrosion.

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion et les inhibiteurs de dépôts



II.1 Définition de inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Il agit en neutralisant le matériau métallique, le privant ainsi d'humidité et d'oxygène de l'air pour prévenir le développement de la rouille dans un environnement corrosif [36] [37]. Ces inhibiteurs peuvent être classés en trois groupes : les inhibiteurs d'adsorption organiques qui forment un film protecteur sur la surface de l'acier, les inhibiteurs passivants oxydants qui réagissent sur la surface de l'acier pour renforcer le film protecteur, et les inhibiteurs passivâtes non oxydants qui fonctionnent comme catalyseurs de l'oxygène pour renforcer le film sur l'acier [38].

II.2 Définition des inhibiteurs de dépôts

Les inhibiteurs de dépôt sont spécifiquement conçus pour prévenir la formation de dépôts ou de sédiments sur les surfaces métalliques, ce qui pourrait favoriser la corrosion. Ils fonctionnent en empêchant la formation de ces dépôts, ce qui maintient la surface métallique propre et réduit ainsi les risques de corrosion. Ces inhibiteurs sont largement utilisés dans diverses applications industrielles pour protéger les équipements métalliques contre la détérioration due à la corrosion [39].

II.3 Les types des inhibiteurs : [40] [41]

- 1) **Inhibiteurs organiques** : Ces composés contiennent souvent des éléments comme l'azote, l'oxygène et le soufre, et agissent en formant une barrière protectrice empêchant l'interaction avec les environnements corrosifs. Parmi eux, on trouve des composés comme les thiazoles, les amines et les dérivés de l'imidazoline.
- 2) **Inhibiteurs inorganiques** : Ils peuvent augmenter le pH environnant pour réduire l'acidité et la corrosion, ou former des couches protectrices à partir d'oxydes métalliques. Par exemple, les silicates et les molybdates sont reconnus pour cette fonctionnalité.
- 3) **Inhibiteurs hybrides (organiques/inorganiques)** : Combinant des caractéristiques des inhibiteurs organiques et inorganiques, ils sont efficaces dans la protection contre divers types de corrosion. L'usage synergique de silicates avec des ions zinc est un exemple où l'effet combiné accroît la protection.

- 4) **Inhibiteurs cathodiques** : Ils fonctionnent en diminuant la réaction cathodique qui est une part du processus de corrosion. Ils réduisent la présence d'ions métalliques qui pourraient faciliter cette réaction.
- 5) **Inhibiteurs anodiques** : Ils préviennent la dissolution des métaux en formant une couche passive sur la surface métallique.
- 6) **Inhibiteurs mixtes** : Ils opèrent en combinant des mécanismes anodiques et cathodiques offrant une prévention complète de la corrosion.

II.4 Les types courants d'inhibiteurs de dépôts comprennent [42]

- 1) **Inhibiteurs de tartre** : Ils préviennent l'accumulation de dépôts calcaires dans les tuyauteries et sur les équipements.
- 2) **Inhibiteurs de rouille** : Conçus pour éviter l'apparition de la rouille sur les surfaces en contact avec l'humidité.
- 3) **Inhibiteurs de sédiments** : Ils empêchent l'accumulation de sédiments qui pourrait survenir dans les systèmes de refroidissement, les chaudières ou les échangeurs de chaleur.
- 4) **Inhibiteurs de corrosion sous dépôt** : Ces produits sont spécialement formulés pour prévenir la corrosion qui peut se produire sous un dépôt de matières étrangères sur les Surfaces métalliques.

II.5 Propriétés :

D'une manière générale un inhibiteur doit : [40] [41]

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisations ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

II.6 Inhibiteurs verts

La demande du marché pour les inhibiteurs verts augmente régulièrement, c'est la raison pour laquelle la recherche sur les nouveaux inhibiteurs est en plein essor. Ces nouveaux inhibiteurs verts sont synthétisés au laboratoire ont permis de réduire notablement la corrosion des métaux et alliages en milieu HCl. Toutefois, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques et leurs toxicités élevées et leurs impacts sur l'environnement ont favorisé l'utilisation de plus en plus importante d'une nouvelle génération d'inhibiteurs extraits à partir de plantes.

Les extraits de plantes contiennent plusieurs constituants et substances phytochimiques pouvant facilement être adsorbés et inhibent la corrosion. Plusieurs parties des plantes, telles que les feuilles, les racines, les tiges...etc., ont été examinées en tant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers ordinaire, des aciers au carbone et des métaux et leurs alliages dans des milieux acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables.

Les différents inhibiteurs extraits de plantes naturelles pourraient être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc... Même la présence de tanins, qui ont permis aux chercheurs d'atteindre des valeurs d'efficacité inhibitrices élevées (jusqu'à 99%) pour différents types de métaux utilisés dans l'industrie en contact avec l'acide chlorhydrique, et d'autre part mentionner les différentes techniques utilisés pour l'évaluation de la corrosion et les techniques d'identification des molécules responsables de l'inhibition afin d'explicitier leurs mécanismes de protection mis en jeu ,en tenant compte de leur nature huiles ou extraits.

II.6.1 Inhibiteur verte à base des huiles et à base d'extrait

Les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Plusieurs recherches, montrent que l'utilisation de l'extrait des plantes que ce soit des huiles ou des extraits brutes pour la protection des métaux permet d'atteindre une efficacité inhibitrice élevée (181). Jusqu'à présent plusieurs extraits de plante ont été utilisés comme inhibiteurs pour différents types des milieux et métaux.

II.6.2 La biodégradabilité des inhibiteurs verts [43]

Un produit est dit biodégradable si après usage, il peut être décomposé naturellement. La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact

environnemental d'un produit organique. Elle dépend d'une part de la partie d'être dégradée et d'autre part de la vitesse de la décomposition du produit dans le milieu biologique. Par exemple, une feuille de plante est biodégradable à 100% en quelques semaines alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 4 mille ans.

La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire. Toutefois, la capacité de l'écosystème à absorber les produits biodégradables est limitée, créant ainsi un risque d'engorgement comme par exemple l'eutrophisation des étangs (pollution aux nitrates en raison d'un excès de matières biodégradables azotées).

II.7 Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application : [42] [44]

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc) : [42] [44]
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations : [42] [44]
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations, le stockage à l'atmosphère ou pour le traitement des huiles de coupe.

II.8 Classification des inhibiteurs de corrosion

Il est possible de catégoriser les inhibiteurs de corrosion en différentes classes selon divers critères : [44]

- ✚ En fonction de la nature des composés (inhibiteurs organiques ou inorganiques);
- ✚ Selon le milieu d'utilisation (environnement acide, neutre, atmosphère gazeuse, etc.);
- ✚ D'après le mécanisme d'action électrochimique (réactions partielles) qu'ils induisent (anodique, cathodique, ou mixte) ;
- ✚ Selon le mécanisme d'action à l'interface (par adsorption ou par formation de film protecteur).

II.9 Mécanismes de protection

II.9.1 Mécanismes d'action électrochimiques

Un inhibiteur de corrosion agit basiquement suivant deux mécanismes distincts. Dans le premier cas, l'inhibiteur introduit en solution transforme un environnement corrosif en un milieu peu corrosif, ou non corrosif. Il atteint cet objectif en interagissant avec les espèces chimiques agressives et en les empêchant d'attaquer le métal. Dans le second cas, l'inhibiteur va réagir directement avec la surface métallique dans le but d'en arrêter la dissolution [40] [41].

Dans ce dernier type, les inhibiteurs sont subdivisés en trois catégories principales :

- **Les inhibiteurs cathodiques** : interrompent les sites cathodiques (sites de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou sites de la réduction des protons H^+ en milieu acide) ;

- **Les inhibiteurs anodiques** : bloquent les sites anodiques (emplacements où l'oxydation du métal a lieu) ;

- **Les inhibiteurs mixtes** : se fixent sur la totalité de la surface métallique et ralentissent simultanément les réactions anodiques et cathodiques. C'est le cas de 80 % des inhibiteurs organiques.

II.9.2 Adsorption des molécules inhibitrices sur le métal :

L'adsorption est le principal mécanisme par lequel agissent les inhibiteurs organiques. Ce processus résulte des interactions de type Van Der Waals qui se forment entre l'inhibiteur et le métal. Il est à noter l'existence de deux formes d'adsorption distinctes : [41]

- **La physisorption** : Ce type d'adsorption maintient l'intégrité des molécules adsorbées. La molécule inhibitrice doit posséder une charge globale, qu'elle soit positive, négative ou une molécule dipolaire. La force de l'interaction électrostatique dépend alors de la différence de charge entre l'inhibiteur et la surface métallique [45]

- **La chimisorption** : se caractérise par un partage d'électrons entre la partie polaire de la molécule et le métal, entraînant ainsi la création de liaisons chimiques nettement plus résistantes.

Les électrons sont majoritairement issus des paires non liées présentes dans les molécules inhibitrices tels que celles contenant de l'O, N, S, P, etc.

La réduction du taux de corrosion après l'adsorption d'un inhibiteur sur le métal est un phénomène observé. L'efficacité de l'inhibition dépend alors de l'équilibre entre les espèces en

solution et les espèces adsorbées. L'inhibition par des composés organiques via l'adsorption sur les surfaces métalliques peut être étudiée et confirmée par des techniques telles que la microscopie et les analyses de surface [45] [41].

II.9.3 Création d'un film protecteur

Ce type d'inhibition est également désigné sous le terme d'inhibition d'interphase, caractérisée par l'établissement d'un film protecteur tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices. Les inhibiteurs d'interphase vont au-delà de la simple adsorption aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte. Ils s'intègrent dans des couches protectrices en formant, par exemple, des complexes avec les éléments de l'interface. De ce fait, ces molécules d'inhibition d'interphase génèrent des structures homogènes et denses qui présentent une porosité réduite et une grande stabilité [45] [41].

Chapitre III : Méthodes électrochimiques d'étude



La corrosion est un phénomène complexe, l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur est indispensable. Les méthodes d'étude d'inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, quelle soient électrochimiques ou non [46] [47]. La plupart des essais de laboratoire, en particulier les essais de type électrochimique, sont effectués sur une surface métallique propre. Les essais électrochimiques nous renseignent sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses, on peut diviser ces méthodes en deux catégories [48]:

- ✚ Méthodes stationnaires ;
- ✚ Méthodes non- stationnaires (transitoires).

III.1 Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [49].

III.1.1 Potentiel à circuit ouvert

Également désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) [50], il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [51]. Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon. Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température ...) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface. Cette mesure permet de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique) [52]. Les courbes de (la figure III.1) suivante illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile

pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [53]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [54] [55].

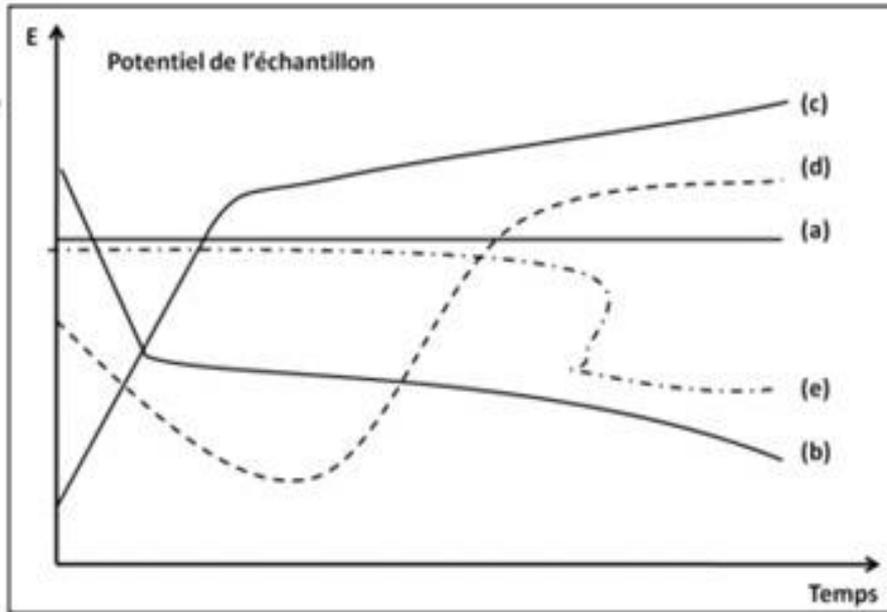


Figure III-1: Suivi du potentiel-schéma [81].

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (Figure III.1) [56] où :

- (a): le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- (b): le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- (c): le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit;
- (d): la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- (e): l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

III.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisations ou courbes courant-tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion, de connaître le type de l'inhibition (cathodique, anodique, mixte) et d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Cette technique stationnaire permet l'accès à la cinétique régissant le processus interfacial métal/solution. Le tracé des courbes de polarisation constitue une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique et ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global régissant l'interface métal/solution. Ces courbes permettant de déterminer d'une façon précise les

paramètres électrochimiques du système métal solution, parmi les caractéristiques de ces courbes, nous citons [57] :

- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) ;
- La densité du courant de corrosion (i_{corr}) ;
- Les pentes de Tafel cathodique ((β_c)) et anodiques ((β_a)) ;
- Les courants limites de diffusion.

Principe

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel ΔE linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant i qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode : $i = f(\mathbf{E})$ ou $\mathbf{E} = f(i)$, qui renseigne sur la cinétique globale des réactions d'électrode mises en jeu (transfert de charges, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode etc.). Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode de travail prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion E_{corr} . Cette méthode donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial [58]. On distingue trois principales catégories de réaction de corrosion, suivant l'étape réactionnelle limitant :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges pur (cinétique d'activation pure) à l'interface métal/électrolyte.
- La corrosion contrôlée par le processus du transport de masse (cinétique de diffusion pure) de l'oxydant ou des produits de corrosion (étape cinétiquement déterminante).
- La corrosion contrôlée par un processus mixte (cinétique activation-diffusion)

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [59].

La méthode de polarisation linéaire donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de Butler-Volmer (Equation III.1) [60].

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \dots\dots\dots \text{Eq. III-1}$$

Avec :

i : La densité de courant.

*i*₀ : La densité de courant d'échange.

η : La surtension de potentiel à l'électrode (E-E_{corr}).

III.1.3 Méthode de Tafel

La méthode de Tafel sert à déterminer le courant et le potentiel de corrosion d'un métal dans la solution. Il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne le courant et le potentiel de corrosion [61] . Cette méthode est la seule méthode qui permet de comparer directement deux métaux grâce à la vitesse de corrosion.

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode (= (E-E_{corr}), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer(Eq III.2).

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(-\frac{2.303}{b_c} \eta\right) \right) \dots\dots\dots \text{Équation III-2}$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique Equation III.3 et Equation III.4 respectivement :

$$b_a = \frac{2.0303 \times RT}{\alpha n F} \dots\dots\dots \text{Équation III-3}$$

Et

$$b_c = \frac{2.0303 \times RT}{(1-\alpha)nF} \dots\dots\dots \text{Équation III-4}$$

F : étant la constante de Faraday ;

R : la constante universelle des gaz parfaits ;

T : la température absolue ; *n* le nombre d'électrons transférés ; et *α* le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure III.2, qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement. Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel (Equation III-5 et Equation III.6) [62].

$$\log I = a + \frac{n_a}{b_a} \dots\dots\dots \text{Équation III-5}$$

Et

$$\log I = a + \frac{n_c}{b_c} \dots\dots\dots \text{Équation III-6}$$

Où est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit

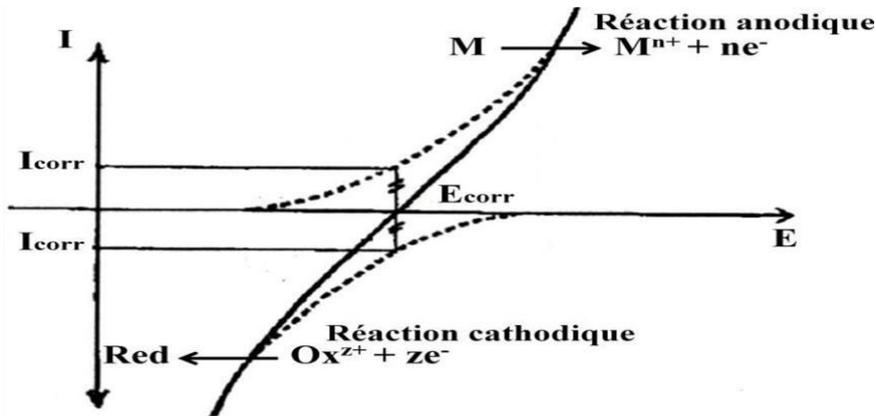


Figure III-2: Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire.

le courant de corrosion I_{corr} (Figure III.3).

courbes de polarisation partielles anodique et cathodique au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion : [63]

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFa} \dots\dots\dots \text{Équation III-7}$$

a étant la surface de l'échantillon.

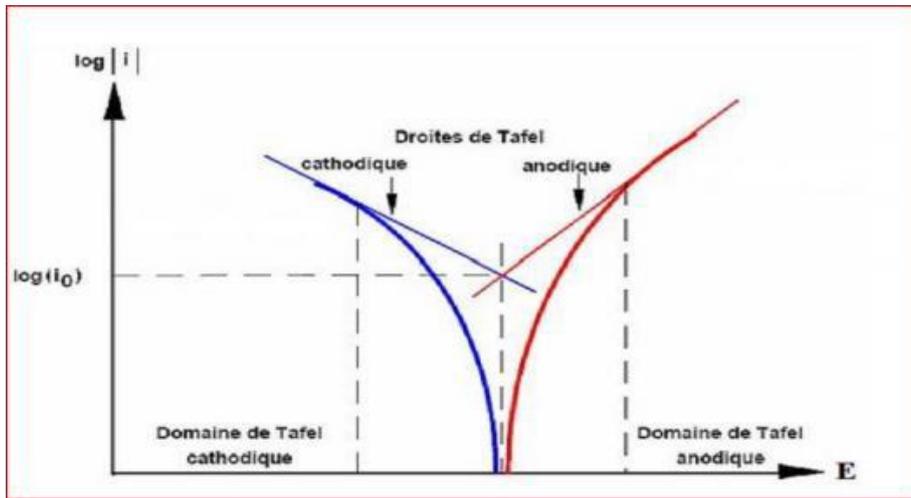


Figure III-3: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [64].

L'efficacité d'inhibition par la méthode de Tafel peut être évaluée en utilisant la relation suivante :

$$E_T(\%) = \left[1 - \frac{i_{corr\ inhb}}{i_{corr}} \right] \cdot 100 \dots\dots\dots \text{Équation III-7}$$

i_{corr} et *i_{corr inhb}* Représente respectivement les densités des courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

III.1.4 Méthode de Stern (polarisation linéaires) [65]-[66]

Également connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation. Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. (Elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de *E_{corr}* : la résistance de polarisation *R_p*, pente de la courbe *I= f(E)* au potentiel de corrosion (Equation III-9).

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E = E_{corr}} \dots\dots\dots \text{Équation III-8}$$

L'hypothèse de lois exponentielles de Tafel entre les composantes anodique et cathodique et la tension E, traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, permet d'établir simplement la relation, dite de Stern et Geary, si l'on remarque qu'en $E = E_{corr}$, I_{corr} est la valeur commune à I_a et I_c (Equation III-10).

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p(B_a - B_c)} \dots\dots\dots \text{Équation III-9}$$

Où B_a et B_c sont les exposants des lois de Tafel écrites sous l'équation III-11 et l'équation III-12 respectivement.

$$\text{Anodique: } I_a = I_{corr} \exp B_a \cdot (E - E_{corr}) \dots\dots\dots \text{Équation III-10}$$

$$\text{Cathodique: } I_c = I_{corr} \exp B_c \cdot (E - E_{corr}) \text{ avec: } B_c < 0 \dots\dots\dots \text{Équation III-11}$$

Notons que les constantes B_a et B_c (Unité V⁻¹) sont reliées aux "pentes de Tafel" traditionnelles b_a et b_c (Unité : V/unité de log 10 I) par l'équation III-13.

$$|B| = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2.30}{b} \dots\dots\dots \text{Équation III-12}$$

De sorte que (II.20) s'écrit aussi sous l'équation III-14.

$$\frac{1}{R_p} = 2.3 \cdot I_{corr} \cdot \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right) \dots\dots\dots \text{Équation III-13}$$

L'efficacité d'inhibition IE (%) peut être calculée par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (équation III-15).

$$E_{RP}(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_{p0(inh)}} \right] \cdot 100 \dots\dots\dots \text{Équation III-14}$$

Où R_{p0} et $R_{p0(inh)}$ représentent les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

III.2 Méthode non transitoire

Les techniques non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de telle sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps.

III.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution [67]. La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié [68] [69]. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme la montre la figure III.4 afin d'être sûre de travailler dans un domaine linéaire.

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système

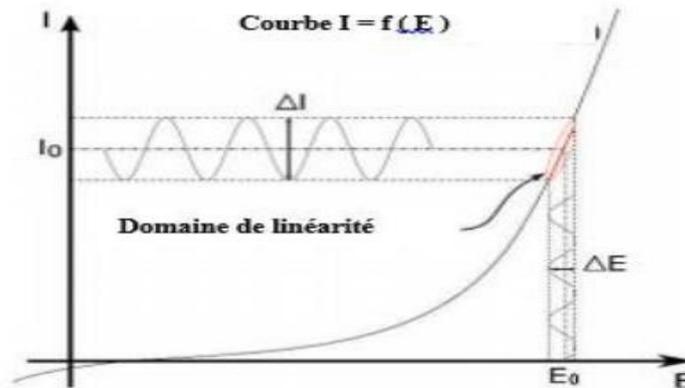


Figure III-4: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

électrochimique, en particulier de la forme de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préférentiel, lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur, de type sinusoïdal ΔE , donnera une réponse en courant ΔI , de forme sinusoïdale, mais qui sera déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel [69, 70, 71], d'après les équations III-16 et III-17.

$$\Delta E = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \dots \dots \dots \text{Équation III-15}$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \dots \dots \dots \text{Équation III-16}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (équation III-18) [172].

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} \dots \dots \dots \text{Équation III-17}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ (équation III-19 et III-20).

où

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad |Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{1/2} \dots \dots \dots \text{Équation III-18}$$

$$\varphi = \cot g(Z_{im}/Z_{re}) \dots \dots \dots \text{Équation III-19}$$

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation E_{corr} , avec une perturbation sinusoïdale égale à 5 mV, sachant que les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

III.3 Méthode de la chrono-ampérométrie

La chrono-ampérométrie consiste à mesurer la variation du courant en fonction du temps à un potentiel imposé.

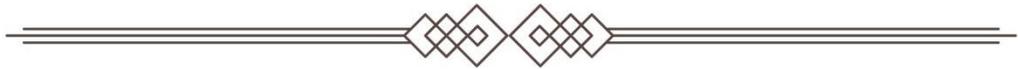
En chrono-ampérométrie, le suivi de l'évolution du courant en fonction de temps permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, le courant deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du courant de corrosion [70].



Partie pratique



Chapitre IV : Matériels et Méthode



Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux, les solutions électrolytiques d'étude, les dispositifs expérimentaux, les techniques électrochimiques et d'analyse utilisés dans cette étude afin, d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

IV.1 Matériaux utilisés

Le matériau utilise comme électrode de travail est l'acier au carbone de nuance API X65 qui est largement utilisé dans l'industrie de pétrole à cause de son faible coût (bon marché) et implique donc peu d'investissement, mais il présente habituellement les propriétés de faibles résistances à la corrosion [71]. La composition chimique de l'acier X65 est donnée dans le tableau IV.1.

Tableau IV-1:Composition chimique de matériau X65 (% massique)

Elément	C	Mn	NI	Nb	Mo	Si	V	P	S	Ti	Fe
%	0.15	1.42	0.09	0.054	0.17	0.22	0.06	0.025	0.002	0.012	97.81

IV.2 Techniques expérimentales d'étude de corrosion

IV.2.1 Dispositif expérimental et cellule électrochimique

Le dispositif expérimental (Figure IV.1) utilisé pour l'essai électrochimique est composé de :

a. Equipement AUTOLABPG STAT 2.1.7

. Il fonctionne soit en mode potentiostat ou soit en mode galvanostat et il est piloté par un micro-ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide de logiciel NOVA 2.1.7, qui pilote les séquences expérimentales et le traitement des données numériques ou des courbes obtenus.

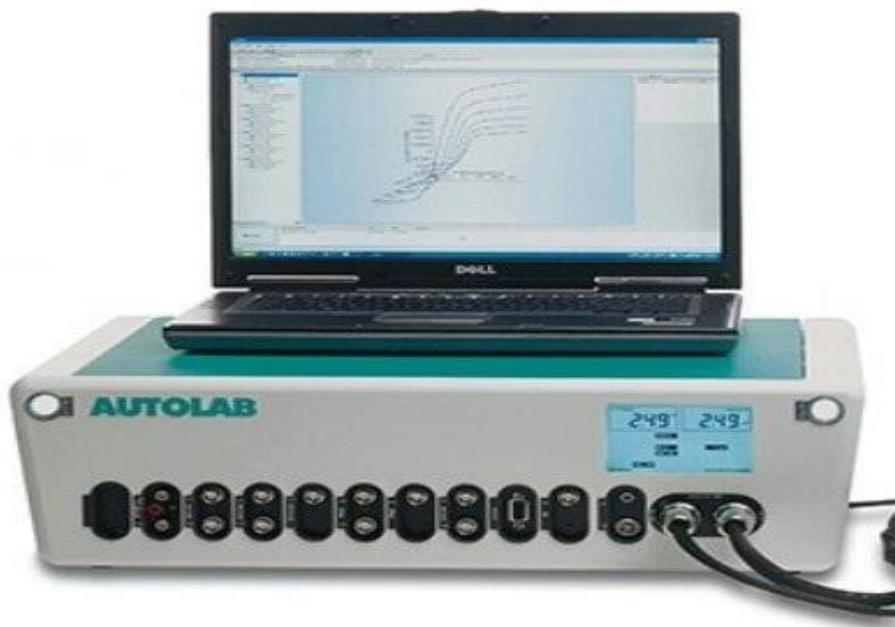


Figure IV-1:Equipement électrochimique AUTOLAB PG STAT2.0.

***b.* Cellule électrochimique**

C'est une cellule double-enveloppe en verre pyrex qui a un volume de 1000 ml (Figure IV.2). La double-enveloppe permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes.

- L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail.
- Deux orifices parallèles, qui sont destinés aux passages des électrodes auxiliaires en graphite ou de platine.
- Un orifice pour le passage de l'électrode de référence.
- Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur des gaz N_2 ou CO_2 .



Figure IV-2: Cellule électrochimique.

L'électrode de référence est d'Argent Chlorure d'Argent (figure IV.3) saturée en KCl, schématisée par la séquence électrochimique (Ag/AgCl/KCl_{sat}). Celle-ci présente un potentiel de +0.21 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail (quelque mm) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

- *Electrode auxiliaire* (le contre électrode) (Figure IV.2) permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est en platine, disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une distribution homogène du courant.

- *Electrode de travail* (Figure IV.3) est constituée du métal étudié, un acier au carbone de nuance API X65, enrobée par une résine époxy sauf la surface active. Le courant électrique est assuré par des fils électriques soudés à la surface du métal non exposée à l'électrolyte.



Figure IV-3: Electrode de travail.

IV.2.2 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est réalisée au laboratoire à partir d'échantillon de canalisation en acier au carbone considéré.

L'électrode de travail utilisée est de l'acier API X65. Elle est découpée mécaniquement puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable. La surface active est de 2.7 cm^2 .

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail doit subir un polissage de la surface à l'aide d'une polisseuse automatique avec une vitesse réglable (Mintech 233, Figure IV-4), en utilisant de papier abrasif de granulométrie (600, 800, 1200) sous écoulement d'eau puis l'électrode est immergée dans l'acétone. Cette étape est délicate vu l'importance de l'état de la surface dans l'étude électrochimique.



Figure IV-4: Polisseuse mécanique (Mintech 233).

IV.2.3 Solutions utilisées

Dans ce travail, le comportement électrochimique de l'acier Ag/AgCl a été réalisé dans une solution HCl.

Plusieurs milieux ont été préparées à partir de cette solution. Ces milieux ont été choisis afin d'étudier le comportement de deux inhibiteurs A et B et C en absence et en présence de l'inhibiteur anti-dépôt. Ainsi plusieurs systèmes ont été mis en œuvre et étudiés afin d'approcher les phénomènes antagonistes ou synergiques entre les fonctions inhibiteurs testés.

- **Système 1** : constitué de 700 ml de HCl (échantillon à Blanc).
- **Système 2** : système 1 + inhibiteur de corrosion A. Son efficacité a été évaluée pour une gamme de concentration allant de 30 ppm à 100 ppm.
- **Système 3** : système 1 + inhibiteur de corrosion B. Son efficacité a été évaluée pour une gamme de concentration allant de 30 ppm à 100 ppm.
- **Système 4** : système 1 + inhibiteur A (30 ppm à 100 ppm) + inhibiteur de dépôts (100 ppm).
- **Système 5** : système 1 + inhibiteur A (30 ppm à 100 ppm) + inhibiteur de dépôts (100 ppm).
- **Système 6** : système 1 + inhibiteur C (0.5 ml à 1.5 ml)
- **Système 7** : système 1 + inhibiteur C (0.5 ml à 1.5 ml) + inhibiteur de dépôts (100 ppm).

IV.3 Les inhibiteurs de corrosion et l'anti-dépôt testés

Deux inhibiteurs de corrosion A et B commercial et un anti-dépôt ont été utilisés dans cette étude (Tableau IV-2).

Tableau IV-2: Propriétés physico-chimiques d'inhibiteur de corrosion A et B [72].

Propriétés	Inhibiteur A	Inhibiteur B	Anti dépôt
Composition chimique	-Ethane -1,2-diol 2- butoxyéthanol -composes de l'ion ammoniom	-2- butoxyéthanol -Des dérivés des acides gras	Phosponates
Etat physique	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Clair, ambre	Ambre	Jaune
pH	Non disponible	6,4 -7,4	6-8
Masse volumique [Kg/m ³]	Non disponible	à 20 °C : 0,91 ± 0.02	1225-1275
Solubilité	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau
Viscosité	Cinématique (40°C): 9,8 cps	< 10 à 25 °C	Non disponible
Stabilité chimique	Stable	Stable	Stable

IV.4 Méthode et protocole des mesures électrochimiques

Les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène de corrosion et le comportement électrochimique des métaux. Les méthodes

électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires. Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

IV.5 Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode de l'Argent/Chlorure d'Argent. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, d'une part il donne une idée sur le comportement d'un matériau en contact avec le milieu corrosif et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédance. La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte crée une différence de potentiel DDP entre la surface du métal et la solution. Le potentiel d'une électrode est mesuré par rapport à une électrode de référence.

C'est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$ [72].

IV.6 Courbe de polarisation

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

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique à l'aide d'un potentiostat une différence de potentiel entre électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) et mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et la contre-électrode (C E). Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement

le potentiel à une vitesse choisie.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact avec un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) et la résistance de polarisation (R_p) du métal. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [73].

IV.7 Méthode de la résistance de polarisation linéaire (dite de Stern et Geary)

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts (ΔE +20 mV) autour du potentiel de corrosion et de détermination le courant ΔI correspondant à une vitesse de balayage de $0,16 \text{ mV.S}^{-1}$. Cette vitesse a été choisie pour maintenir un balayage relativement faible de façon à avoir le régime quasi stationnaire.

La représentation graphique dans le domaine de potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation (R_p). Cette technique a l'avantage d'être rapide et non destructive. Méthode souvent utilisée pour des études comparatives entre plusieurs inhibiteurs de corrosion ou d'évaluer la vitesse de corrosion en supposant des coefficients de transfert cathodique et anodique.

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geary.

L'application de la technique de la résistance de polarisation est limitée principalement aux études comparatives. Néanmoins, elle a certains avantages, on cite :

- Permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe ;
- Ne nécessite qu'un balayage faible de ± 10 ou ± 20 mV autour du potentiel à courant nul ;
- Ne perturbe pas l'état de la surface de l'échantillon [73].

IV.8 Mesures de Tafel

Les densités de courants et les potentiels de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique (pente β_c) et anodique (pente β_a) dans le milieu considéré, avec un balayage de potentiel -250 mV et +250 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 1mV/s. L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été

obtenus à partir de logiciel NOVA 2..1.7, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce dernier calcul automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'exploitation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaire sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de diffusion ou passivation [73].

IV.9 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier le film d'inhibiteur et son comportement en présence d'autres produits chimiques de traitements.

Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique au tour de son point de fonctionnement (E_{corr} , I_{corr}). L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abondant, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont 10^5 à 10^{-2} Hz [74].

IV.10 . Préparation de l'inhibiteur verte

La matière végétale est constituée de feuilles de la plante *Zizyphus lotus* L. Les feuilles sont lavées puis laissées sécher à l'ombre à température ambiante dans un endroit aéré, pendant 15 jours.

IV.10.1 Séchage

Les feuilles sont séchées dans une étuve portée à une température de 40°C pendant une durée d'une heure.

IV.10.2 Broyage

Les feuilles séchées subissent un broyage à l'aide d'un broyeur électrique de marque IKA. Après

broyage, les feuilles de *Zizyphus lotus* L. sont réduites à l'état de poudre.

IV.10.3 Tamisage

La poudre subit un tamisage à l'aide d'un tamis de diamètre 0.4 μ m, le tamis obtenu a été conservé dans des sachets en papier à température ambiante, dans un endroit sec et à l'abri de l'humidité et de la lumière jusqu'à son utilisation. La figure IV-5 regroupe les différentes étapes de préparation de matière végétale.



Figure IV-5: préparation de l'extrait de *Zizyphus lotus* L

IV.11 Extraction

Deux méthodes d'extraction ont été utilisées pour obtenir l'extrait brut à partir de.

Zizyphus lotus L.:

- ✓ Méthode de macération;
- ✓ Méthode de décoction.

IV.11.1 Extraction par macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide) :

La macération (extraction solide-liquide) est une opération qui consiste à laisser séjourner la matière végétale (poudre) dans le méthanol aqueux pour extraire les principes actifs (composés phénoliques flavonoïdes et les tanins). Cette méthode d'extraction a été effectuée selon le

protocole décrit par [81] ,avec quelques modifications. Le protocole de la macération de cette plante est le suivant :

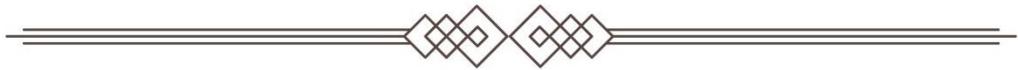
- 1- Peser 100 grammes de la matière végétale (poudre fine) ;
- 2-Mettre la matière végétale (100 g) dans le méthanol aqueux ;
- 3-Agiter pendant 1 h ;
- 4-Laisser macérer pendant 72 h, ensuite filtrer à l'aide d'un papier filtre ;
- 5-Récupérer le filtrat (extrait éthanolique) dans un flacon opaque et stocker à température 4°C.

IV.11.2 Extraction par la méthode décoction

Cette méthode d'extraction a été effectuée selon le protocole décrit par [82] en y apportant quelques modifications. Le protocole est le suivant (FigureII.2):

- 1- Peser 80 grammes de la matière végétale (poudre fine) ;
- 2- Ajouter la poudre au 800 ml eau distillée puis agiter manuellement et doucement ;
- 3- Chauffer le mélange dans une plaque chauffante jusqu'à la température d'ébullition (100°C) avec l'agitation magnétique ;
- 4- Laisser le mélange refroidir à la température ambiante ;
- 5- Filtrer sur un papier filtre (filtration sous vide) ;
- 6- Récupérer et conserver l'extrait (extrait méthanolique).

Chapitre V : Résultats et discussion



Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence, dans un premier lieu les résultats de comportement électrochimiques de l'interface métal/solution en absence et en présence des inhibiteurs A, B et C (inhibiteur vert) en milieu HCl à 1M afin d'évaluer le pouvoir protecteur de ces inhibiteurs sur l'acier au carbone API X52. Dans un deuxième lieu, nous allons présenter les différents résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques (EIS)) pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion en présence de l'inhibiteur de dépôt (D). En dernier lieu, nous avons évalué l'effet antagoniste ou l'effet synergique entre un inhibiteur de dépôt et celles d'inhibiteurs de corrosion A, B et C.

V.1 Evaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion A et B en fonction de la concentration

V.1.1 Mesure de potentiel libre (OCP)

Avant d'étudier le comportement de l'acier au carbone dans un milieu HCl à 1M, en absence et en présence de l'inhibiteur (A ou B) aux différentes concentrations (30, 50, 100 ppm) il est important d'établir un régime stationnaire par le suivre de l'évolution du potentiel de corrosion du métal en fonction du temps d'immersion jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

Les figures V.1 et V.2 représentent l'évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion en milieu HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs de corrosion A ou B au différentes concentrations (30, 50, 100 ppm).

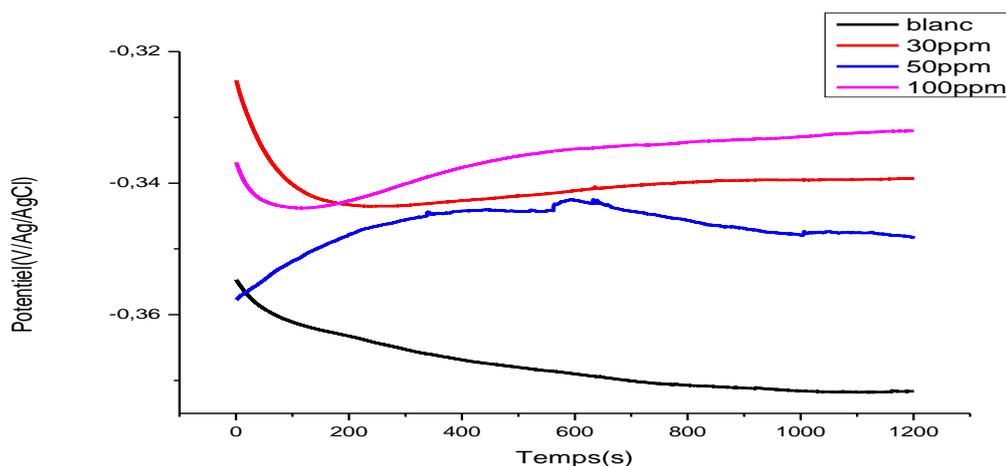


Figure V-1: Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en présence et en absence et en présence des inhibiteurs A différentes concentrations.

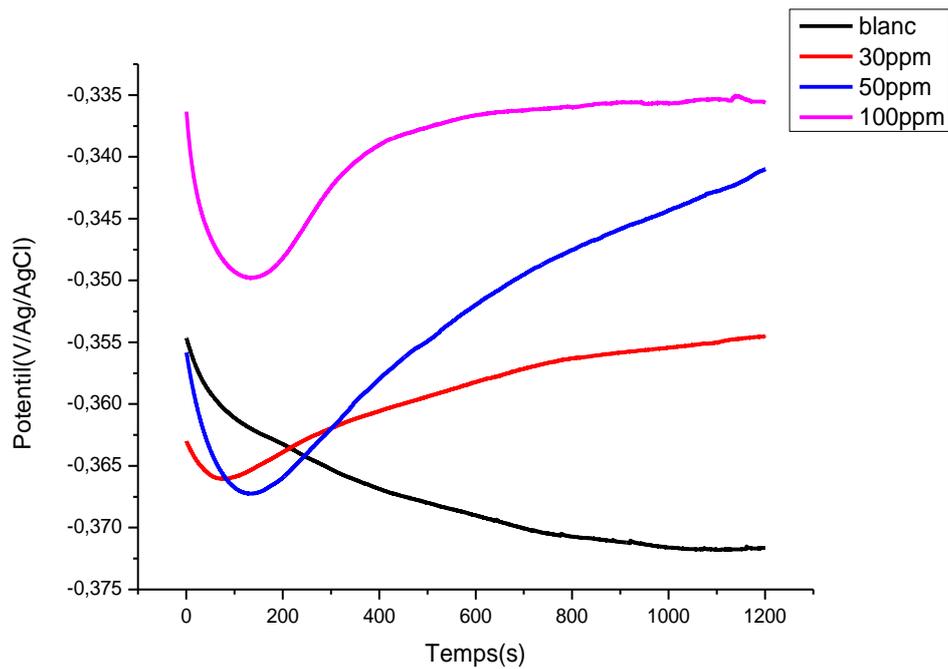


Figure V-2: Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en absence et en présence de l'inhibiteur B aux différentes concentrations

Le Tableau V.1 regroupe les différentes valeurs du potentiel en absence et en présence des inhibiteur A et B obtenu à partir des courbes de l'OCP.

Tableau V.1. Valeurs de l'OCP en Absence et en présence de l'inhibiteurs A et B à différentes concentrations.

Concentration de l'inhibiteur (ppm)	Potentil (mV/Ag/AgCl)
Blanc	-0.372
Inhibiteur A	
30 ppm	-0.339
50 ppm	-0.348
100 ppm	-0.332
Inhibiteur B	
30 ppm	-0.355
50 ppm	-0.341
100 ppm	-0.336

Le potentiel obtenu pour l'essai sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion provoqué l'oxydation du métal. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur (A ou B), on observe un anoblissement du potentiel d'autant

plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice. L'essai mené à 100 ppm d'inhibiteur A ou B présente des potentiels les plus anodiques. Les films inhibiteurs formés dans ces conditions seraient de nature à protéger l'acier efficacement.

D'après les résultats de tableau V.1 on observe un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs positives pour les deux inhibiteurs de corrosion A et B. En présence d'une concentration de 100 ppm on obtient un potentiel de $-0.332\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ pour l'inhibiteur A et de $-0.336\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ pour l'inhibiteur B.

Les figures V.1 et V.2 montrent un déplacement de potentiel vers des valeurs anodique, en présence de l'inhibiteur A ou B. Ce déplacement de potentiel indique que les inhibiteurs A et B sont de nature anodique.

IV.1.1. Test de la résistance de polarisation linéaire (Rp) :

Pour déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion nous avons réalisés des tests de la résistance de polarisation linéaire (Rp) sur les interfaces métal/solution dans HCl à 1M en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteurs A ou B. Concrètement pour effectuer un Rp nous avons appliqué un balayage de potentiel à l'électrode du travail entre $\pm 20\text{mV}$ avec une vitesse de balayage de 1mV/s . Les figures IV.3 et IV.4 représentent les courbes de polarisation linéaire obtenus par la méthode de Rp en absence et en présence de l'inhibiteur A et B respectivement.

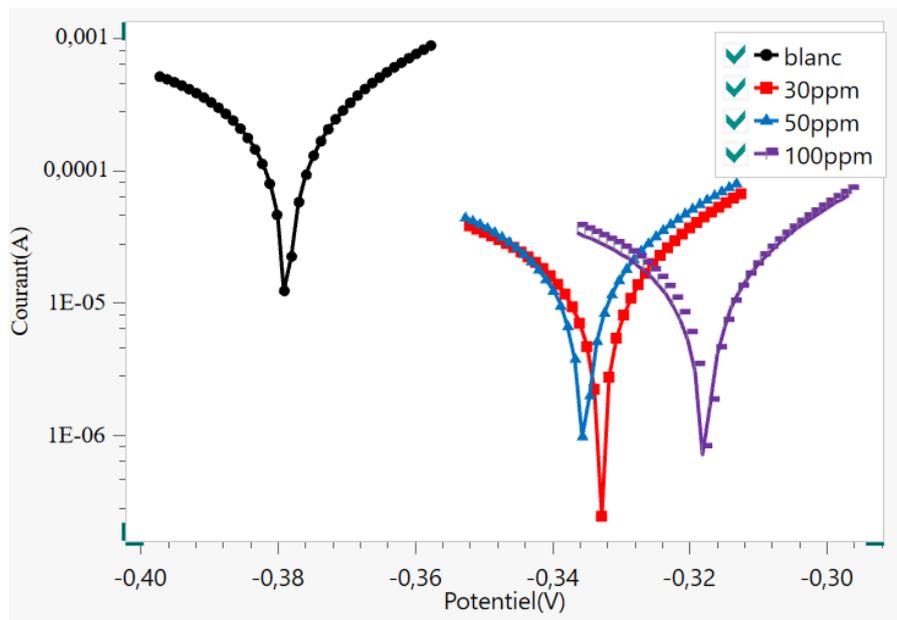


Figure V-3: Courbes de polarisation de l'acier API X52 dans HCl à 1M en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteur A.

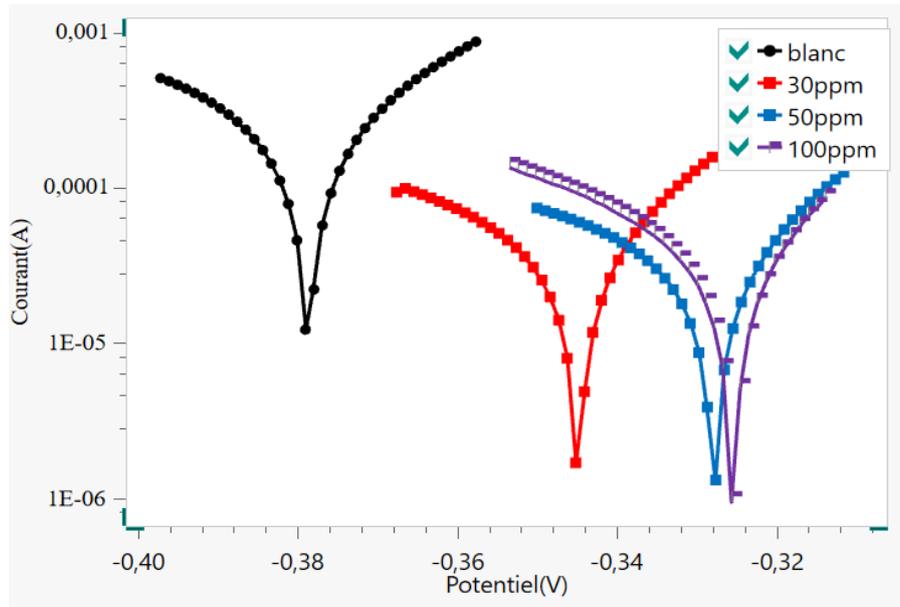


Figure V-4: Courbes de polarisation de API X52 dans HCl à 1M en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteur B.

Les paramètres électrochimiques extraits à partir les courbes de polarisation de la résistance de polarisation linéaire (figures V.3et V.4) sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V-1: Paramètres électrochimiques extraits à partir de la méthode de Rp de l'acier API X52 en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteur A ou B.

Concentration		E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
Inhibiteur A	Blanc	-0.378	$6.97 \cdot 10^{-2}$	$8.10 \cdot 10^{-1}$	41.12
	30	-0.333	$7.46 \cdot 10^{-2}$	$8.67 \cdot 10^{-1}$	384.89
	50	-0.332	$8.91 \cdot 10^{-3}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	585.24
	100	-0.317	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-1}$	609.03
Inhibiteur B	30	-0.344	$2.54 \cdot 10^{-2}$	$2.95 \cdot 10^{-1}$	210.62
	50	-0.392	$2.51 \cdot 10^{-2}$	$2.92 \cdot 10^{-1}$	241.20
	100	-0.325	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-1}$	250.33

D'après les résultats de tableau V.2, A partir d'une concentration de 30 ppm de l'inhibiteur A ou B, une augmentation significative est observée avec un déplacement du potentiel vers des valeurs anodique. Une réduction significative de la densité du courant (i_{corr}) et une augmentation considérable de Rp augment le pouvoir protecteur de ces inhibiteurs. L'évolution

de ces paramètres indique une amélioration significative de la protection contre la corrosion de l'acier APIX52.

En augmentant la concentration de 50 ppm à 100 ppm, une amélioration continue de la réduction de i_{corr} et une augmentation de R_p sont constatées, ce qui signifie que l'inhibiteur A ou B est efficace et que sa performance s'améliore avec l'augmentation de la concentration.

En remarques d'après les différents paramètres électrochimiques (Tablea V.2) que l'inhibiteur A est le plus efficace par rapport l'inhibiteur B aux différentes concentration testés. Cela est dû aux deux composites différents des inhibiteurs commerciaux testés (A, B).

V.1.2 Test de Tafel

Les figures V.5 et figure V.6 présentent les courbes de polarisation de Tafel, des branches cathodiques et anodiques de l'interface métal/solution en absence et en présence des inhibiteurs A ou B, à différentes concentrations (30, 50, 100 ppm).

Les courbes de Tafel des figures V.5 et figure V.6 aux différentes concentrations en inhibiteur A et B ont la même allure, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur déplace le potentiel de corrosion vers des domaines anodiques par rapport au test de blanc sans inhibiteur. Le tableau V.3 résume les différents paramètres électrochimiques extraites à partir de courbes de Tafel.

Tableau V-3: paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel de l'interface métal/solution en absence et en présence d'inhibiteurs A et B

Concentration (ppm)		E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$ ba $ V/dec	$ bc $ V/dec	E_{ff} (%)
Inhibiteur A	Blanc	-0.381	1.45	17.90	60.08	1.161	1.141	
	30	-0,324	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$2.56 \cdot 10^{-1}$	471.19	0.029	0.128	87.24
	50	-0.337	$5.94 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-1}$	270.74	0.048	0.159	77.80
	100	-0.315	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-1}$	570.31	0.019	0.137	89.46
Inhibiteur B	30	-0.330	$5.80 \cdot 10^{-2}$	$6.75 \cdot 10^{-1}$	244.35	0.045	0.118	75.41
	50	-0.316	$3.79 \cdot 10^{-2}$	$4.41 \cdot 10^{-1}$	316.11	0.036	0.140	80.99
	100	-0.323	$2.93 \cdot 10^{-2}$	$3.40 \cdot 10^{-1}$	422.10	0.036	0.127	85.76

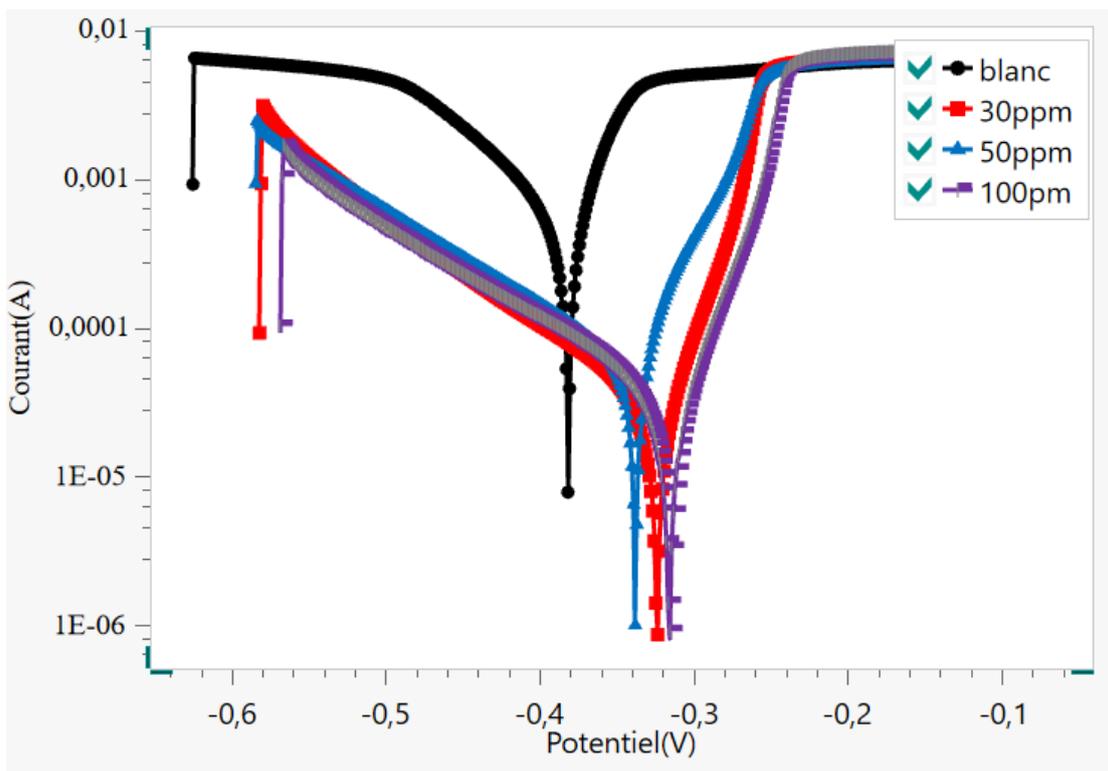


Figure V-3: Les courbes de Tafel de l'acier inox dans HCl (1M) en absence et en présence d'inhibiteur A aux différentes concentrations.

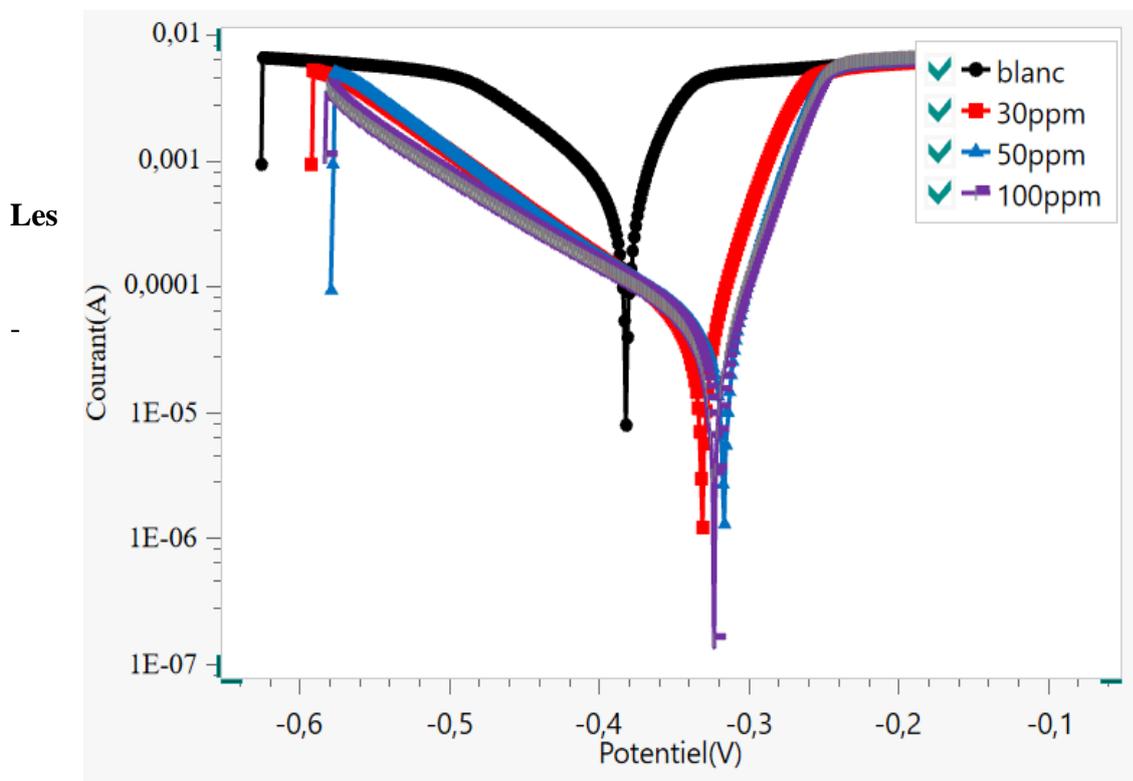


Figure V-3: Les courbes de Tafel de l'acier inox dans HCl (1M) en absence et en présence d'inhibiteur B aux différentes concentrations.

Les paramètres électrochimiques obtenus par l'analyse des courbes de Tafel par le logiciel NOVA 2.1.7 et la fonction « **corrosion rate analysis** » montrent :

- Potentiel de corrosion (E_{corr}) : Ce variable donne des informations préliminaires sur les différents systèmes électrochimiques testés. Les résultats obtenus (Tableau V.3) montrent un déplacement du potentiel vers des valeurs anodique par rapport au test de blanc sans inhibiteur. Le même comportement a été observé en présence de l'inhibiteur A ou B ($-0.315 \text{ mV/Ag/AgCl}$ pour l'inhibiteur A et $-0.316 \text{ mV/Ag/AgCl}$ pour l'inhibiteur B).
- Densité de courant de corrosion i_{cor} : la présence de l'inhibiteur A ou B diminue considérablement la densité de courant. Les valeurs les plus petits sont obtenus à 100 ppm de l'inhibiteur A ou de l'inhibiteur B respectivement : $1.27 \cdot 10^{-2}$; $2.93 \cdot 10^{-2}$.
- v_{corr} : Indique la vitesse de corrosion en mm/an. La présence de l'inhibiteur A ou B influe considérablement sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone APIX52. A 100 ppm de l'inhibiteur A ou B présentes les valeurs de vitesses minimales (tableau V.3).
- Résistance de polarisation (R_p): Indique la résistance du système à la corrosion. Les valeurs élevées en présence des inhibiteurs A ou B suggèrent une meilleure protection à 100 ppm.
- Eff % (Efficacité relative de l'inhibiteur) : Calculée en pourcentage, elle reflète l'efficacité de l'inhibiteur à réduire la corrosion.

En présence de l'inhibiteur A : à 100 ppm, une efficacité de 89.46 % a été obtenu.

En présence de l'inhibiteur B : à une concentration de 100 ppm, une valeur d'efficacité a été obtenue à 85.76 %, indiquant une efficacité relative moins importante par rapport à l'inhibiteur A.

Les deux inhibiteurs A et B montrent une amélioration de l'efficacité avec l'augmentation de la concentration de 30 ppm à 100 ppm.

Les différentes méthodes stationnaires utilisés (OCP, R_p , Tafel) montrent clairement que les différents résultats sont cohérents.

V.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist au potentiel de corrosion ont été obtenus dont le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et le comportement d'inhibition de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

Les figures V.7 et V.8 représentent les diagrammes de Nyquist de l'interface métal/solution en absence et en présence d'inhibiteurs A ou B à différentes concentrations (30, 50, 100 ppm).

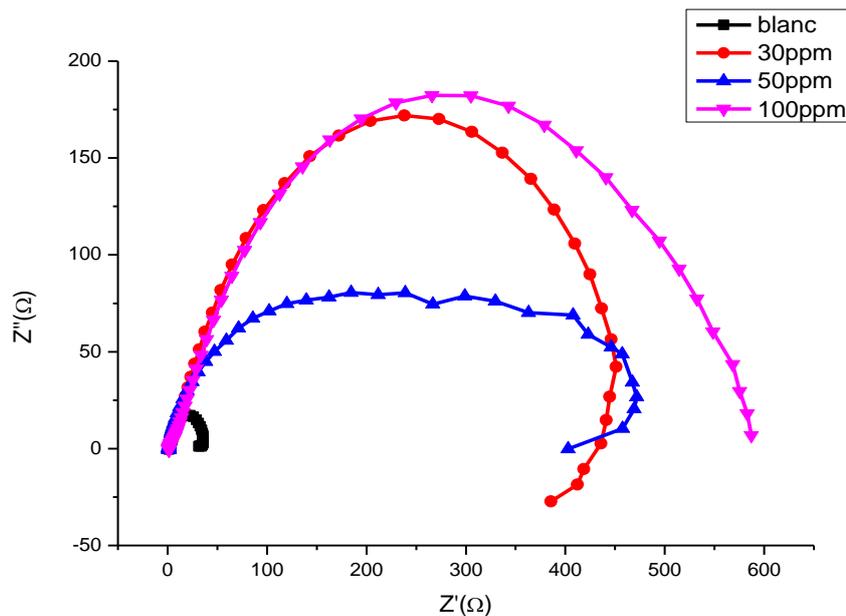


Figure V-4: Diagramme de Nyquist de l'acier inox dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur A aux différentes concentrations

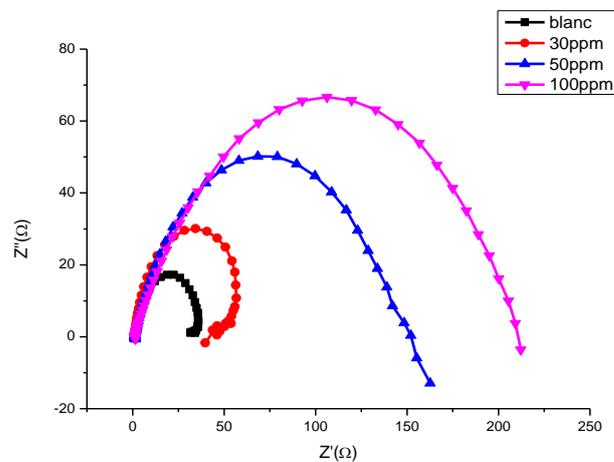


Figure V-5: Diagramme de Nyquist de l'acier inox dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur B aux différentes concentrations.

Les figures V.7 et V.8 montrent la présence des boucles capacitifs aplatis à hautes fréquences dû au phénomènes rapides au transfert de charge. L'aplatissement de la boucle dû à la présence du film d'inhibiteur sur la surface du métal.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle. Ce type de diagramme indique généralement la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [87].

L'exploitation de ce diagramme permet d'extraire aux hautes fréquences, la résistance de l'électrolyte. A base fréquence la résistance de transfert de charge qui est la somme de la résistance de l'électrolyte et la résistance de polarisation.

Nous avons constaté que les cycles de diagrammes d'impédance, augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs A et B, ce qui indique la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier. Le film ainsi formé protège efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.

La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur A ou B et la valeur de R_{tc} , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale et atteint son maximum à 100 ppm pour l'inhibiteur de corrosion A ou B. Les paramètres électrochimiques enregistrés après l'analyse par les deux fonctions « electrochemical circl fit et fit and simulation », de logiciel NOVA 2.1.7 sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V-2: Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la SIE de l'interface métal/solution en fonction de la concentration en inhibiteur A ou B.

Concentrations (ppm)		Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		CPE			
						C (mF / cm^2)		N	
		Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)
Inhibiteur	blanc	1.19	2.22	34.69	2.24	$2.3 \cdot 10^{-1}$	9.75	0.93	1.41
A	30	1.44	3.89	492.53	4.24	$9.77 \cdot 10^{-1}$	5.67	0.68	1.41
	50	-15.25	3,91	565.54	4,99	$5.63 \cdot 10^{-1}$	6,63	0.36	1,43
	100	1.18	6.41	657.95	7.86	1.14	7.53	0.65	1.97
Inhibiteur B	30	1.06	3.58	40.51	3.78	1.21	9.32	0.79	2.25
	50	1.18	2.80	146.34	3.94	1.21	6.39	0.79	1.42

	100	1.25	3.16	206.37	4.07	1.02	6.23	0.74	1.39
--	-----	------	------	--------	------	------	------	------	------

Les valeurs des paramètres électrochimiques présentés dans le tableau V.3 montrent des valeurs de résistance de polarisation allant $34.69 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'essai sans inhibiteur et une valeur de $657.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en présence de 100 ppm de l'inhibiteur A, et de $206.37 \cdot \text{cm}^2$ en présence 100 ppm d'inhibiteur B.

D'une manière générale, plus la concentration d'inhibiteur (A ou B) augmente, plus la résistance de polarisation du métal augmente et le pouvoir protecteur augmente.

Les résultats d'impédance montrent clairement que l'inhibiteur A est le plus efficace par rapport à l'inhibiteur B (Tableau V-3). Ces résultats confirment les résultats obtenus par les méthodes stationnaires (RPL, Tafel).

La méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE), est une méthode très valable pour l'étude de comportement électrochimique des inhibiteurs de corrosion, elle permet de mettre en évidence la présence de film inhibiteur sur la surface du métal et d'évaluer le pouvoir protecteur des surfactants (inhibiteur de corrosion et inhibiteur de dépôts).

V.2 L'effet de la présence de l'inhibiteur anti-dépôts sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion A ou B

Les figures IV.9 et IV.10 représentent les courbes de suivi de potentiel en fonction de temps de d'immersion en absence et en présence des inhibiteur A/D ou B/D à différentes concentrations en inhibiteur A ou B en présence de 100 ppm de l'inhibiteur de dépôt (D).

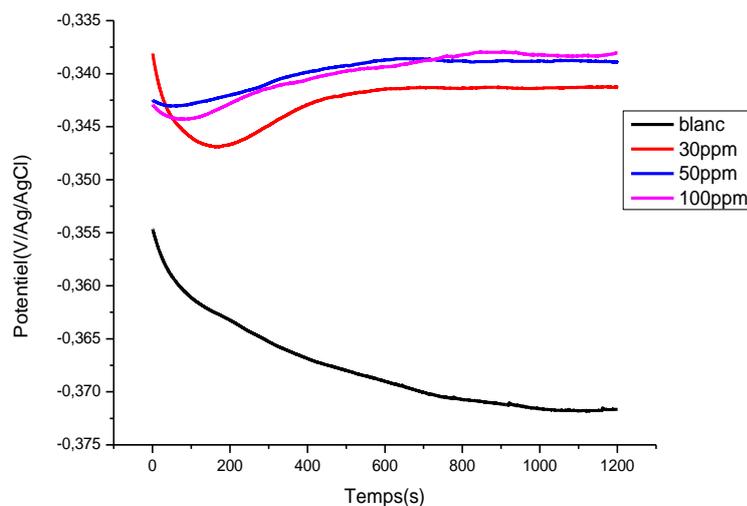


Figure V-6: Suivi du potentiel libre de l'interface métal/solution en présence des inhibiteurs A/D au différents concentrations.

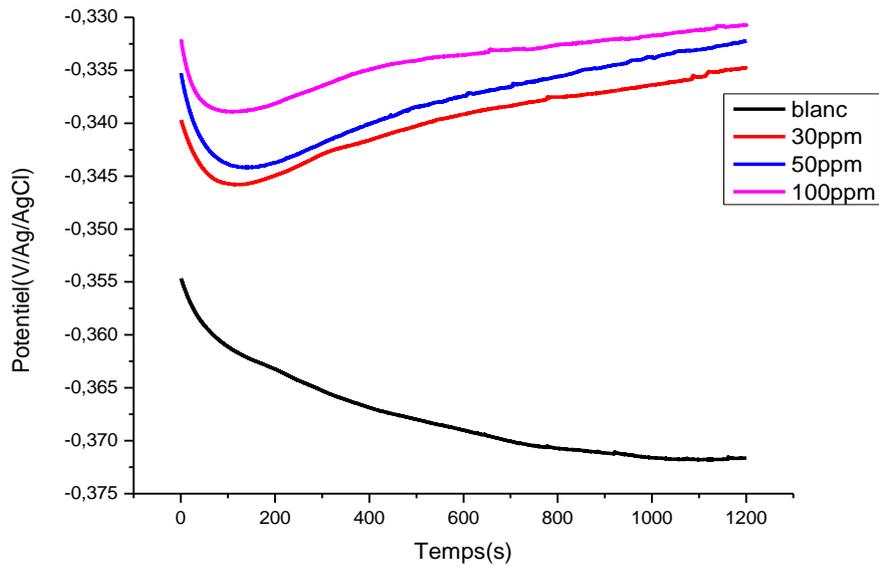


Figure V-7: Suivi du potentiel libre de l'interface métal/solution en présence des inhibiteurs B/D au différents concentration.

Le tableau V.4 représente les différentes valeurs du potentiel libre des différents systèmes étudiés en absence et en présence des inhibiteur A/D et B/D.

Tableau V.4. Valeurs de l'OCP en Absence et en présence de l'inhibiteurs A/D et B/D à différentes concentrations.

Concentration de l'inhibiteur (ppm)	Potentiel (mV/Ag/AgCl)
Blanc	-0.372
Inhibiteur A + inhibiteur dépôt	
30 ppm/100 ppm	-0.341
50 ppm/100 ppm	-0.339
100 ppm/100 ppm	-0.338
Inhibiteur B + inhibiteur dépôt	
30 ppm/100 ppm	-0.335
50 ppm/100 ppm	-0.332
100 ppm/100 ppm	-0.331

En présence de mélange inhibiteur de corrosion/inhibiteur de dépôt A/D ou B/D, le tableau V.4 montrent un léger déplacement de potentiel vers des valeurs plus anodiques. Cela montre que l'inhibiteur de dépôt influe partiellement sur les mécanismes d'adsorption de l'inhibiteur A ou B et non sur la nature de l'inhibiteur de corrosion ou l'inhibiteur de dépôt et les inhibiteur de corrosion testés A et B sont de même nature c'est-à-dire de nature anodique(déplacement anodique du potentiel).

V.2.1 Test de tafel

Les figures IV.11 et IV.12 représentent les courbes obtenus par le test de Tafel et le tableau V. 5 représente les valeurs des paramètres électrochimiques des différents systèmes étudiés extraits à partir de ces courbes.

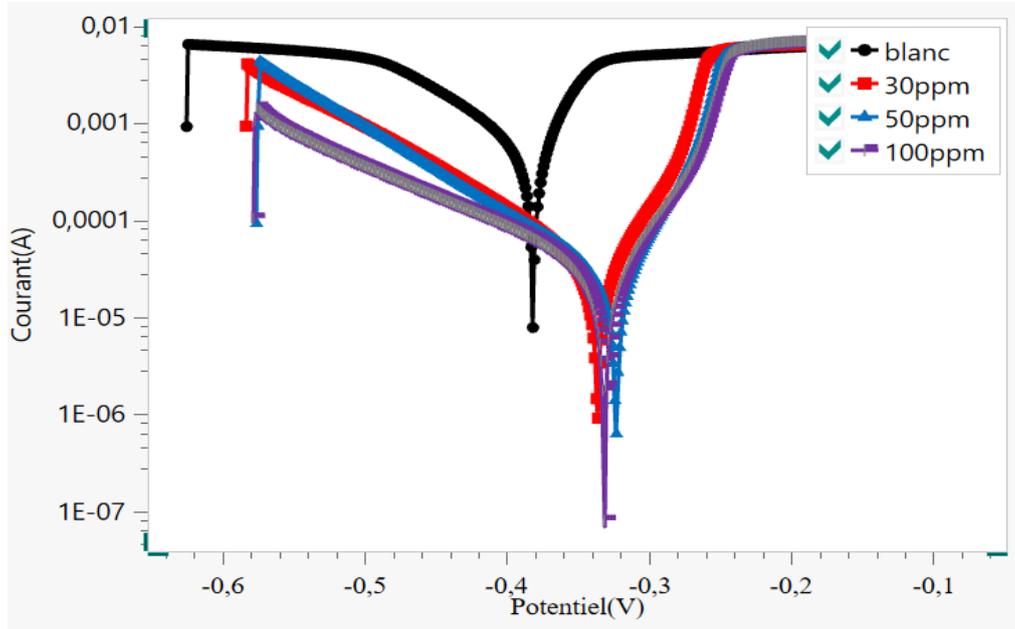


Figure V-8: Courbes de Tafel de l'interface Métal/solution en absence et en présence d'inhibiteurs A/D aux différentes concentrations

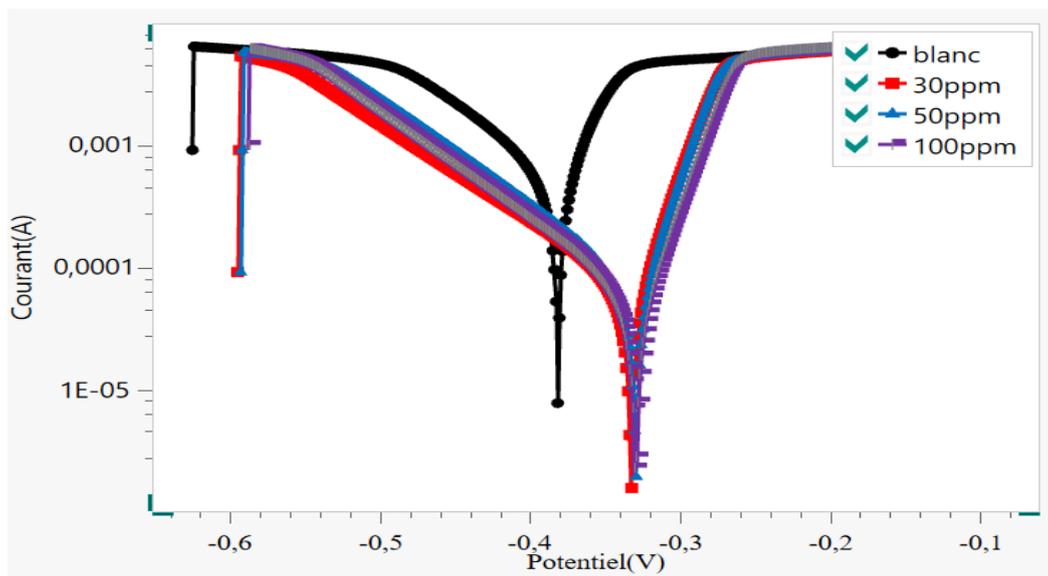


Figure V-9: Courbes de Tafel de de l'interface Métal/solution en absence et en présence d'inhibiteur B/D aux différentes concentrations.

Les paramètres de corrosion enregistrés à partir des courbes de Tafel (figures V.11 et V 12) pour les deux inhibiteurs A/Det B/D sont regroupés dans le tableau V.5.

Tableau V-5: Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel de l'interface métal/solution en absence et en présence d'inhibiteurs A/D et B/D.

Concentration (ppm)		E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	$ ba $ V/dec	$ bc $ V/dec	E_{ff} (%)
Inhibiteur A/ D	Blanc	-0.381	1.45	17.90	60.08	1.161	1.141	
	30/100	-0.336	$4.83 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-1}$	244.74	0.033	0.138	75.45
	50/100	-0.323	$3.44 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	387.97	0.042	0.114	84.51
	100/100	-0.331	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.65 \cdot 10^{-1}$	636.68	0.024	0.0144	90.56
Inhibiteur B+ D	30/100	-0.328	$1.81 \cdot 10^{-1}$	2.10	95.22	0.058	0.123	36.90
	50/100	-0.329	$1.34 \cdot 10^{-1}$	1.56	111.13	0.047	0.126	45.93
	100/100	-0.329	$8.1 \cdot 10^{-2}$	$9.42 \cdot 10^{-1}$	187.79	0.050	0.0112	88.00

Le résultat du tableau V.5 montrent, une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution de la vitesse et la densité du courant, cela s'explique par l'augmentation du pouvoir protecteur des inhibiteur A et B. L'inhibiteur de dépôt influe légèrement sur la résistance du métal et n'empêche pas l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion sur la surface du métal.

Les tests de Tafel confirment que les systèmes testés déplacent le potentiel du métal vers des valeurs positifs

En générale, le pouvoir protecteur augmente avec l'augmentation du pouvoir protecteur du métal en présence des différentes systèmes testés (Tableau V-5). L'efficacité la plus élevée est obtenue en présence de 100 ppm de l'inhibiteur A ou B et 100 ppm de l'inhibiteur de dépôt.

V.2.2 Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

Les figures V.13 et V.14 représentent les courbes obtenus par la méthode de la résistance de polarisation linéaire des différentes systèmes testés et le tableau IV.6 représente les valeurs des paramètres électrochimiques.

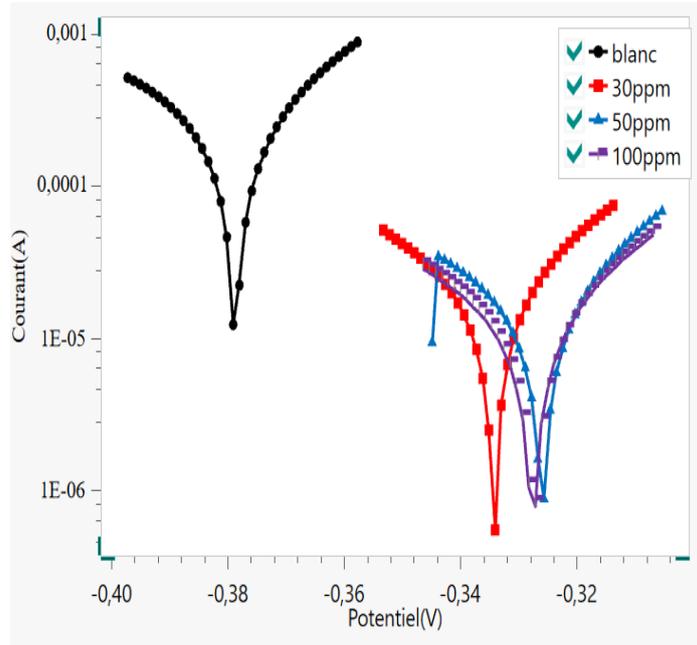


Figure V-10: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone immergé dans HCl 1M) en présence de mélange Inh A+Inh D.

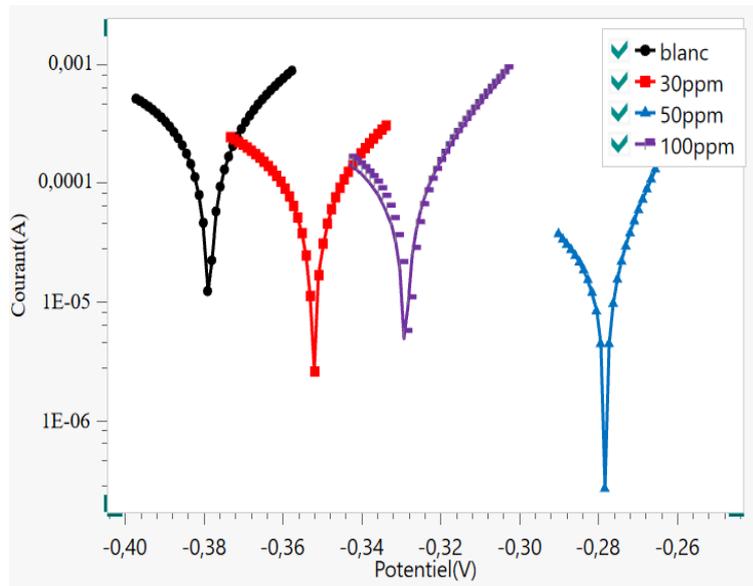


Figure V-11: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier au carbone immergé dans HCl 1M) en présence de mélange Inh B+Inh D.

Tableau V-6: Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de polarisation linéaire de l'acier APIX65 immergé dans HCl 1M en présence des différentes concentrations en inhibiteurs (inhA/inh D ; inhB/inh D)

Concentration		E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
Inhibiteur A/D	Blanc	-0.378	$6.97 \cdot 10^{-2}$	$8.10 \cdot 10^{-1}$	41.12
	30	-0.334	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$1.40 \cdot 10^{-1}$	465.85
	50	-0.326	$9.76 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-1}$	584.91
	100	-0.327	$6.37 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-2}$	787.12
Inhibiteur B/D	30	-0.319	$4.37 \cdot 10^{-2}$	$5.08 \cdot 10^{-1}$	87.121
	50	-0.269	$2.90 \cdot 10^{-2}$	$3.37 \cdot 10^{-1}$	50.36
	100	-0.278	$1.15 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-1}$	302.07

À partir des résultats du tableau V-6, nous pouvons remarquons que :

Pour l'inhibiteur A+D ou B+D, on observe une amélioration significative de tous les paramètres de corrosion avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de corrosion A ou B. Une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution de la densité du courant et la vitesse de corrosion. Les résistances les plus élevées sont obtenues en présence de l'inhibiteur A ou B à 100 ppm et en présence de 100 ppm de l'inhibiteur de dépôt (A/D : 787.12 $\Omega \cdot cm^2$; B/D : 302.07 Ω).

A 30ppm inh A/100 ppm inh D de dépôt, on remarque une diminution de la résistance de polarisation, cela dû au détachement de film inhibiteur sur la surface du métal.

La méthode de polarisation linéaire est une technique rapide simple et efficace dans l'étude des inhibiteurs de corrosion et les inhibiteurs de dépôts.

V.2.3 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de bien évaluer l'efficacité des systèmes testés, nous avons procédé aux mesures par SIE. Les figures V.15 et V.16 représentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist. Les paramètres électrochimiques extraits à partir des diagrammes de Nyquist sont regroupés dans le tableau V-6.

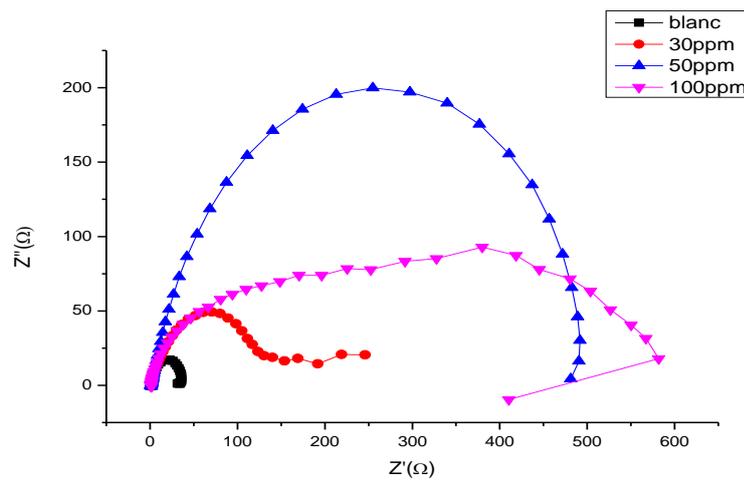


Figure V-12: Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur A/D aux différentes concentrations.

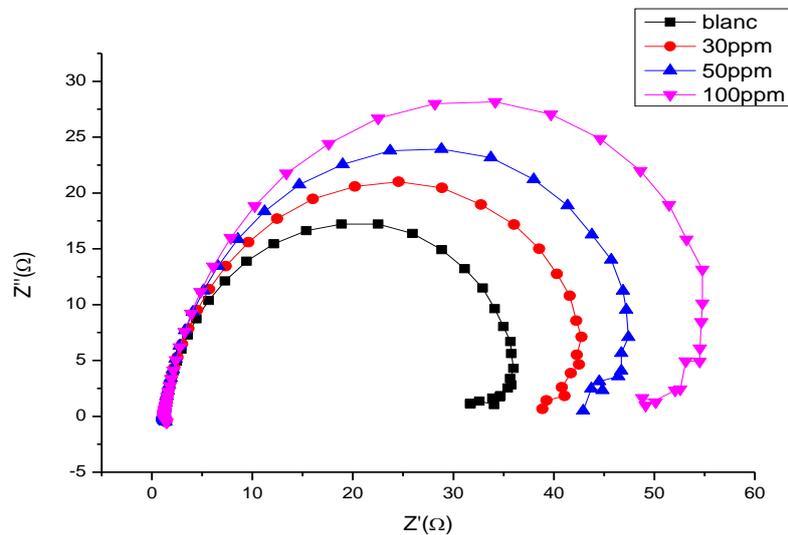


Figure V-13: Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur B/D aux différentes concentrations.

Les figures V-15 et V-16 montrent, que les diagrammes d'impédance des différents systèmes testés présentent une boucle capacitive aux hautes fréquences lié aux phénomènes de transfert de charge. A basse fréquence montrent un phénomène d'adsorption des inhibiteurs testés.

En générale, le cercle d'impédance augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur A ou B même en présence de l'inhibiteur de dépôt.

Tableau V-3: Paramètres électrochimiques obtenus par la méthode d'impédance électrochimique pour l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs (A+D) et (B+D).

Concentrations (ppm)		Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		CPE			
						C (mF/cm^2)		N	
		Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)
Inhibiteur A/D	blanc	1.19	2.22	34.69	2.24	$2.3 \cdot 10^{-1}$	9.75	0.93	1.41
	30/100	1.12	3.94	157.34	5.14	1.06	8.19	0.75	1.78
	50/100	1.26	2.72	529.63	4.19	1.25	4.54	0.80	1.13
	100/100	-29.16	3,11	620.83	5,43	$6.02 \cdot 10^{-1}$	7,68	0.34	1,11
Inhibiteur B/D	30/100	1.22	2.51	42.40	2.89	$2.21 \cdot 10^{-1}$	9.34	0.93	1.55
	50/100	1.15	2.53	47.47	2.86	$2.31 \cdot 10^{-1}$	9.92	0.93	1.50
	100/100	1.24	2.54	54.77	2.78	$2.45 \cdot 10^{-1}$	9.68	0.93	1.49

Les résultats du tableau V-6 confirment les résultats obtenus par la méthode RPL, et la méthode de Tafel c'est-à-dire une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution de la capacité, les valeurs des résistances le plus élevée sont obtenus en présence de 100 ppm de l'inhibiteur A ou B et en présence de 100 ppm de l'inhibiteur de dépôt (D) (inhA/D : 620.83Ω ; inhB/D : 54.77Ω). L'inhibiteur de corrosion B est totalement influencer par la présence de l'inhibiteur de dépôt (D) par rapport à l'inhibiteur A. Le paramètre N d'aplatissement des boucles d'impédance il inférieur 1 cela indique que les boucles sont aplaties, ce phénomène est lié aux surfaces hétérogènes comme le cas de notre étude, la présence d'un film inhibiteur sur la surface du métal.

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inox dans un milieu HCl(1M)

Dans cette partie nous avons étudié l'effet d'inhibiteur d'extrait C et C+D (D : inhibiteur de dépôt, A : extrait de base des feuilles de zizyphus lotus L), sur la corrosion de l'acier au carbone APIX 52 dans un milieu HCl 1M. L'étude a été faite par des même techniques électrochimiques stationnaires (potentiel circuit ouvert, RPL et Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

V.2.4 Résultats des tests électrochimiques

V.2.4.1 Suivi du potentiel libre

Avant d'étudier le comportement de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de l'extraits C des feuilles de *Zizyphus lotus L.* et le mélange inhibiteur (C+D) aux différentes concentrations (0,5 a 1,5ml) en inhibiteur de corrosion et à 100 ppm d'inhibiteur de dépôt

Il important de suivre l'évolution du potentiel libre des systèmes testés en fonction de temps d'immersion jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

Les figures 17 et 18 représentent l'évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert du l'acier APIX 52 dans un milieu HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur C et C+D.

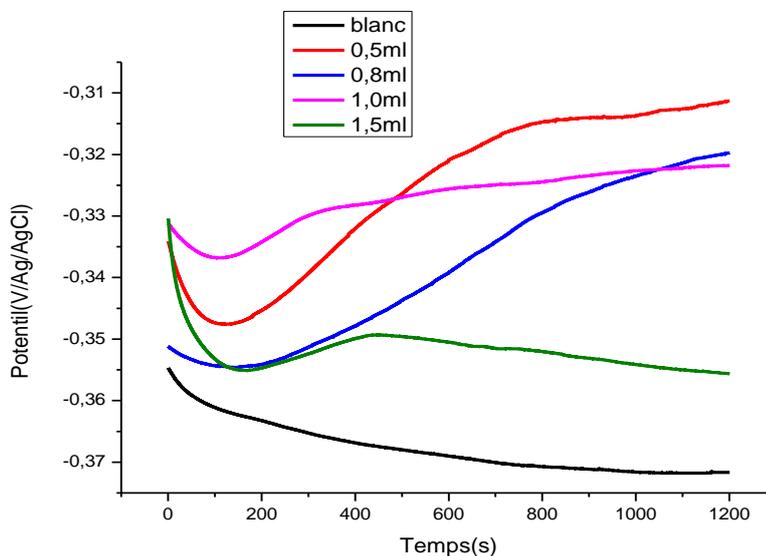


Figure V-14: suivi de potentiel de circuit ouvert l'acier APIX52 dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C aux différentes concentrations.

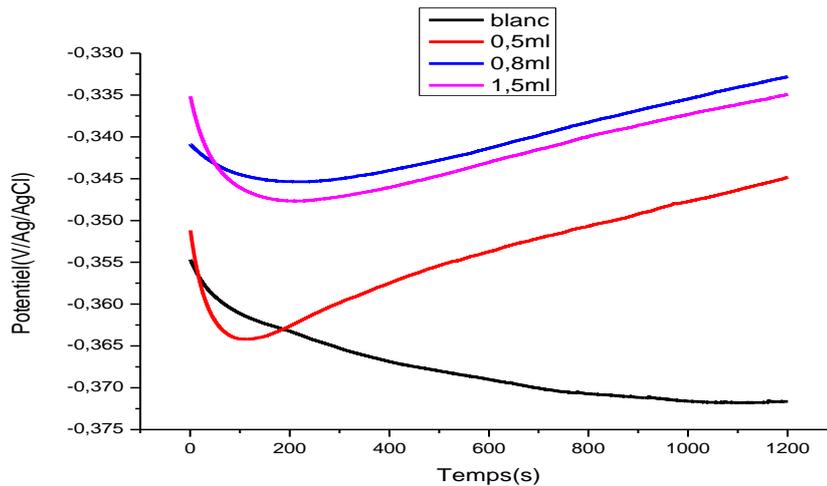


Figure V-18 : suivi de potentiel de circuit ouvert l'acier APIX52 dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C+D aux différentes concentrations.

Le tableau V.7 regroupe les différentes valeurs du potentiel des différents systèmes testé

Concentration de l'inhibiteur en ppm	Potentiel (mV/Ag/AgCl)
Blanc	-0.372
Inhibiteur c	
0.5	-0.345
0.8	-0.320
1	-0.322
1.5	-0.356
Inhibiteur c + inhibiteur de dépôt D	
0.5 + 100	-0.345
0.8 + 100	-0.333
1.5 + 100 ppm	-0.350

L'extrait de feuilles de *Zizyphus lotus L* ou l'inhibiteur C déplace le potentiel de corrosion de l'acier au carbone vers des valeurs positives. Le même comportement a été observé en présence de mélange d'inhibiteur (C+D). Ce déplacement indique que l'extrait de feuilles de *Zizyphus lotus L* est de nature anodique.

IV.2.4. Mesures par la méthode de Tafel

Les figure V.19 et V.20 représentent les courbes de polarisation potentiodynamiques (Tafel) des système étudiés dans un milieu HCl en absence et en présence de l'inhibiteurs C et A+D.

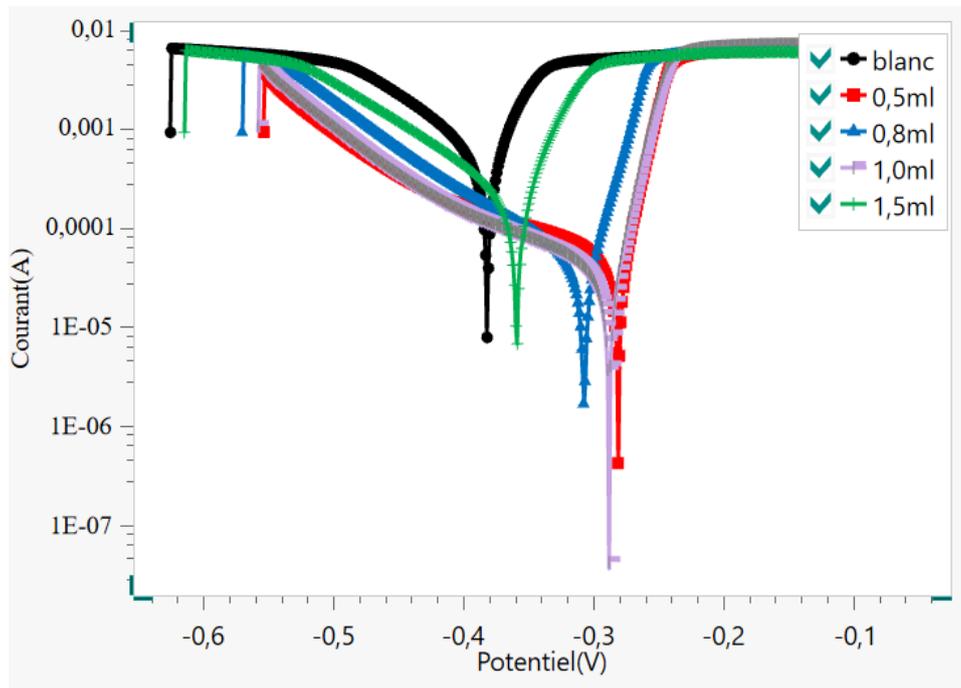


Figure V-15: Courbes de Tafel de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C aux différentes concentrations.

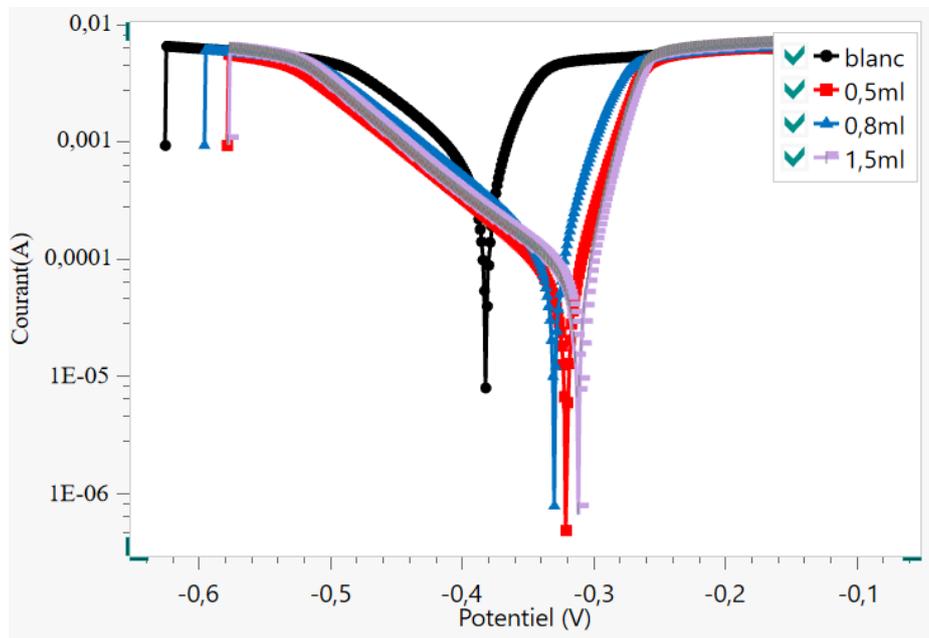


Figure V-20: Courbes de Tafel de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C+D aux différentes concentrations.

Les paramètres de corrosion enregistrés à partir des courbes de Tafel (figures V-18 et V-19) pour les deux inhibiteurs C et C+D sont regroupés dans les tableaux V-8.

Tableau V-8: Les paramètres de corrosion enregistrés à partir des courbes de Tafel (figures) pour les deux inhibiteurs C et C+D

Concentration (ml)		E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	$ b_a $ V/dec	$ b_c $ V/dec	E_{fr} (%)
Inhibiteur C	Blanc	-0.381	1.45	17.90	60.08	1.161	1.141	
	0.5	-0.280	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$1.52 \cdot 10^{-1}$	729.98	0.028	0.010	91.76
	0.8	-0.307	$3.68 \cdot 10^{-2}$	$4.27 \cdot 10^{-1}$	287.18	0.031	0.103	79.07
	1	-0.287	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$1.75 \cdot 10^{-1}$	728.92	0.034	0.098	91.75
	1.5	-0.361	$2.66 \cdot 10^{-1}$	3.09	101.38	0.152	0.105	40.73
Inhibiteur C/D	0.5/100	-0.329	$1.03 \cdot 10^{-2}$	12.05	70.85	0.107	0.292	15,20
	0.8/100	-0.320	$7.9 \cdot 10^{-1}$	9.21	82.61	0.137	0.237	27,27
	1.5/100	-0.323	$6.71 \cdot 10^{-1}$	7.79	98.99	0.089	0.235	39,30

. - En ajoutant l'inhibiteur C (L'extrait de feuilles de *Zizyphus lotus L*) à différentes concentrations (0.5, 0.8 ,1et 1.5 ml), on observe une amélioration significative de la protection contre la corrosion, une augmentation de la résistance (729.98Ω à 0.5 ml) et une diminution de la vitesse de corrosion ($1.52 \cdot 10^{-1}$) et la densité du courant ($1.31 \cdot 10^{-2}$).

Notamment, à 0.5 ml, l'efficacité atteint un maximum impressionnant de 91.76 %, illustré par une réduction marquée du courant de corrosion et une augmentation considérable de la résistance de polarisation. Ces changements indiquent que l'inhibiteur à former une couche protectrice efficace sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. La concentration de 1mg/L offre une efficacité similaire (91.75%), indiquant qu'un plateau d'efficacité peut être atteint à ce niveau de concentration.

- Lorsque l'inhibiteur D est combiné avec l'inhibiteur C (C+D), on observe une légère augmentation de l'efficacité par rapport au blanc, mais les résultats varient selon la concentration. À 0,8 ml, l'efficacité est de 27,27 %, tandis que l'efficacité augmente légèrement à 39,30 % à 1,5 ml. Cela suggère que, bien que l'ajout de l'inhibiteur de dépôt D diminue cette efficacité, cela indique que le film inhibiteur est influencé par la présence de l'inhibiteur de dépôt D et les molécules de l'inhibiteur C (L'extrait de feuilles de *Zizyphus lotus L*) sont adsorbées physiquement sur la surface du métal.

V.2.5 Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

Les figures V.21 et V.22 représentent les courbes obtenus par la méthode de la résistance de polarisation linéaire et le tableau V.9 représente les valeurs des paramètres électrochimiques des différents systèmes étudiés extraits à partir de ces courbes :

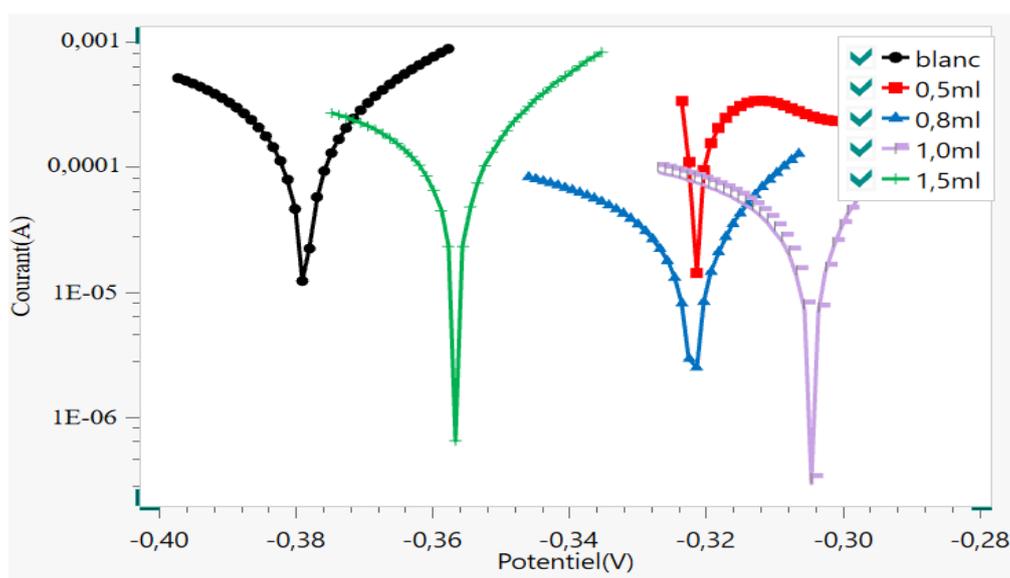


Figure V-16: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier APIX immergé dans HCl 1M en présence inhibiteur C aux différentes concentrations.

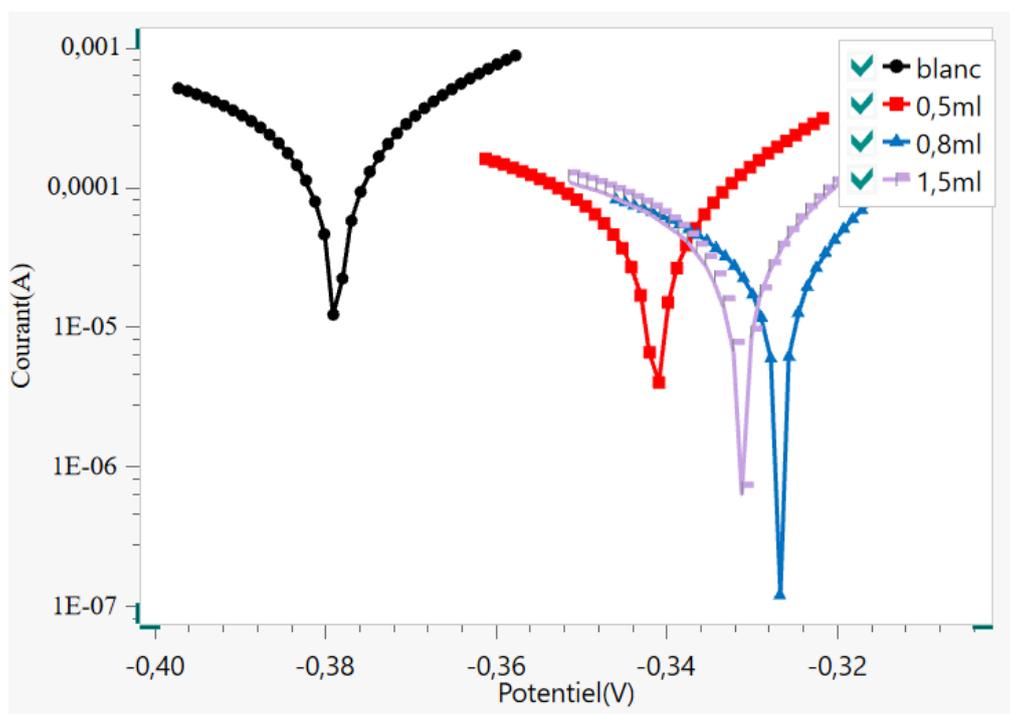


Figure V-17: Courbes obtenus par la résistance de polarisation linéaire de l'acier APIX immergé dans HCl 1M en présence inhibiteur C+D aux différentes concentrations.

Tableau V-9: Paramètres électrochimiques obtenus par la technique de la résistance de la polarisation linéaire de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence des différentes concentrations en inhibiteurs (inhC; inhC+inh D).

Concentration		E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
Inhibiteur C	Blanc	-0.378	$6.97 \cdot 10^{-2}$	$8.10 \cdot 10^{-1}$	41.12
	0.5	-0.301	$4.22 \cdot 10^{-2}$	$4.90 \cdot 10^{-1}$	150.38
	0.8	-0.321	$3.01 \cdot 10^{-2}$	$3.50 \cdot 10^{-1}$	201.96
	1	-0.304	$3.24 \cdot 10^{-2}$	$3.76 \cdot 10^{-1}$	169.72
	1.5	-0.356	$1.01 \cdot 10^{-3}$	1.17	61.67
Inhibiteur C/D	0.5/100	-0.340	$5.16 \cdot 10^{-2}$	$5.99 \cdot 10^{-1}$	125.52
	0.8/100	-0.326	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$3.19 \cdot 10^{-1}$	217.69
	1.5/100	-0.326	$3.11 \cdot 10^{-2}$	$3.60 \cdot 10^{-1}$	200.48

- Avec l'augmentation de la concentration, une amélioration progressive dans l'efficacité de protection offerte par l'inhibiteur C est observée, où le taux de corrosion diminue de 0,8 à 0,35mm/nn, et la valeur de R_p passe de 41.12 à 201.96 ($\Omega \cdot cm^2$) à une concentration de 0.8 ml. Ceci confirme l'efficacité de l'inhibiteur C pour réduire la corrosion et augmenter la résistance de polarisation avec l'augmentation de sa concentration.

- L'ajout de l'inhibiteur D à l'inhibiteur C montre une amélioration modérée dans la protection contre la corrosion, avec une légère baisse dans le taux de corrosion à 0,31 mm/an et une augmentation de R_p à 217.69 à une concentration de 0,8 ml. Ces résultats montrent que l'inhibiteur de dépôt influe considérablement sur l'inhibiteur de corrosion C. la présence de l'inhibiteur D diminue le pouvoir protecteur de l'acier au carbone.

V.2.6 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de bien évaluer l'efficacité des systèmes testés, nous avons procéder aux mesures par SIE. Les figures V.23 et V.24 représentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist.

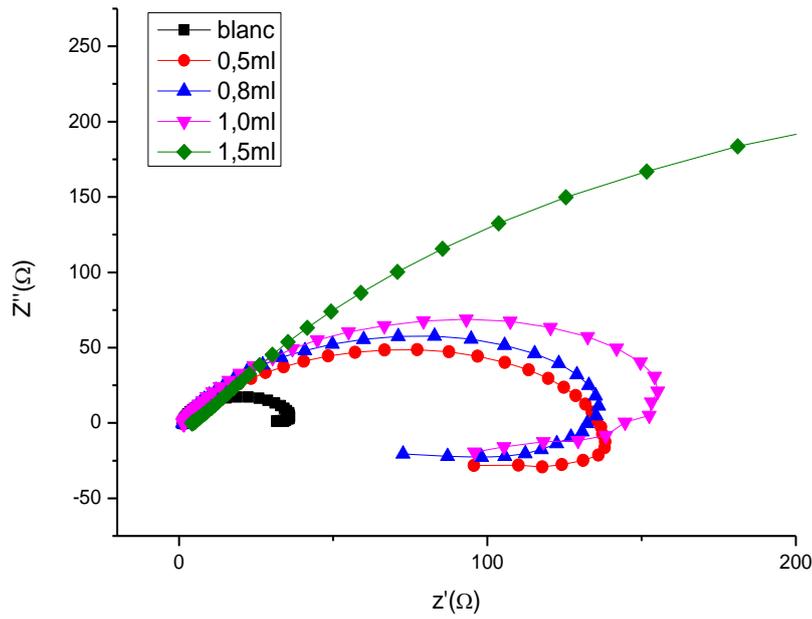


Figure V-18: diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C aux différentes concentrations.

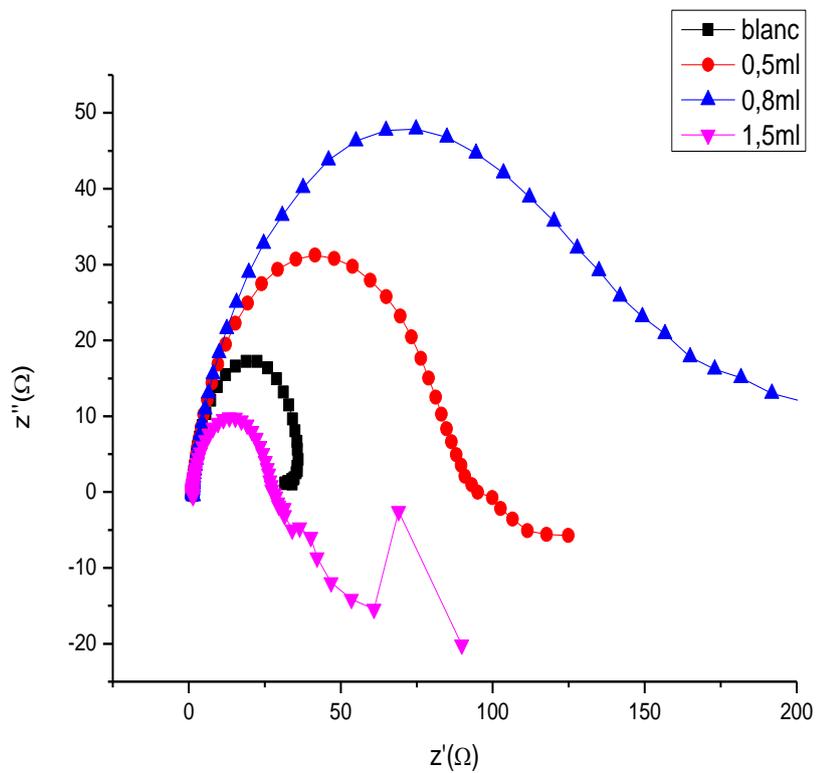


Figure V-24: diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur C+D aux différentes concentrations.

Les résultats obtenus à partir des diagrammes d'impédance présentés dans les figures V.23 et V.24 sont dressés dans le tableau V.10.

Tableau V-10: Les résultats obtenus à partir des diagrammes d'impédance

Concentrations (ppm)		Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		CPE			
						C (mF / cm^2)		N	
		Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)	Valeur	Erreur (%)
Inhibiteur	blanc	1.19	2.22	34.69	2.24	$2.3 \cdot 10^{-1}$	9.75	0.93	1.41
C	0.5/100	1.22	3.69	127.58	3.75	$9.83 \cdot 10^{-1}$	8.69	0.79	1.84
	0.8/100	1.39	3.87	116.08	4.02	$7.30 \cdot 10^{-1}$	9.58	0.85	2.11
	1/100	1.40	3.37	139.27	4.00	$8.61 \cdot 10^{-1}$	8.68	0.83	1.81
	1.5/100	4.59	2.05	626.94	3.25	$1.34 \cdot 10^{-2}$	3.95	0.74	1.22
Inhibiteur	0.5/100	1.07	2.55	90.64	2.68	1.00	6.75	0.84	1.36
C/D	0.8/100	1.22	3.37	170.12	4.10	1.12	7.40	0.81	1.62
	1.5/100	1.16	4.68	30.14	4.86	1.84	9.00	0.81	3.43

- En présence de 0.5 ml de l'inhibiteur C, on observe une amélioration de la résistance de polarisation (Rp) de ($34.69 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$) à ($127.58 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$) et une augmentation du paramètre de l'élément de la phase constante (CPE.Y), ce qui indique une amélioration de la couche protectrice formée par l'inhibiteur C sur la surface métallique.
- En augmentant à (1.5 ppm), la Rp s'élève à ($626.94 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$), ce qui signale une meilleure protection. À (1.5 ml), on atteint la meilleure performance de protection de l'acier APIX 52
- En présence de mélange inhibiteur C+D on remarque une augmentation de la résistance de la polarisation du métal et une diminution de la vitesse et la densité du courant de corrosion, mais on remarque des fluctuations dans les valeurs augmentation et après une diminution cela dû à la présence simultanée de l'inhibiteur de dépôt et de l'inhibiteur de corrosion
- L'utilisation de l'inhibiteur C seul semble améliorer considérablement la protection contre la corrosion avec l'augmentation de la concentration, mesurée par l'augmentation de la Rp et de pouvoir protecteur.
- L'addition de l'inhibiteur D à l'inhibiteur C diminué l'efficacité de la protection par rapport à l'inhibiteur C seul. Cela dû à la nature de l'inhibiteur de dépôt qui est capable de diminuer les couches des dépôts formés sur la surface du métal.

Circuit électrique équivalent

Les différents systèmes d'impédance obtenus dans ce travail sont simulés aux circuits électriques équivalent. En générale, le circuit utilisé pour le différent système testé est celle de la figure V-25. Le système est composé par une résistance de l'électrolyte en série avec la résistance de polarisation du métal qui est en parallèle avec un élément.

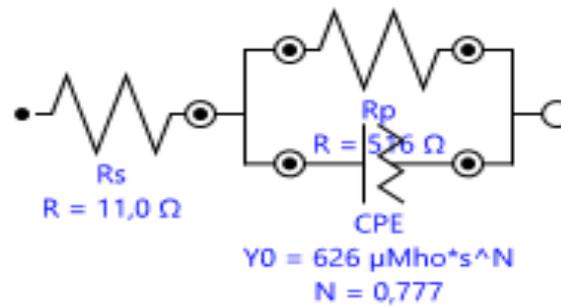


Figure V-24: Circuit électrique équivalent des différents système d'impédance testés.

Cette étude est essentielle, pour comprendre comment les différents inhibiteurs et leurs concentrations peuvent avoir un impact significatif sur la protection des métaux contre la corrosion, dans les environnements acides et déterminer la meilleure stratégie à adopter dans les conditions industrielles réelles.

Conclusion générale



V.3 Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons évalué l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion commerciaux et d'un inhibiteur vert naturel, en tenant compte de l'impact de l'ajout d'un agent anti-dépôt. Les résultats montrent que les inhibiteurs commerciaux offrent une protection efficace contre la corrosion, mais leur performance peut varier en fonction des conditions spécifiques de l'environnement corrosif. L'inhibiteur vert, bien que généralement le plus performant que les inhibiteurs commerciaux, présente aussi des avantages écologiques significatifs et une efficacité non négligeable.

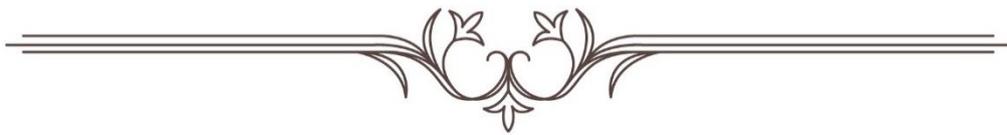
L'introduction de l'agent anti-dépôt a démontré une amélioration notable des performances des inhibiteurs de corrosion, en réduisant la formation de dépôts sur la surface métallique et en augmentant ainsi l'efficacité de la protection contre la corrosion. Cette amélioration est particulièrement marquée avec l'inhibiteur vert, suggérant que l'association d'un inhibiteur vert avec un agent anti-dépôt pourrait offrir une alternative viable et plus respectueuse de l'environnement.

L'utilisation des techniques électrochimiques stationnaires (Tafel et RPL) et la spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'étude de comportement des métaux contre la corrosion permet d'accéder rapidement aux pouvoirs protecteurs des métaux et permet aussi de prendre les mesures nécessaires dans l'industrie et surtout dans l'industrie pétrolière.

En conclusion, l'utilisation combinée d'inhibiteurs de corrosion et d'agents anti-dépôts offre une stratégie prometteuse pour prolonger la durée de vie des matériaux métalliques dans des environnements corrosifs. La sélection de l'inhibiteur approprié, qu'il soit commercial ou vert, doit être basée sur un équilibre entre efficacité, coût et impact environnemental.

Les recherches dans le domaine de corrosion sont en continu afin de diminuer le coût direct et indirect de la corrosion.

Références bibliographiques



Bibliographie

- [01] Thomas. S «Enhanced oil recovery-an overview.Oil & Gas Science and Technology- Revue de l'IFP», 63(1), (2008), pp 9, 19.
- [02] Terry R. Enhanced oil recovery. In,Robert A Meyers, ed: «Encyclopedia of Physical Science and Technology». Academic Press, 2000, 503, 18.
- [03] René Cossé : «Méthodes d'exploitation des gisements pétroliers». Ed technip, 1988, Ch 8, pp 237.
- [04] Alioui .S: «Modélisation et simulation à base de méthodes diphasiques alternatives en milieu poreux». Mémoire de magister université de boumerdes, 2011 pp 12.
- [05] M .LATIL : «cours de production TOM6, récupération assisté». Édition technip.1975.
- [06] Jean Luc Duplan : «L'eau dans la production de carburants», Ed IFP panorama, 2011, pp 02.
- [07] M. Latil : «Techniques d'exploitation pétrolière », Ed Technip, 1975, pp 45.
- [08] <<http://petrolepe1.e-monsite.com/pages/methode-pour-durabiliser-le-petrole.html>>.
- [9] Rondon V.C : « Etude des mécanismes de libération d'actifs nanodisperses. Application au traitement de puits, thèse de doctorat, université bordeauxi, décembre 2010.
- [10] MEDDAHI .KH : «Etude du comportement d'un inhibiteur de corrosion filmant. Interface acier au carbone dans HCl / Inhibiteur de corrosion filmant –inhibiteur de dépôt minéraux à fonction phosphonate ou polycarboxylique». Mémoire de magister de université boumerdes, 2013 pp 8, 26, 29, 36.
- [11] Nadine Bret-Rouzaut et Jean-Pierre Favennec : «Recherche et production du pétrole et du gaz, réserves, couts, contrats». Éditions technip, 2011.
- [12] BELAZZOUG .F: «Étude des problèmes des venues d'eau dans les champs d'huile». Mémoire de magister, université Ouargla, 2012.
- [13] Sidrouhou Hadj Mehammed : «Cours récupération assistée». Niveau : 2éme année master Géologie pétrolière, Université Kasdi Merbah Ouargla, pp 14.
- [14] ARBAOUI .N : «Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien ».thèse magister Université Ouargla, Algérie, 2004.
- [15] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET: «Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism». 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).
- [16] R.D.KANI, S.SRINIVASAN: «Experience survey on corrosion monitoring and

mitigation techniques for sweet well production». CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996, [http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96)

[17] P. OLAV GARTLAN: «Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines», Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, p 83.

[18] U. R. EVANS, J. Franclin, Institut 208 (1929), p. 45 cité dans ROBIN J, Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie, 1967, pp 357.

[19] C. Wagner, W. Traud: Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potencialbildung am Mischel Electroden, Z. F, Elektrochem. 44 No7 (1938).

[20] 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) , pp1659-1662.

[21] E. GUETTAF TEMAM : « Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel et des ses composite Ni/Mo élaboré par voie electrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2015 pp15.

[22] cefracor : Matériaux métalliques – phénomènes de corrosion troisieme partie : aspects electrochimiques de la corrosion. Disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-03.pdf>, pp 48,49.

[23] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et al, Effects of temperature on environmental-assisted failure on an Al-Zn-Mg-Cu alloy, Journal of Materials Processing Technology, 1995, vol 53, pp 491- 498.

[24] Fabien Bellenger : «Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique». Thèse de doctorat, 2002, pp21.

[25] Christian Vargel : «Corrosion de l'aluminium». 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.

[26] G. DAUFIN, J. Talbot : « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La corrosion des métaux et alliages». INRA Editions (N° 507) 1971 pp 376,379.

[27] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot: «Métallurgie générale». 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.

[28] M. HÉLIE : «Matériaux métalliques-Phénomène de corrosion: les différentes formes de corrosion aqueuse». Cours en ligne page 82. Disponible sur: <http://www.matériaux métliques.com/corrosion.html>, 2007, pp 82.

[29] L. JAUBERT : « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques». L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004 pp 15.

[30] J.J. Lamoureux : «Précis de corrosion. Editions MASSON», Éditions technip , 1994.

- [31] D. Landolt : «Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des Matériaux, Presses». Polytechniques et Universitaires Romande, 2003. pp 14.
- [32] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux : «Corrosion Localisée». Les Editions de Physique, 1994.
- [33] M. Joly, Y. Ballet : Techniques de l'Ingénieur. Paris, 1984.
- [34] [wikiHow](<https://fr.wikihow.com/emp%C3%A0cher-la-corrosion-des-m%C3%A9taux>).
- [35] <https://www.iris.be/fr/actualite/blogs/industrial-coating/prevention-corrosion-professionnelle/>).
- [36] <https://www.metaltop.fr/content/527-definition-inhibiteur-corrosion>.
- [37] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/>.
- [38] http://www.strres.org/fichier-utilisateur/fichiers/Info-flash%20Inhibiteurs/Inhibiteurs-PAREXLANKO_13%2004%202016%20.pdf.
- [39] <https://blog.elyotherm.fr/2019/03/inhibiteur-de-corrosion.html?m=1>.
- [40] H. Takenouti : «Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques», Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp.123-145.
- [41] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/>..
- [42] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion..>
- [43] « FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990».
- [44] <https://can.sika.com/fr/construction/reparation-protectiondubeton/75381/inhibiteurs-de-corrosion.html..>
- [45] Y. Surme, A.A. Gurten, E.Bayol et E. Ersoy, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 485, 98-103, (2009).

- [46] «A.D. Mercer, Proc. 6th th European Syposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1985, p. 729.».
- [47] «A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti, Proc. 4th th European Syposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1975, p. 517.».
- [48] « S. Athmani : Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, Thèse de Magistère, université de Souk Ahres, (2013).».
- [49] « P. Boummersbach : Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, université de Lyon (2005).».
- [50] « AUDISIO, S., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984.».
- [51] «KEDDAM, M., OLTRA, R., DURET-THUAL C., Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In NORMAND, B., PEBERE, N., RICHARD, C., WERY, M. Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-».
- [52] « PECH, S.R., Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 199pp, N° 2006 ISAL 0092, 2006;».
- [53] «G. Béranger, H. Mazille, Corrosion Des Metaux Et Alliages, Hermès Science, Paris : Lavoisier, 2002.».
- [54] « C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.».
- [55] « P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1076–1084. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.001.».
- [56] « KEDDAM, M., MILLET, J.P. Caractérisation électrochimique de la corrosion, In BERANGER, G., MAZILLE, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et

phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier,139-160, ISBN 2-7462-0466-5, 2002;».

- [57] «H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).».
- [58] «A. Bard, L. Faulkner : Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications. Editeur : Masson : Paris (1983).».
- [59] « ASSOULI, B., Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 164pp, N° 02 ISAL 0103,».
- [60] « LANDOLT, D. – Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5, 1993;».
- [61] Magalz Henriquez Gonzaliez : «Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API5L-X65 en milieu CO2 ». Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2011, pp 36,40.
- [62] «Milcard FAUSTIN, 'Etude de l'effet Des Alcaloïdes Sur La Corrosion de l'acier C38 En Milieu Acide Chlorhydrique 1M' (Université des Antilles et de la Guyane, 2013).».
- [63] «<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap6/site/html/images/figure4.jpg>.».
- [64] «<http://idata.over-blog.com/4/18/92/94/theorie-tafel-copie-1.PNG>.».
- [65] «Abdelali FIALA, SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DE NOUVELLES MOLECULES CONTENANT DU SOUFRE ET DE L'AZOTE, ETUDES DE LEUR EFFET INHIBITEUR SUR LA CORROSION DES METAUX DE TRANSITION APPLICATION A LA PROTECTION DU CUIVRE EN MILIEUX ACIDES, thèse de docto».
- [66] «Michel Keddam. Corrosion. Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion.. Matériaux & Techniques, EDP Sciences, 1994, pp.39-45. ff10.1051/mattech/199482010039ff. fffhal02325362».

- [67] «C. Gabrielli : Méthodes électrochimiques. Mesures d'impédances. Techniques d'ingénieur, V1; (1994).».
- [68] «D.LOVEDAY, P. PETERSON et B. RODGERS, «Evaluation of OrganicCoatingswithElectrochemicalImpedanceSpectroscopy,» JCT coatingstech, vol. 8, pp. 46-52, 2004.».
- [69] «V. DATTA, R. GARRETT, T. ABEN et e. al., «EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels,» CORROSION . NACE International, p. 15, 2003.».
- [70] «[91] Johanna Muller : «Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate». Thèse de doctorat, l'Université Paris Est – Créteil ,2 avril 2010, pp 64.».
- [71] «T.SYDBERGER: «Flow dependent corrosion mechanism, damage characteristics and control», British, Corrosion Journal, 22(2), 1986, pp. 83-89».
- [72] «F.Bentiss : «Hétérocycles Penta atomiques: Synthèses Organiques, Etudes des propriétés Inhibitrice de la Corrosion et des Propriétés Complexantes».Univ.Sciences et Technologies de Lille, 2006.».
- [73] «Y. Surme, A.A. Gurten, E.Bayol et E. Ersoy, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 485, 98-103, (2009).».
- [74] «H. Takenouti : «Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques», Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes, 2004, pp.123-145».
- [75] Faustin.M, «Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum la Eve* (Apocynacées).,» Antilles-Guyane., 2013.
- [76] <https://www.metaltop.fr/content/527-definition-inhibiteur-corrosion>. [En ligne].
- [77] F.Bentiss : «Hétérocycles Penta atomiques: Synthèses Organiques, Etudes des propriétés Inhibitrice de la Corrosion et des Propriétés Complexantes».Univ.Sciences et Technologies de Lille, 2006.

- [78] <https://bing.com/search?q=types+d%27inhibiteurs+contre+la+corrosion..>
- [79] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion..>
- [80] «[148] AUDISIO, S., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984.».
- [81] «[154] MILLET, J. P., - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008;».
- [82] «ALDYKIEWICZ, A., DAVENPORT, A., ISAACS et E. H., «Studies of the formation of ceriumrich protective films using X-ray absorption near-edgespectroscopy and rotatingdiskelectrode methods,» J. Electrochem. Soc, vol. 143, pp. 147-154, 1996.».

Annexes



Annex n° 1 : Propriétés organoleptiques d'extrait bruts de *Zizyphus lotus L.*

	Extrait aqueux
Aspect	Liquide huileux
Couleur	Marron
Odeur	Caractéristiques de la plante

Annex n°2 : Propriétés physico-chimiques des extraits bruts de *Zizyphus lotus L.*

	Extrait aqueux
pH	5.2
Viscosité dynamiques (mPa.s)	69.2
Densité	1.1

Annex n°3 : Les principaux groupements de l'extrait aqueux.

Bande d'absorption (cm ⁻¹)	Nature de vibration et liaisons
657-993,34	Déformation des noyaux aromatiques porteurs 5 H
1018.41-1122,57	Soit élongation des C-N ou le carbone est très substitué Soit élongation des phénols et éther aromatique
1573.91	Elongation C=C parfois absente ou faible intensité (alcène)
1639.49-1631.75	Elongation C=C aromatique
3230.77-3367.71	Elongation O-H intermoléculaires

NB : les tableaux ci-dessus sont tirés d'un ancien mémoire .