

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

ZOUBIRI Nabila

17 Juillet 2021

Thème

Etude de l'efficacité d'un inhibiteur des déchets agroalimentaires sur la résistance à la corrosion des matériaux métallique

Devant les membres de jury:

M ^{me} SEDDIKI Nesrinne	Maitre de conférences A -FS-UMBB	Présidente
M ^{me} DJEBARRI Baya	Maitre de conférences A -FS-UMBB	Examinatrice
M ^{me} ZIOUCHE Aicha	Maitre de recherche- CRTI	Promotrice
M ^{me} GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B -FS-UMBB	Co-promotrice

Remerciements

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour terminer ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier ma promotrice et co-promotrice **M^{me} ZIOUCHE Aicha**, Maitre de recherche- CRTI et **M^{me} GUEMMOUR Hind**, Maitre de conférences A -FS-UMBB pour avoir accepté d'encadrer ce travail, pour leur aide, leurs encouragements, surtout leurs précieuses conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

J'exprime mes profonds remerciements aux membres de jury **M^{me} SEDDIKI Nesrinne**, Présidente du jury, Maitre de conférences A -FS-UMBB, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury **M^{me}. DJEBARRI Baya**, Maitre de conférences A -FS-UMBB, pour l'honneur qu'elle m'a fait pour sa participation à mon jury de mémoire en qualité d'examinatrice de mon travail, pour le temps consacré à la lecture de cette mémoire.

Je remercie **Mr. HADDAD Ahmed**, Directeur de la division de corrosion au niveau du CRTI qui ma accueilli au niveau de son laboratoire.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à mes collègues au niveau du centre de recherche en technologies industrielles- CRTI Chéraga, **M^r Boucherou Nacer**, **M^{me} Aberdache Chahra**, **M^r Chbeli Azzeddine** pour leur aide, **M^{elle} Aissaoui Hanane**, **M^{elle} Baghou Saliha** pour leurs soutiens permanents.

A titre plus personnel, je remercie mes parents, mes sœurs et mes frères, surtout mon chers frère **ZOUBIRI ISMAIL**, et mes amis en particulier ma très chère amie **Djemmah Amel** pour leurs soutiens.

Enfin, que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations et symboles

Introduction générale 1

Chapitre I : Phénomène de Corrosion dans les aciers

1.1 Introduction 3

I.2. Les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HLE) 3

I.3. Les catégories et les spécifications des aciers à HLE 4

a) 1.3.1 Les aciers micro-alliés ferrito-perlitique 4

b) Les aciers perlitiques de construction laminée 4

c) Les aciers à ferrite aciculaire 4

d) Les aciers à double phase (duale phase). 4

e) Les aciers de forme d'inclusion contrôlée 5

I.4. Influence des éléments d'addition sur les propriétés des aciers de micro alliage 5

a) Titane 5

b) Niobium 5

c) Vanadium 6

1.5 La corrosion 6

I.5.1. Définition 6

1.5.2. Processus de corrosion 6

1.5.3. Différentes formes de la corrosion 6

1. La corrosion uniforme 7

2. La corrosion localisée 7

a) La corrosion par piqures 7

b) La corrosion caverneuse 8

c) La corrosion intergranulaire 8

d) La corrosion sous contrainte 9

e) La corrosion galvanique 9

f) La biocorrosion 10

1.5.4 Facteurs de corrosion	10
I.5.5. Méthode de protection contre la corrosion	11
Références Bibliographiques	12

Chapitre II : Lutte Contre La Corrosion Par L'emploi Des Inhibiteurs Vert

II.1. Introduction	13
II.2. Généralités	13
II.3. Définition d'un inhibiteur de corrosion	13
II.4. Historique	13
II.5. Propriétés	14
II.6. Applications des inhibiteurs	15
II.7.Fonctions essentielles d'inhibiteur de corrosion	15
II.8. Classement des inhibiteurs	16
II.8.1. Par nature	16
➤ Les inhibiteurs organiques	16
➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	16
II.8.2.Par domaine d'application	16
II.8.3.Par réaction partielle	17
➤ Les inhibiteurs anodiques	17
➤ Les inhibiteurs cathodiques	17
➤ Les inhibiteurs mixtes	17
II.8.4.Par mécanismes réactionnel	18
➤ Les inhibiteurs agissant par adsorption	18
➤ Les inhibiteurs agissant par passivation	19
➤ Les inhibiteurs agissant par précipitation	19
II.8.5. Inhibiteurs de décapage	19
II.9. Inhibition de la corrosion par des substances naturelles	19
II.10 .Effet protecteur d'un inhibiteur vert	21
Références Bibliographiques	22

Chapitre III: Approche expérimentale

III.1.Introduction	24
III.2. Matériau étudié	24
III.3. Préparation des échantillons	24

III.3.1.Découpage	25
III.3.2. Soudage	25
III.3.3. Enrobage	25
III.3.4.Polissage	27
III.4.Préparation de la solution aqueuse corrosive	28
III.5. Préparation de l'inhibiteur vert « écorce de grenade (EEG)» par extraction	28
III.5.1. Mode opératoire d'extraction	29
III.6. Caractérisation du matériau étudié	30
III.6.1. Caractérisation spectrophotométrie	30
III.6.2. Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée FTIR / ATR	31
III.6.3. Caractérisation microstructurale par microscopie optique	32
III.6. 4. Caractérisation microstructurale de l'inhibiteur vert EEG par MEB	32
III.7. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion	33
III.7.1. Techniques d'analyse du comportement électrochimique	33
III.7.1.1.Description de la chaine électrochimique	33
III.7.1.2. Procédures et conditions de mesures électrochimiques	35
III.8.Mesure électrochimiques par des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode SIE)	39
III.9 Techniques de Mesures Gravimétriques	40
III.9.1 Théorie et principe de fonctionnement de la méthode gravimétrique	40
III.9.2 Mise en œuvre de la méthode	41
Références Bibliographiques	42

Chapitre IV : Résultats et discussions

Partie I : Résultats et caractérisations 44

IV.1. Introduction	44
IV.2 Identification du matériau	44
IV.2.1 Influence de la composition chimique	44
IV.2.2 Etude microstructurale du matériau	45
IV.3. Caractérisation microstructurale de l'inhibiteur vert EEG	45
IV.4.Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'extrait d'écorces de grenades	47

Partie II : Etude de la corrosion 49

IV.5.Techniques de mesures gravimétriques	49
--	----

IV.5.1 Effet de température sur l'inhibition par EEG par Gravimétrie	50
IV.6.Comportement électrochimique de la corrosion	51
IV.6.1 Evolution du potentiel à l'abandon (OCP)	51
IV.6.2. Mesures de polarisation potentiodynamique	52
IV.6.3. Effet de la température sur l'inhibition par EEG par des mesures potentiodynamiques	54
IV.6.4.Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Diagrammes deNyquist)	57
IV.6.5 Etude d'influence de la température sur l'inhibition par EEG par la méthode SIE]	58
Références Bibliographiques	61
Conclusion générale	62
Résumé	

Liste des figures

Figure I.1. La corrosion uniforme.....	7
Figure I.2. La corrosion par piqures.....	8
Figure I.3. La corrosion caverneuse	8
Figure I.4. La corrosion intergranulaire.....	9
Figure I.5. La corrosion sous contrainte.....	9
Figure I.6. Exemple de la corrosion galvanique	10
Figure I.7. La biocorrosion	10
Figure II.1. Echantillon corrodée	15
Figure II. 2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	18
Figure II. 3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules.....	19
Figure III.1. Tube en acier	24
Figure III.1. a/ Tronçonneuse b/ Disque de découpage c/ Une tôle de X70	25
Figure III.2. Echantillon soudée, enrobé et poli avec une résine à froid	26
Figure III. 3. Enrobeuse	26
Figure III. 4. Une résine thermodurcissable	27
Figure III. 5. Echantillon enrobé et poli avec une résine à chaud	27
Figure III. 6. Polisseuse de marque PRESI Mecatech 264	28
Figure III.7. Le grenadier en fruits	29
Figure III.8. Les différentes étapes de l'extraction de l'inhibiteur à base des écorces de grenade	30
Figure III.9. Spectrophotométrie« FOUNDRY Master Pro »	31
Figure III. 10. Appareil de Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée (ATR/FTIR)	31
Figure III. 11. Microscopie optique	32

Figure III.12. Potentiostat de type Autolab avec un Bain thermostat	34
Figure III.13. La méthode d'extrapolation des droites de Tafel	37
Figure III. 14. Tracée des impédances	39
Figure III. 15. Les essais gravimétriques	41
Figure IV.1. Microstructure d'acier X70 (Agrandissement X500)	45
Figure IV. 2. Morphologie de grains de la poudre d'écorces de grenades	46
Figure IV. 3. La structure moléculaire de l'écorce de grenade	47
Figure IV. 4. Spectre FTIR/ATR de la poudre d'écorce de la grenade	47
Figure IV. 5. Evolution du potentiel à circuit ouvert du système électrochimique en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à température 25°C	50
Figure IV. 6. courbes de polarisation du système électrochimique en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à 25°C	51
Figure IV. 7. Evolution des courbes de polarisation du système électrochimique en absence et en présence d'EEG à différentes fractions et températures	54
Figure IV. 8. Diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique en absence et en présence d'EEG, à différentes fractions d'EEG à 25°C	56
Figure IV. 9. Diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à différentes températures comprises entre 35°C et 55°C	58
Figure IV. 10. Schéma équivalent	59

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les différents facteurs de corrosion	11
Tableau IV. 1. Composition chimique de X70	44
Tableau IV. 2. Composition de l'extrait d'écorces de grenades	46
Tableau IV. 3. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice par gravimétrie en absence et en présence d'EEG à différentes fractions sur le système à 25°C	48
Tableau IV.4. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différentes fractions en EEG pour une gamme de températures comprise entre 35°C et 55°C	49
Tableau IV. 5. Paramètres électrochimiques du système en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à 25°C par extrapolation de Tafel	53
Tableau IV. 6 . Paramètres électrochimiques du système en absence et en présence d'EEG à différentes fractions et à différentes températures (35C°, 45C°, 55C°) par extrapolation de Tafel	55
Tableau IV. 7. Evolution de la résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice en absence et en présence d'EEG dans le système à 25°, par la méthode SIE	57
Tableau IV. 8. Evolution de la résistance de transfert de charge R_t et l'efficacité inhibitrice du système en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et températures (35C°, 45C°, 55C°) par la méthode SIE.	60

Liste des abréviations et symboles

O : Oxygène

H₂O : L'eau

T :Température

R : Elément réduit

O_x : Elément oxydé

e⁻ : Electron

t : Temps

EDX : Energie Dispersives de rayon X

S : Soufre

N : Azote

CRTI : Centre de recherche en technologies industrielles

HCl : Acide chlorhydrique

MEB : Microscopie électronique à balayage

OCP : potentiel de corrosion à circuit ouvert

CE : Contre Electrode

Ag : Argent

AgCl : Chlorure d'argent

EEG : Extrait d'Ecorce de Grenade

EI : Efficacité Inhibitrice

R_t :Resistance de transfert de charge

R_p :Resistance de Polarisation

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

I :Intensité de courant

E :Potentiel

Z :Impédance Electrochimique

X70 :grade de l'acier au carbone manganèse utilisépour le transport des hydrocarbures sous une pression deservice de 70 bars.

API : American Petroleum Institute

TTM :traitement thermomécanique

INTRODUCTION GENERALE

L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite. Mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux. En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis que le fer météorique a été employé au début de l'âge du bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, car on a utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

L'importance économique de la corrosion dans notre vie quotidienne, domestique ou industrielle, n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars et sans méthodes de prévention et protection ces chiffres peuvent être plus élevés. De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux.

Certains moyens de préventions de la corrosion sont l'utilisation d'alliages plus résistants, la protection par revêtement et l'ajout d'inhibiteurs au milieu corrosif.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est une méthode facile à mettre en œuvre et constitue l'un des moyens d'intervention sur le milieu corrosif. Des recherches sont arrivées à proposer des produits précis à des systèmes de corrosion (couples métal/environnement corrosif) donnés. Les inhibiteurs les plus efficaces sont d'une structure moléculaire inorganique ou organique.

Cependant, la plupart de ces substances synthétiques utilisées sont non seulement coûteuses, mais également très toxiques pour les êtres vivants et disposent des effets néfastes sur l'environnement. Vu les nouvelles normes internationales strictes vis-à-vis des rejets industriels en termes d'écologie et de sécurité, les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation des inhibiteurs verts de corrosion très efficaces et stables à hautes températures. L'acide chlorhydrique est parmi les acides les plus utilisés dans divers procédés industriels car il est économique et efficace comparativement aux autres acides minéraux.

L'étude de l'inhibition de la corrosion des **aciers à haute limite élastique (HLE)** en milieux acides est un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie comme le décapage chimique pour enlever une couche d'oxyde indésirable à la surface du métal.

Dans cette recherche ,nous nous sommes intéressés aux **écorces de grenade (EEG)** **par extraction** dans le but d'étudier l'action protectrice de ces diverses substances et d'évaluer l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur sur la corrosion des **aciers à haute limite élastique (HLE)** nuance **X70** en milieu acide par la méthode électrochimique de polarisation afin de classer les molécules inhibitrices selon la réaction partielle qu'elles retardent et déterminent la résistance au transfert de charge du matériau en étudiant l'effet de température. La méthode gravimétrique est appliquée pour vérifier l'efficacité obtenue et l'influence des conditions envisagées.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres, comme suit:

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les matériaux (**aciers à haute limite élastique (HLE)**) et le phénomène de corrosion dans ce type de matériaux.

Le deuxième chapitre porte une synthèse bibliographique sur la protection des métaux contre la corrosion en milieu acide par emploi des inhibiteurs à base de l'écorce **de grenade (EEG)**.

Le troisième chapitre présente les approches expérimentales adoptées pour identifier le matériau étudié et l'inhibiteur employer ainsi pour décrire le mode opératoire nécessaire pour suivre le comportement électrochimique du système (métal/ environnement corrosif) en présence d'un inhibiteur vert.

Le chapitre quatre expose les différents résultats obtenues lors de l'étude d'inhibition de corrosion du matériau X70 en milieu acide par cet inhibiteur vert.

Les discussions sont directement intégrées aux résultats.

Une conclusion générale fera ressortir l'ensemble des résultats obtenus, et des perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

I. 1. Introduction

Les métaux ferreux sont des produits de base sans lesquels une économie industrialisée moderne ne saurait exister. Les aciers (faiblement allié, fortement allié, inoxydable, etc) sont des métaux ferreux qui omniprésents et indispensables pour faire face à des besoins élémentaires tels que l'industrie pétrolière, le nucléaire, l'aérospatiale, le transport [1].

Le fer est un élément chimique qui ne s'obtient pas facilement à l'état pur. Lorsqu'on lui ajoute des éléments d'alliage judicieusement choisis et dosés, ses propriétés d'emploi deviennent bien plus intéressantes et variées [1].

Les aciers sont essentiellement des alliages de fer et de carbone, qui contiennent en outre certains autres éléments introduits en faibles quantités au moment de leur élaboration (dans les aciers alliés, on introduit par exemple des éléments d'alliages dans le but de modifier les propriétés des aciers de base). Dans tous les cas, la teneur en carbone des aciers est inférieure à 1,5 %. En fonction du nombre d'éléments d'alliage ajoutés au fer et de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes [2].

On distinguera des aciers non alliés ($\leq 1\%$ d'alliage), peu alliés (teneur de chaque élément d'alliage $< 5\%$ ou bien fortement allié $\geq 5\%$).

Ils sont en fonction de la garantie qui donne les propriétés d'usage, l'acier de base, de qualité ou les aciers spéciaux. Ces derniers sont placés dans les deux familles:

a) Les aciers d'usages courant

Charpente, rond à béton, construction mécanique, à limite élastiques etc.

b) Les aciers d'usages spéciaux

Aciers à outils, aciers inoxydables, réfractaires.

Dans notre travail, nous avons choisi un seul type d'acier à savoir les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HLE).

I.2. Les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HLE)

Les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HLE) sont un groupe d'aciers à faible teneur en carbone qui utilisent un peu d'éléments d'alliage pour atteindre les limites d'élasticité plus supérieures à 275 MPa en état laminé ou normalisé.

Ces aciers ont de meilleures propriétés mécaniques et améliorent parfois la résistance à la corrosion que les aciers au carbone laminés [3].

I.3. Les catégories et les spécifications des aciers à HLE

Ces aciers ne sont pas considérés comme des aciers alliés, bien que leurs propriétés désirées soient accomplies par l'usage des petites additions d'alliages. Au lieu de cela, ils sont classés comme une catégorie d'acier séparée, qui est semblable à l'acier au carbone doux laminé, avec des propriétés mécaniques rehaussées obtenues par de judicieuses additions d'alliages et des techniques de traitement spéciales tel que le laminage contrôlé.

Les aciers HLE peuvent être divisés en cinq catégories [3].

a) Les aciers micro-alliés ferrito-perlitique

Ces aciers emploient des additions d'éléments de micro alliage tels que le niobium et le vanadium pour augmenter la limite d'élasticité d'acier laminé à chaud sans teneur élevée de carbone et/ou de manganèse. Les propriétés des matériaux structuraux résultent de la découverte qu'une très petite quantité de niobium et de vanadium (<0.10 %) renforcent la résistance mécanique des aciers au carbone-manganèse.

b) Les aciers perlitiques de construction laminée

Les aciers perlitiques de construction laminée sont un groupe spécifique d'acier HLE ayant des propriétés mécaniques augmentées et, dans certains cas, la résistance à la corrosion atmosphérique est obtenue par l'addition des quantités modérées d'un ou plusieurs éléments d'alliage. Certains de ces aciers sont des aciers en carbone-manganèse et diffèrent des aciers ordinaires seulement en ayant un plus grand contenu de manganèse.

c) Les aciers à ferrite aciculaire

Une autre approche au développement des aciers HLE est d'obtenir une microstructure de ferrite aciculaire très fine et de haute résistance, au lieu de la microstructure polygonale habituelle de ferrite, pendant la transformation de refroidissement des aciers à ultra bas carbone (<0.08 % C) avec la trempabilité suffisante (par des additions de manganèse, de molybdène. Le niobium peut également être employé pour le durcissement) [4].

d) Les aciers à double phase (duale phase)

Ces aciers ont une microstructure de ferrite polygonale (de 80 à 90 %) et des îles de martensite de 10 à 20 % dispersées dans toute la matrice de ferrite. Le terme de duale phase se rapporte à la prédominance dans la microstructure de deux phases, la ferrite et la martensite.

Ces aciers ont une basse limite d'élasticité et une résistance à la traction approximativement de 550 MPa [5].

e) Les aciers de forme d'inclusion contrôlée

Un développement important dans les aciers HLE micro alliés est l'utilisation du contrôle de la forme d'inclusion. Les inclusions de sulfure, qui sont plastiques aux températures de laminage et ainsi s'allongent et aplatissent pendant le laminage.

I.4. Influence des éléments d'addition sur les propriétés des aciers de micro alliage

La teneur limite qui distingue les aciers micro alliés des aciers faiblement alliés se situe aux environs de 0,1 % C [6].

Dans le cas des aciers faiblement alliés, pour une teneur inférieure à 0,1 % C les effets des éléments métalliques en solution solide homogène sont considérés comme très faibles. Dans le cas du micro alliage, la formation de composés très fins et très nombreux modifie considérablement les microstructures et les propriétés [7].

Les éléments principaux de micro alliage sont:

- le titane
- le niobium
- le vanadium

a) Titane

Élément d'addition bien connu pour désoxyder, le titane étant réputé délicat à utiliser en raison de la formation de précipités grossiers, cubiques, très durs (surtout de nitrures, mais aussi des oxy-carbo-sulfures) très néfastes pour la ductilité, la ténacité, la tenue en fatigue et l'usinabilité.

Comme indiqué dans les conditions générales, la présence de titane en solution puis la précipitation a pour conséquence de retarder la recristallisation, de durcir la matrice en fixant l'azote et le carbone.

b) Niobium

Ce sont sans doute des précipités les plus fins qui sont obtenus d'où un durcissement global très intéressant; le niobium est également très efficace pour le contrôle des grains en TTM (traitement thermomécanique)[7].

c) Vanadium

Le vanadium se redissout facilement et peut se révéler plus souple d'emploi que le niobium ou le titane quand les cycles thermiques sont plafonnés en température spécialement en traitement thermique, mais en contrepartie, il ne permet pas de contrôler le grain par les effets de recristallisation.

I.5. La corrosion

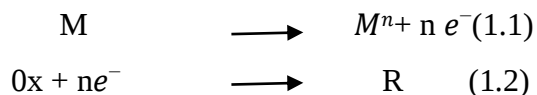
I.5.1. Définition

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.).

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [8].

I.5.2. Processus de corrosion

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solution aqueuse, cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique: elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyse sont en présence de piles locales, la réaction cathodique et l'oxydation anodique étant en deux zones distinctes :



La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau (les protons H^{+}).

La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I.5.3. Différentes formes de la corrosion

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion

généralisée et la corrosion localisée, dont la plupart des sous-types provient des inhomogénéités dans la morphologie du métal.

On rencontre régulièrement certains types de corrosion, on peut les classer comme suit :

1. La corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène (figure I.1)[9].

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps.



Figure I.1. La corrosion uniforme [10].

2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal. En général, ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface. Les formes de corrosion localisées sont nombreuses, mais il est possible d'en distinguer les plus souvent rencontrées [11].

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes, donc nous distinguons plusieurs types tels que :

a) La corrosion par piqures

C'est un phénomène pratiquement immédiat qui se déclenche en principe peu après l'immersion du métal dans un électrolyte (par exemple eau de mer) (figure I.2), ce type de

corrosion se développe initialement sur un germe de piquûre. La dissolution de ce germe entraîne l'apparition d'une acidité locale, suffisante pour dépassiver l'acier.

Dans la pratique, on recherche une nuance d'acier dont le potentiel par piquûre soit très supérieur au potentiel libre du métal dans le milieu considéré [12].

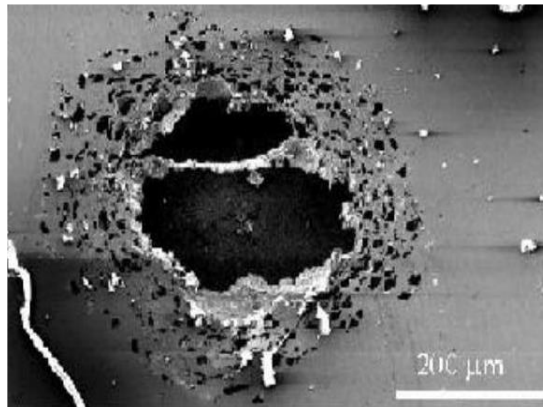


Figure I.2. La corrosion par piquures [10].

b) La corrosion caverneuse

Cette corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [13].



Figure I.3. La corrosion caverneuse [10].

c) La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui se précipitent lors d'un traitement thermique.



Figure I.4. La corrosion intergranulaire[10].

d) La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.



Figure I.5. La corrosion sous contrainte [10].

e) La corrosion galvanique

C'est une forme de corrosion localisée dans la zone de contact entre deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. Ce phénomène, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique). Ceci peut être observé par mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou atmosphère humide. C'est aussi le cas en général des alliages, contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice. On parle alors de phénomènes de micro couplage galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier (figure 1.6).

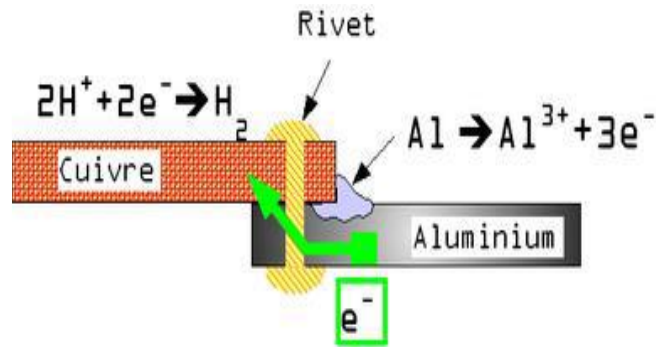


Figure I. 6. Exemple de la corrosion galvanique [14].

f) La biocorrosion

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm.



Figure I.7. La biocorrosion [10].

I.5.4. Facteurs de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes [15,16]:

Le tableau I.1. regroupe les quatre principaux facteurs de corrosion.

Tableau I.1. Les différents facteurs de corrosion

Les quatre groupes de corrosion			
1 ^{er} Groupe	2 ^{ème} Groupe	3 ^{ème} Groupe	4 ^{ème} Groupe
•Composition chimique de l'environnement. •Teneur en O₂. •pH. •Température. •Pression. •Addition d'inhibiteurs •Concentration des réactifs.	•Composition chimique et microstructure du matériau. •Composition chimique de l'alliage. •Procédé d'élaboration. •Impuretés et inclusions. •Traitements thermiques. •Traitements mécaniques.	•Facteurs dépendent des modes d'emploi. •Etat de surfaces. •Forme des pièces. •Sollicitations mécaniques. •Procédés d'assemblage.	•Facteurs dépendent du temps •Vieillessement. •Tensions mécaniques (contraintes, etc.). •Température.

I.5.5. Méthode de protection contre la corrosion

Il existe différents moyens pour protéger le fer, ce dernier est un métal très utilisé dans la vie quotidienne, contre la corrosion. La formation de la couche d'oxyde n'est pas assez imperméable et ne protège pas efficacement le métal.

Pour cela il existe plusieurs méthodes pour la protection contre la corrosion .Parmi ces méthodes on cite:

- Protection cathodique (rendre la surface du matériau métallique stable dans le milieu),
- Protection anodique (rendre la surface électro chimiquement non active dans le milieu),
- Protection par revêtements (rendre la surface du matériau inerte dans le milieu),
- protection par utilisation des inhibiteurs (par exemple un inhibiteur vert).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés par la dernière méthode à savoir l'utilisation d'un inhibiteur vert.

Références Bibliographiques

- [1]** Guy Murry; Aciers généralité, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métallique, M300, centre français d'exploitation **2002**.
- [2]** Guy Murry; transformation dans les aciers, normalisation (AFNOR), techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métallique, M1 115, centre français d'exploitation **2002**.
- [3]** Muriel Hantcherli, pour l'obtention de grade de Docteur de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 15 avril **2010**.
- [4]** M. Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, DUNOD, Paris **2004**.
- [5]** J. Barralis et G. Maeder, Professeurs à l'école nationale supérieure d'arts et métiers, Précis de métallurgie élaboration, structures-propriétés et normalisation, 6^{ème} édition, **1997**.
- [6]** American Petroleum Institute, API Specification 5L, 42nd Edition, p168, **2000**.
- [7]** American Petroleum Institute, API Specifications 5L, 41st edition, p119, **1995**.
- [8]** ASM International, « Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys », Metals handbook, Vol.1, Pages: 1063, USA, **2005**.
- [9]** Matériaux Métalliques, Métallurgie, Jean Philiber, Dunod, Paris, **2013**.
- [10]** Guy Murry, Aciers généralité, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métallique, M300, centre français d'exploitation **2002**.
- [11]** F. ROPITAL, corrosion et dégradation des matériaux métalliques, Edition TECHNIP
- [12]** F. Ropital, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques, Edition TECHNIP.
- [13]** Z. Bentahar, F. Bourzgui, M. Zertoubi et S. El Adioui-Joundy, Dégradation électrochimique des matériaux métalliques utilisés en orthodontie Electrochemical corrosion of metals used in orthodontics, J. International Orthodontics, Vol 3, Pages 5-17, **2005**.
- [14]** https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_aqueuse.
- [15]** D. Beaulieu, Les caractéristiques de l'aluminium structural, 2^{ème} Ed. Chicoutimi: Les presses de l'aluminium, Québec, **2013**.
- [16]** S.Amira, M.-C.Gagnon, D.Gallant, Guide de solutions pratiques permettant de contrer la corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier dans le domaine du transport terrestre, Canada: Conseil national de recherches, **2010**.

II.1. Introduction

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux et une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion [1].

II.2. Généralités

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie des pièces, notamment pour des industries telles que le nucléaire, le transport des hydrocarbures ou bien l'industrie aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir un impact direct et particulièrement grave sur les personnes, l'environnement et aussi les systèmes économiques.

II.3. Définition d'un inhibiteur de corrosion

La définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [2].

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu ».

La diminution du taux de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions électrochimiques par un ralentissement des taux d'oxydation et/ou réduction, soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [3].

II.4. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip [4] se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers etc. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [5].

Il y a quatre raisons principales pour étudier la corrosion. Trois de ces raisons sont fondées sur les questions de société concernant :

- ✓ La vie et la sécurité humaine.
- ✓ Le coût de la corrosion.
- ✓ La conservation des matériaux.

La quatrième raison est que la corrosion est en soi un phénomène difficile à comprendre, et son étude est en soi un exercice stimulant et intéressant.

Les modes de protection portent essentiellement sur le matériau et l'environnement chimique, ainsi pour la prévention de la corrosion il est possible d'agir sur le matériau (choix du matériau, géométrie de la structure), pour la protection contre la corrosion il ya trois méthodes:

- Protection cathodique (rendre la surface du matériau métallique stable dans le milieu).
- Protection anodique (rendre la surface électro chimiquement non active dans le milieu).
- Protection par revêtements (rendre la surface du matériau inerte dans le milieu).

Finalement agir sur le milieu par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion.

II.5. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, il doit être stable en présence des autres constituants du milieu. Un inhibiteur est reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration, être compatible avec les normes de non toxicité et être peu onéreux [6]. Il peut être utilisé pour une protection permanente (surveillance d'un système ...), ou plus couramment en vue d'une protection temporaire (stockage, décapage, etc) [7].

II.6. Applications des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.



Figure II.1. Echantillon corrodée

II.7. Fonctions essentielles d'inhibiteur de corrosion

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales tel que:

- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier 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'utilisation
- Être efficace à faible concentration
- Être compatible avec les normes de non-toxicité
- Avoir un bon rapport performance-cout
- d'abaisser la vitesse de corrosion du métal, sans en affecter ses propriétés
- d'être stable dans le milieu considéré et compatible avec celui-ci, à la température d'utilisation,
- d'être efficace à la concentration recommandée,
- de ne pas être toxique.

II.8. Classement des inhibiteurs

II.8.1. Par nature

➤ Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, car le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides.

Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [8].

II.8.2. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieu aqueux sont choisis en fonction de pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique du zinc lors d'un décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage.

Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [9].

II.8.3.Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (figure II.2). Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [10].

➤ **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

➤ **Les inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

➤ **Les inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [9].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface de corrosion du métal.

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives [11].

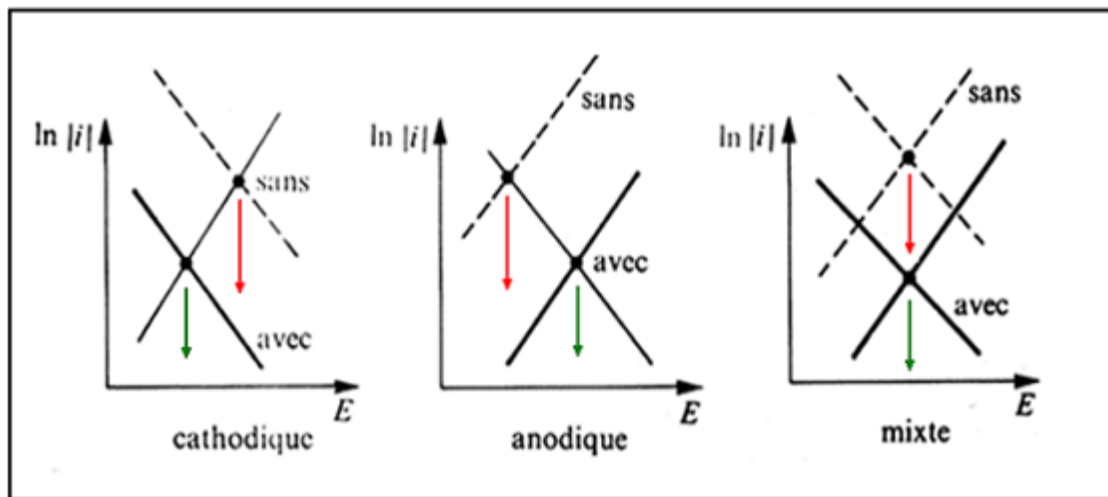


Figure II. 2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [12].

II.8.4.Par mécanismes réactionnel

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être divers. L'inhibiteur recouvre (adsorption) la surface du métal, et réduit les surfaces de réactions élémentaires. Il peut former également des composés avec le métal et le liquide environnant et modifier les réactions d'interface. Dans les deux cas, la vitesse de corrosion peut être ralentie, voire annulée.

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

➤ Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons (**figure II.3**).

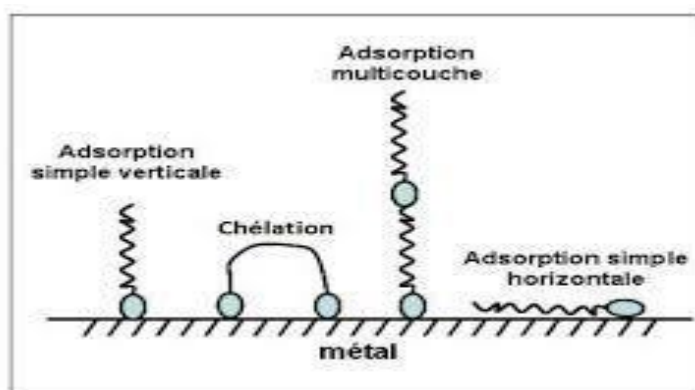


Figure II. 3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules.

➤ Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérogène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

➤ Les inhibiteurs agissant par précipitation

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [13].

II.8.5. Inhibiteurs de décapage

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [14].

II.9. Inhibition de la corrosion par des substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques ou cancérogènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances

naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels sont biodégradables, écologiques, peu onéreux et présentent une disponibilité abondante. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans le milieu corrosif.

En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélidoine (*chelidoniummajus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . En 1964, les tanins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [15]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [16] rapportent sur l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les bains acides. Aussi, les extraits de lawsonia, de miel, d'opuntia, de ficus et d'huiles de jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [17-18].

Plusieurs travaux ont étudié les extraits issus des écorces de grenade et les racines de la betterave [19] comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu acide. Cabrera et coll. ont constaté que la mélasse traitée dans une solution alcaline inhibe la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) utilisé dans les nettoyeurs acides [20]. Srivatsava et Sanyal ont étudié l'efficacité de la caféine [21] et de la nicotine [22] dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre.

L'étude de l'effet inhibiteur de ces extraits de plantes a pris un axe de recherche plus important. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu onéreux et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'extraction, notamment, des huiles essentielles qui sont obtenues à partir d'une matière première végétale. Ces huiles sont constituées exclusivement des molécules terpéniques odorantes volatiles contenues dans les organes producteurs des plantes et arbres aromatiques.

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative. Mais, malheureusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à l'utilisation de produits naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs. Très récemment de nombreuses

alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares aux composés organiques.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

En fait, les premiers brevets enregistrés pour les inhibiteurs de corrosion utilisés ont été pour des produits naturels comme la farine, la levure etc ou pour des produits de l'industrie d'alimentation pour stopper la corrosion du fer en milieu acide.

II.10 Effet protecteur d'un inhibiteur vert

L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup d'extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion.

Références Bibliographiques

- [1] Claude Clerc, Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazolx, Lausanne, 109, **1983**
- [2] NACE, « Glossary of corrosion Terms », Materials Protection, 4, 79, **1965**.
- [3] Audisio, S., Mazille, H., Sinicki, C. Corrosion des métaux et alliages: Corrosion et génie industriel Centred'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, **1984**.
- [4] H.E.Waldrip, Corrosion 4, 61, **1948**.
- [5] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : Nations Association of Corrosion Engainer, 28, **1973**.
- [6] C. C. Nathan, « Corrosion Inhibitors », NACE, Houston, Texas, USA, 7, 22, **1973**.
- [7] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. 6, 432, **1975**.
- [8] I. Florina Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, Roumanie **2011**.
- [9] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrennee. Corros. Sci. 47, 2915, **2005**.
- [10] S. Bilgic, N. cahskan, Appl. Surf Sci., 152, 107, **1999**.
- [11] J. Flis, T.Zakroczyski .J. Electrochem.Soc.143, 2458, **1999**.
- [12] Florina Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, thèse de doctorat science des matériaux, Université Lyon, France, **2011**.
- [13] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 45, 33, **2003**.
- [14] J. M. Kolotylink, J. Electronchem. Soc. 108, 209, **1961**.
- [15] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Mater. Lett., 62, 113, **2008**.
- [16] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem. Soc., 25 116, **1972**.
- [17] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Z. E. El-Tantawy, Corros. Sci. ,47, 385, **2005**.
- [18] A.Y. El-Etre, Corros. Sci., 45, 2485, **2003**.
- [19] R. M. Saleh, A. A. El-Hosaray, citée dans « Proceedings of the 13th Seminar on Electrochem » CECRI, Karaikudi, **1972**.
- [20] G. Cabrera, E. Ramos, J. Perez, J. Santhomas, Cuba Azucar (Patent), Abstract (13-20),

April-June, **1977**.

[21] B. C. Srivatsava, B. Sanyal. , Defence Research Laboratory, Kanpur, India, 1, 2, **1973**.

[22] K. Srivastsava, B. Sanyal. , Defence Research Laboratory, Kanpur, India, 8, 28, **1973**.

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'approche expérimentale adoptée dans ce travail. Nous commençons par l'identification du matériau utilisé et soumis à la corrosion dans un milieu acide .L'analyse du comportement électrochimique a été effectuée par les méthodes stationnaires, non stationnaires (potentiel libre, impédance électrochimique, potentiodynamique) et la gravimétrie (mesure de la perte de masse).

L'élaboration de ces techniques conduit aux calculs de la vitesse de corrosion et par conséquent la détermination du pouvoir protecteur de l'inhibiteur testé le matériau X70 objet de notre étude.

III.2. Matériau étudié

Le matériau soumis à l'étude de la corrosion c'est un acier faiblement allié à haute limite élastique (HLE) est le X70 découpé d'un morceau de pipeline.

Les tubes sont obtenues à partir des bobines laminées à chaud de tonnage 10 à 30 tonnes et d'une largeur 600 à 1800 mm, selon le diamètre du tube, fabriquer par EPE ALFAPIPE Spa - IMETAL.

ALFAPIPE Spa est une entreprise du groupe des industries métallurgiques et sidérurgiques IMETAL, elle est actuellement le leader ALGERIEN dans la fabrication et la commercialisation des tubes acier soudés en spirale destinés, principalement aux secteurs du transport des hydrocarbures (gaz et pétrole)et de l'hydraulique(eau des barrages).



Figure III.1. Tube en acier

III.3. Préparation des échantillons

Avant de faire les différents tests électrochimiques et gravimétriques sur ce matériau, il faut préparer l'échantillon en passant par les étapes suivantes:

III.3.1. Découpage

Les échantillons ont été pris à partir d'un tube, coupé avec une tronçonneuse de marque StruersDiscotom (figure III.1).



Figure III.1. a/ Tronçonneuse b/Disque de découpage c/Une tôle de X70

III.3.2. Soudage

L'une des faces des 3 échantillons destinés aux tests électrochimiques a été soudée à un conducteur électrique en cuivre pour permettre sa connexion au potentiostat, le reste des échantillons sont destinés aux études microstructurales et mesures gravimétriques.

III.3.3. Enrobage

-Après le prélèvement de l'échantillon, et vu sa taille relativement petite, on effectue un enrobage au moyen de résine ou d'un polymère renforcé, afin de permettre une manipulation plus aisée de l'échantillon et d'assurer la planéité de la surface lors du polissage.

-L'enrobage d'un échantillon métallographique dans une résine a pour but :

- Lors d'un polissage manuel: faciliter la préhension de l'échantillon.

- Lors d'un polissage automatique: réunir plusieurs échantillons dans un porte échantillon dans des conditions optimales de serrage. L'enrobage permet de limiter les effets de bords pendant l'étape de polissage.

Il existe différents modèles de résines, adaptés aux deux types d'enrobage :

- L'enrobage à froid, est caractérisé par la rapidité d'exécution (test électrochimique).



Figure III.2. Echantillon soudée, enrobé et poli avec une résine à froid

- L'enrobage à chaud pour l'échantillon métallographique

L'appareillage utilisé dans l'enrobage de la marque Struers Labo -press – 1 est illustré dans la figure III.3.



Figure III. 3. Enrobeuse

Les échantillons sont enrobés à chaud avec une résine thermodurcissable (figure III.4).



Figure III. 4. Une résine thermodurcissable

La figure III.5 présente l'échantillon enrobé et poli avec une résine à chaud.



Figure III. 5. Echantillon enrobé et poli avec une résine à chaud

III.3.4. Polissage

Les échantillons ont subi un cycle de polissage réalisé sur une polisseuse du type AYA tournant à 150 et 600 tours/min sur lequel est collé un papier abrasif. Le polissage est réalisé sous lubrification continue (jet d'eau) pour éviter tout échauffement local suite au frottement, en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries de 80 jusqu'à 4000.

Les papiers ont été utilisés successivement dans l'ordre décroissant de la granulométrie en prenant soin de tourner l'échantillon de 90 degré afin d'éliminer les rayures laissées par le polissage précédent.

Sur chaque papier, on maintient en contact l'échantillon pendant 2 à 3 minutes. Pour la finition, nous avons utilisé une suspension d'alumine Al_2O_3 dispersée sur un feutre collé à un disque tournant d'une polisseuse automatique d'une marque PRESI Mecatech 264 (figure III.6).



Figure III. 6. Polisseuse de marque PRESI Mecatech 264

III.4.Préparation de la solution aqueuse corrosive

La solution corrosive utilisée est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl à une concentration de 1.0 M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution avec de l'eau distillée à partir de l'acide commercial concentré à 35-36%.

III.5. Préparation de l'inhibiteur vert « écorce de grenade (EEG)» par extraction

➤ L'écorce de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « *malicorium* », il s'agit de la partie dure du fruit. Elle représente environ 50% du poids total de la grenade [1]. Elle est généralement utilisée séchée, sous la forme de morceaux brunâtres ou vert rougeâtre à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtre sur la face intérieure concave, portant souvent l'empreinte des graines qui y étaient incrustées. Ces fragments sont de consistance coriace, ils sont formés d'un parenchyme de cellules à paroi minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et des faisceaux fibro-vasculaires. La saveur de l'écorce de grenade est amère et astringente [2].



Figure III.7.Le grenadier en fruits [3].

III.5.1. Mode opératoire d'extraction

La préparation de l'inhibiteur vert choisi se base sur le procédé d'extraction suivant le mode d'hydro-distillation sur la matière première d'écorces de grenades.

Le but est de les rendre sous la forme la plus facilement hydrolysable de l'extrait d'écorces de grenades.

L'extrait aqueux d'écorce a été obtenu par le suivi des différentes étapes (figure III.8) :

1. **Séchage:** l'écorces de fruits de grenade sont été collectées de la zone de Messaad à Djelfa et laissées séchées à l'air ambiant pendant 2 jours et puis un séchage dans une étuve entre [55°C - 65°C] .
2. **Broyage:** A l'aide d'un mixeur électrique, on fait broyer 50 g d'écorce de grenade pour obtenir l'écorce de grenade en forme de poudre.
3. **Tamissage:** on laisse passer la poudre ainsi obtenue après broyage dans un tamiseur de diamètre 1 mm pour obtenir une taille homogène des particules de la poudre d'écorce.
4. **Peser :** on fait peser la poudre homogénéisé ainsi obtenue du tamisage.
5. **Hydrolyse :** on met en œuvre le mélange de la poudre et l'eau distillé et laisser chauffer par la suite dans un hydro-distillateur jusqu'à l'observation d'une évaporation. Le mélange obtenu après le chauffage doit être laissé refroidi à l'air ambiant pendant 24h avant d'être filtré
6. **Filtration sous-vide:** l'extrait aqueux ainsi obtenu est filtré de toute impureté.

Après cette étape de concentration du filtrat on fait compléter à 250 ml de l'eau distillée.



Figure III.8. Les différentes étapes de l'extraction de l'inhibiteur à base des écorces de grenade

III.6. Caractérisation du matériau étudié

III.6.1. Caractérisation spectrophotométrie

Le matériau X70 a été analysé par analyse spectrophotométrie sur machine Type « **FOUNDRY Master Pro** » disponible au niveau du laboratoire de caractérisation des matériaux du CRTI Chéraga.

Principe de la Spectrophotométrie: est un système d'analyse couramment utilisé qui permet de connaître la composition chimique d'un métal. Une étincelle se fait entre l'échantillon et l'électrode de tungstène, ce qui chauffe à une température élevée les atomes qui le composent. Les atomes excités émettent ainsi de la lumière à une longueur d'onde caractéristique. Cette lumière est ensuite analysée (figure III.9).



Figure III.9. Spectrophotométrie « FOUNDRY Master Pro»

III.6.2. Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée FTIR / ATR

Réflectance Totale Atténuée (ATR) est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance, phénomène optique bien connu. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides [4].

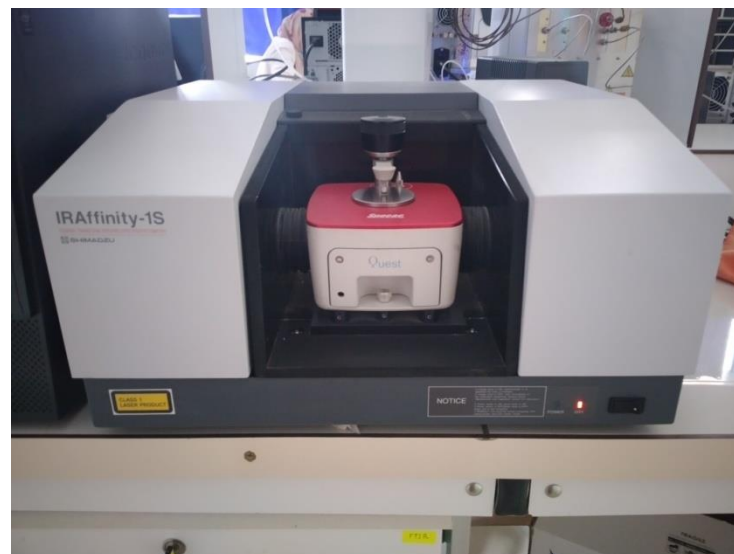


Figure III. 10. Appareil de Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée
(ATR/FTIR)

La réflectance totale atténuée comporte certains avantages par rapport aux autres techniques d'examen des échantillons, en infrarouge. Un échantillon peut être analysé directement dans leur état naturel, ne nécessitant pas de préparation préalable. L'ATR est idéal pour de nombreux échantillons, comme des échantillons épais, des échantillons très absorbants, des échantillons solides et liquides et pour les films minces. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à réflexion totale atténuée Perkin Elmer spectrumtwo (FTIR Spectrometer-UATR Two). Les spectres des échantillons ont été enregistrés à température ambiante, dans l'intervalle de longueur d'ondes de 4000 à 500 cm^{-1} .

III.6.3. Caractérisation microstructurale par microscopie optique

L'évolution structurale des échantillons a été suivie à l'aide d'un microscope optique de type(ZEISS) Relié à un micro-ordinateur (figure III.11), sur lequel s'affichent les micrographies.



Figure III. 11. Microscopie optique

III.6. 4. Caractérisation microstructurale de l'inhibiteur vert EEG par MEB

La microscopie électronique à balayage est une puissante technique d'observation de la topographie des surfaces. Son utilisation dans l'analyse des microstructures présente l'avantage d'obtenir des résolutions nettement supérieures à celles obtenues en microscopie optique. Il fournit une image de la surface et des informations sur la morphologie, l'homogénéité, etc. Cette technique est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface à observer et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. L'instrument permet de former un

faisceau très fin (jusqu'à quelques nanomètres) quasi parallèle d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir les signaux lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

L'observation de la microstructure d'écorces de grenades étudiée a été réalisée sur des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB). Le microscope utilisé dans cette étude est un équipement Zeiss Gemini SEM300.

III.7. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

Afin de déterminer le comportement du matériau à la corrosion en milieu acide, on met en œuvre les méthodes électrochimiques et gravimétriques suivantes:

- Évolution du potentiel de corrosion à circuit ouvert (OCP).
- Suivi de la polarisation potentiodynamique.
- Suivi d'impédance de spectroscopie électrochimique
- Mesure de la perte en masse et suivi de la vitesse de corrosion au cours du temps.

III.7.1. Techniques d'analyse du comportement électrochimique

III.7.1.1. Description de la chaîne électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au laboratoire de corrosion et durabilité des matériaux de centre de recherche en technologie industriel CRTI à l'aide d'une chaîne électrochimique illustrée dans (la figure III.12) et constituée de:

1. **Une cellule électrochimique:** Classique en verre qui a un volume de 150 ml de l'électrolyte. Elle est munie d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostat.

Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol et rincée à l'eau distillée, constituée des électrodes suivantes:

- **Électrode de travail:** constituée d'échantillon élaboré (échantillon sans dépôt, échantillon avec dépôt) qu'on veut l'étudier dans notre travail. Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat/ Glavanostat est assuré par un câble électrique avec deux pinces crocodiles, à la contre surface étudiée de l'échantillon.
- **Électrode de référence:** utilisée est une électrode Ag/AgCl, Elle est constituée par une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en AgCl et en KCl.

C'est une électrode dont le potentiel est stable et reproductible quel que soit le milieu dans lequel elle est plongée. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence).

- **Contre électrode (CE) :** Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine, son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule d'électrolyte.



Figure III.12. Potentiostat de type Autolab avec un Bain thermostat

2. Potentiostat: Les mesures électrochimiques de corrosion sont effectuées avec un potentiostat du type Autolab gouverné par un micro-ordinateur avec le logiciel NOVA 2.0 qui permet l'acquisition et le traitement des données. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée aux potentiels de polarisation est de 10 mV.

Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le type de contrôle choisi (potentiostatique ou galvanostatique) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique. Ce dernier est composé d'un générateur et d'un analyseur. Le premier envoie le signal de perturbation au potentiostat et le deuxième calcule la fonction de transfert $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ du système. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre- électrode de platine. Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées au moins deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

3. Appareil de contrôle de la température: Un bain thermostat utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée dans la gamme comprise entre 25°C et 55°C.

III.7.1.2. Procédures et conditions de mesures électrochimiques

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

1. **Polissage:** avec un papier abrasif de grade de 1200 après chaque essai.
2. **Répétition des tests:** effectués deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.
3. **Mesure du potentiel libre:** les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre, après différents essais, nous avons choisi pour une immersion de l'échantillon une durée de 60 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche de produit de corrosion), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamique. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [5]. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui ne cause absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [5, 6].

4. **Choix de la vitesse de balayage:** le choix de la vitesse de balayage en potentiel est important pour tracé des courbes de polarisation intensité-potentiel et résistance de polarisation.

Nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 1 mV/s, cette dernière nous permet une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

5. Condition de polarisation

Courbes de polarisation : le tracé des courbes a été effectué dans un domaine de potentiel allant de -1 à + 1 V.

6. Mesure électrochimiques par des courbes de polarisation potentiodynamiques (Méthode de Tafel)

a-Courbes de polarisations électrochimiques

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode de travail étudié. On impose, grâce à un potentiostat, une différence de potentiel

entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ exprimée en A/cm^2 , en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en mV. Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches : - une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation : Corrosion du métal par exemple - une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction, réduction de l'oxygène dissous par exemple. Une mesure de la résistance de polarisation (R_p) est effectuée et donne des informations sur la cinétique de corrosion [7].

b-Détermination de la vitesse de corrosion par la méthode de Tafel

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité/potentiel. Par construction, anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul, peut être estimé directement [8,9]. Ils sont simplement copiés sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodique et cathodique contribuent de manière appréciable au courant global. La première méthode est une méthode d'extrapolation, la deuxième une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de Tafel [10]. L'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log I$, E) aboutit au point (I_{corr} , E_{corr}). L'ensemble des conditions est cependant assez contraignant: lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant une composante anodique parasite [9].

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors calculée à partir de i_{corr} selon :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d} (g \cdot cm^{-2} \cdot jour^{-1}) \quad (III. 1)$$

Avec :

i_{corr} : la densité du courant de corrosion ($A.cm^{-2}$).

t : La durée de l'essai.

M : La masse molaire ($g.mol^{-1}$).

n : La valence.

d : Densité ($C.mol^{-1}$).

F : Constante de faraday [11]

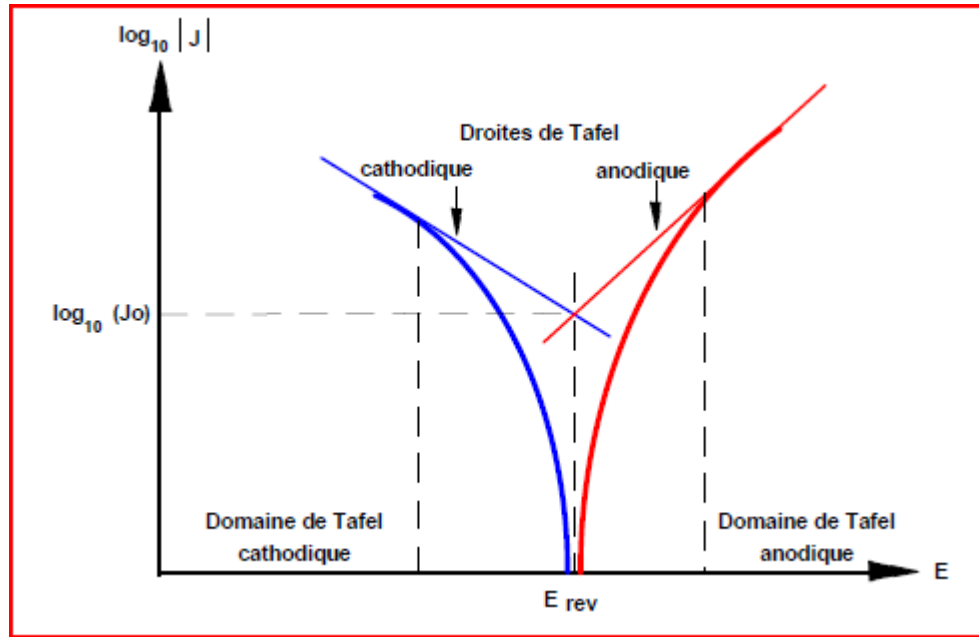


Figure III.13. La méthode d'extrapolation des droites de Tafel

c-Détermination de la résistance de polarisation

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (\text{III.2})$$

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de la corrosion on a :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) i_{corr}} \quad (\text{III.3})$$

Avec: b_a et b_c sont les pentes des droites anodiques et cathodiques respectivement.

d-Pouvoir protecteur des films formés par la méthode de Tafel

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation :

$$EI\% = \left(1 - \frac{i_{corr(inh)}}{i_{corr}}\right) \cdot 100 \quad (III.4)$$

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

III.8. Mesure électrochimiques par des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode SIE)

a- Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier l'effet du film d'inhibiteur.

Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique autour de son point de fonctionnement (E_{cor} , I_{cor}). Cette perturbation consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant ΔI du système en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

La perturbation a une amplitude assez faible. La réponse du système ΔI est sinusoïdale et le système électrochimique se comporte comme un circuit électrique linéaire. L'impédance n'est rien d'autre que le rapport entre le potentiel et le courant $Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$. En faisant varier la fréquence f du signal E dans un large domaine de 10^{-2} Hz à 100 Hz. Le temps de stabilisation du potentiel de corrosion est de 3600s.

D'un point de vue expérimental, la précision et commodité de la mesure déterminent le signal perturbateur le plus approprié. Cependant, étant donné l'appareillage de mesure disponible sur le marché, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdal se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques.

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes (ReZ , $Im Z$) :

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = \text{Re}Z + j\text{Im}Z \quad (\text{III.5})$$

Les relations entre ces quantités sont :

$$|Z|^2 = (\text{Re}Z)^2 + (\text{Im}Z)^2 \text{ et } \varphi = \frac{\arctan \text{Im}Z}{\text{Re}Z}$$

$$\text{Re}Z = |Z|\cos\varphi \text{ et } \text{Im}Z = |Z|\sin\varphi \quad (\text{III.6})$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ,dans le cas d'une interface électrochimique constituée : d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ avec $Z(\omega)$ est tracé selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe ($-\text{Im}Z$, $\text{Re}Z$) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [13].

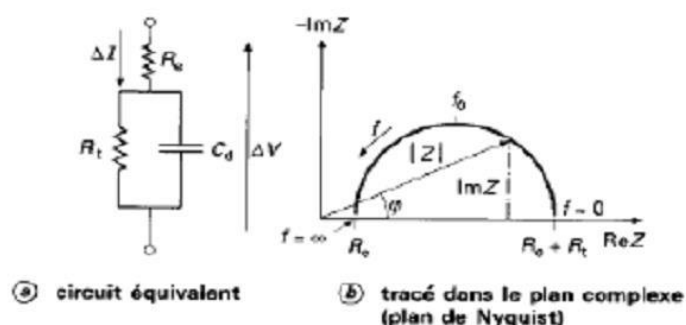


Figure III. 14. Tracée des impédances

b-Pouvoir protecteur des films formés par la méthode de SIE

A partir des mesures de la résistance électrochimique pour un échantillon métallique dans une solution inhibitrice, une simple comparaison avec la résistance relative à la solution sans inhibiteur (celle-là étant prise comme référence), c'est possible de déterminer l'efficacité de l'inhibiteur sous étude pour la concentration utilisée, d'après la formule suivante :

$$EI\% = \left(1 - \frac{R_t}{R_t(\text{inh})}\right) \cdot 100 \quad (\text{III.7})$$

Ou R_t (sans inh) et $R_t(\text{inh})$ (avec inh) sont les résistances pour la même solution sans et avec l'inhibiteur respectivement [14].

III.9 Techniques de Mesures Gravimétriques

III.9.1 Théorie et principe de fonctionnement de la méthode gravimétrique

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la **perte de masse Δm** des échantillons de **surface d'aire S** pendant un temps **t d'immersion** de l'échantillon dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par l'expression suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t.s} \quad (III.8)$$

V_{corr} en $g.h^{-1}.cm^{-1}$

Il ne faut toutefois pas perdre vu que cette vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface. L'efficacité inhibitrice ($\%EI$) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante:

$$EI\% = \left(1 - \frac{V_{corr}(inh)}{V_{corr}} \right). 100 \quad (III.9)$$

Sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bécher de 100 ml. Le volume de l'électrolyte est de 60 ml. Les échantillons d'alliage X70 sont de forme rectangulaire.

Ils sont immergés en position inclinée, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage sous un flux d'air. Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte.

Les essais gravimétriques s'effectuent de la même manière sur une gamme de températures allant de 25°C à 55°C à l'aide d'un bain thermostat à circulation de marque MEMMERT (figure III.15).

Chaque valeur des essais gravimétriques est moyenne de 5 essais.

III.9.2 Mise en œuvre de la méthode

Pour cette technique, l'échantillon est suspendu, à l'aide d'un fil en nylon, dans un bûcher contenant V ml de solution de test. Il est important d'effectuer également l'expérience témoin (à blanc) pour une prise de mesures de référence, et ce pour chaque ensemble des conditions opératoires à fixer, puisque ceci doit se faire d'une manière empirique. Chaque échantillon est pesé avant et après le test. A la fin de chaque test l'échantillon est nettoyé à l'aide d'une brosse en nylon souple pour éliminer les produits de corrosion, ensuite rincé à l'eau distillée et puis séché [15].



Figure III. 15. Les essais gravimétriques

Références Bibliographiques

- [1] S.A.Calin, et B.A.A.Carboneli, La grenade cultivées en Espagne Punicalagineanti-oxydante du jus de grenade et de l'extrait de grenade dans les l'aliment fonctionnelle du fruit. Livre. Natural ontioxydantgranatum, université Miguel Hernandez (EDS), Murcia Espagne, p 77. **2005.**
- [2] E.Wald, Le grenadier *Punicagranatum*, plante historique et évolutions thérapeutique récentes. Thèse de Docteur en Pharmacie, Université Henrie Poincaré, Nancy1, **2009.**
- [3] https://fr.wikipedia.org/wiki/Grenadier_commun
- [4] J. D. Schuttlefield, V. H. Grassian, ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory: Part I: Fundamentals and Examples, Journal of Chemical Education, 85 ,279-281, **2008.**
- [5] C. Basalo, Canalisation de l'eau et de gaz corrosion:dégradation et protection, technique et documentation « Lavoisier », **1987.**
- [6] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique, Ed : Presses polytechniques et Universitaires de Romandes, Lyon, **2004.**
- [7] Aicha Ziouche , Elaboration et Caractérisation des Couches Minces sur Les Aciers par Les Methodes non Destructives, Thèse Doctorat en physique des matériaux ,Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, **2018.**
- [8] M. Breda, M. Pellizzari, M.Frigo "Σ-Phase In Lean Duplex Stainless SteelSheets", Journal of ActaMetallurgicaSinica, 28, 331-337, **2015.**
- [9] J.C. Scully, « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Edition Technique et Documentation, Masson, Paris, **1995.**
- [10] H. Uhlig, « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation: Dunod, Paris, **1970.**
- [11] "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys", Annual book of ASTM Standards, V. 03.02, **1997.**
- [12] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, thèse de doctorat en chimie et Science des matériaux, Université Paris-Est, **2010.**

[13] Jones, D.A, “Principles and Prevention of Corrosion”, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, P: 210, **1996**.

[14] Perez, N. The Electrochemistry of Corrosion Science, 2ème Ed: Boston Kluwer Academic publishers, **2004**.

[15] O.K.Abiol, N.C.O fork, E.Ebens, N.M.Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors: the inhibitive action of DelonixRegia extract for the corrosion of aluminium in acidic media, Journal of Anti – Corrosion Methods Mater, 54, 219, **2007**.

Partie I: Résultats et caractérisations

IV.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties: La première partie concerne les propriétés des matériaux utilisés dans notre travail et la deuxième partie présente les différents résultats obtenus lors de l'étude d'inhibition de corrosion du matériau X70 en milieu acide par un inhibiteur vert tel que l'extrait d'écorce de grenade.

IV.2 Identification du matériau

IV.2.1 La composition chimique

Les aciers à haute limite d'élasticité (HLE) sont des aciers micro alliés au niobium, au vanadium, et au titane. Les autres éléments principaux entrant dans la composition chimique de ces aciers sont: le carbone, le manganèse, l'aluminium, le silicium, et le molybdène.

Ils sont également communément connus sous le nom des aciers à dispersoïdes relativement aux éléments formant des phases d'insertion stable (Nb, V, Ti). Les principaux constituants structuraux de ces aciers sont: la ferrite, la perlite, et les phases secondaires : des carbures, des nitrures et des carbonitrures et des éléments dispersifs. Les HLE sont généralement laminés à chaud et s'emploient à l'état brut de laminage ou à l'état amélioré pour les constructions soudées et les pipelines. Selon la norme Américaine API, ils sont classés en plusieurs grades: X52, X60, X70, etc.

Pour connaître la composition chimique avec le pourcentage massique des éléments d'alliage de nos matériaux utilisés le X70, nous avons eu recours à la méthode de spectrométrie à étincelle.

Le tableau IV.1. Présente la composition chimique de X70 obtenus par la spectrométrie.

Tableau IV. 1. Composition chimique de X70

Elément En %	C	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	P	Si	S	Al	Nb	V	Ti
X70	0.075	0.08	0.162	trace	0.888	Trace	0.022	0.163	0.0075	0.038	0.03	trace	0.07

IV.2.2 Etude microstructurale du matériau

L'étude au microscope optique permet d'étudier la microstructure du matériau. Pour cela, un polissage jusqu'à l'aspect miroir est nécessaire. Les échantillons subissent un pré polissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 2400), puis un polissage de finition sur disque rotatif d'une polisseuse automatique et d'un papier feutre en présence d'alumine de 4 μ m ou de pâte diamantée. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique [1].

Dans les aciers faiblement alliés la faible teneur en carbone et le contenu en alliages des échantillons d'acier suggèrent que l'on peut s'attendre à avoir principalement une microstructure ferritique [2].

La microstructure de l'acier X70 est constituée de ferrite aciculaire, de perlite et de martensite. La taille des grains y est très fine.

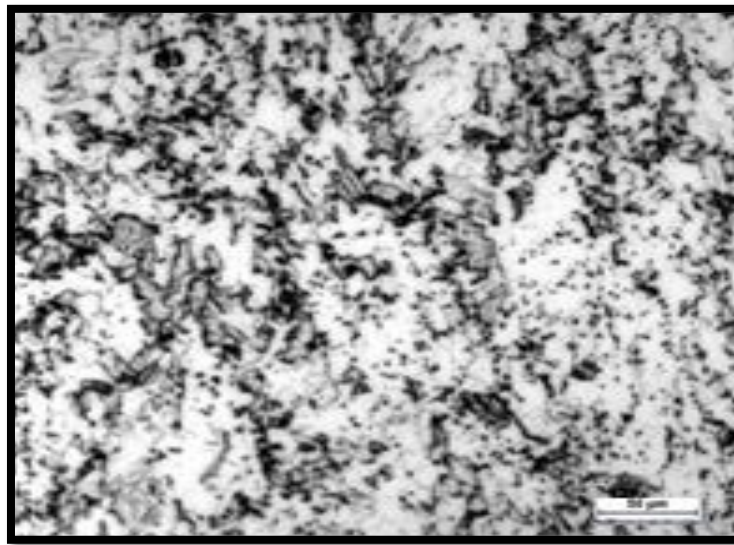


Figure IV.1. Microstructure d'acier X70 (Agrandissement X500).

En général, nous avons une structure à grains fins ferritique; il se peut qu'il y ait quelques grains de perlite qui n'apparaissent pas clairement. Les petites « taches noirs » ponctuelles réparties sur l'ensemble de la micrographie seraient des attaques chimiques localisées.

IV.3. Caractérisation microstructurale de l'inhibiteur vert EEG

La caractérisation microstructurale de l'extrait d'écorces de grenades dans sa forme en poudre a été faite par microscopie électronique à balayage.

a-Observation de la morphologie de grains

La morphologie de grains de la poudre d'écorces de grenades a été enregistrée en utilisant le MEB à 100 μm représentée sur la figure IV.2.

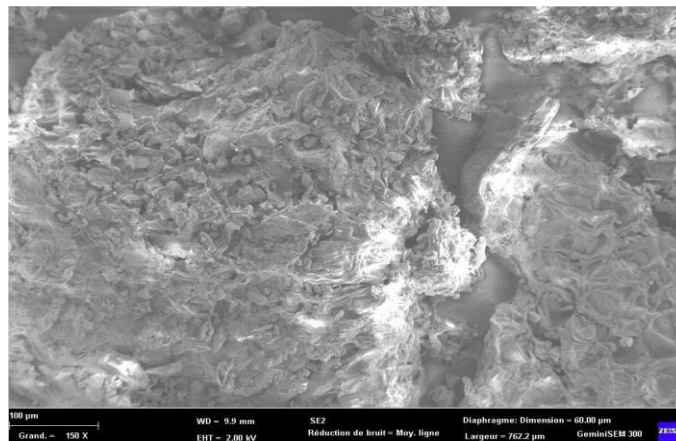


Figure IV. 2. Morphologie de grains de la poudre d'écorces de grenades.

La répartition du déchet d'EEG broyé présente une structure homogène de taille des particules moyenne de 60 μm , cela est dû à l'utilisation d'un tamis après broyage de la matière première d'écorce de grenade utilisé.

b-Analyse chimique en utilisant EDX

Les résultats obtenus par EDX (Energie Dispersives de rayon X) de l'échantillon EEG est représenté sur le tableau IV.2.

Tableau IV. 2. Composition de l'extrait d'écorces de grenades.

Eléments	Masse %
C	68.42
O	30.57
Cl	0.17
K	0.60

On constate que l'élément de carbone prend une masse importante dans l'échantillon analysé avec une masse considérée de l'élément d'oxygène et une apparence de traces de minéraux : chlore Cl et potassium K.

Ce résultat confirme la composition organique des substances contenues dans l'écorce de grenade.

c-Formule chimique d'écorces de grenades

La figure IV.3.présente la structure moléculaire de l'écorce de grenade $C_{30}H_{48}O_3$.

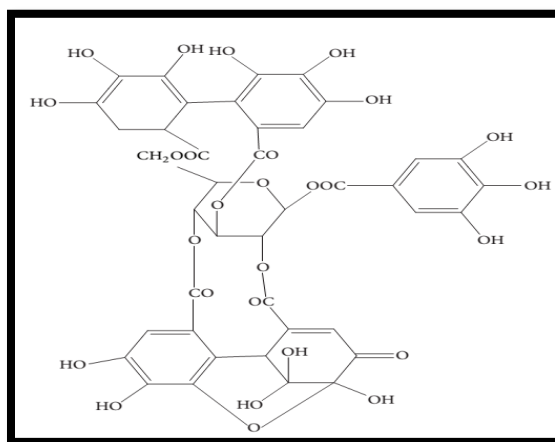


Figure IV. 3. La structure moléculaire de l'écorce de grenade.

IV.4.Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'extrait d'écorces de grenades

L'analyse du spectre par spectroscopie infrarouge en réflectance totale atténuée FTIR/ATR a été effectuée afin d'identifier les principaux groupes fonctionnels de l'extrait d'écorces de grenades.

Le spectre ATR/FTIR de l'extrait d'écorces de grenades est représenté sur la figure IV.4.

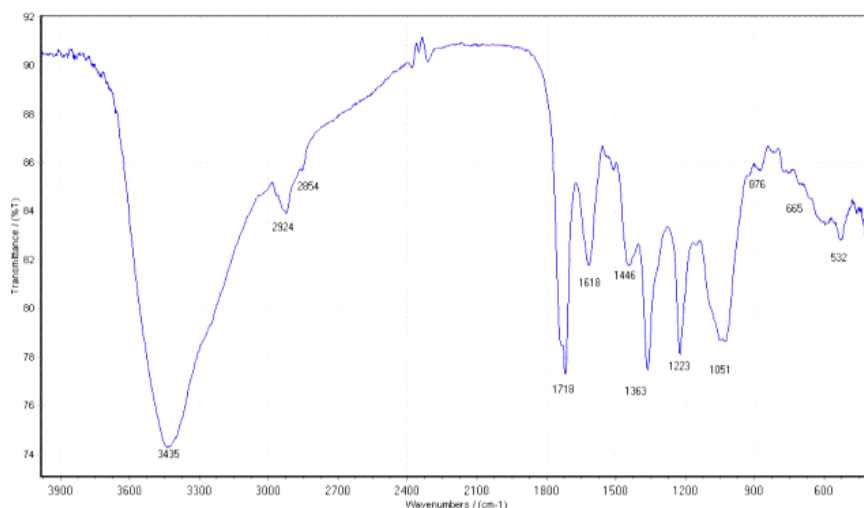


Figure IV. 4. Spectre FTIR/ATR de la poudre d'écorce de la grenade.

En se basant sur les tables de données spectroscopiques [3], nous avons fait les attributions Suivantes:

- Une large bande d'absorption observée sur le spectre autour de 3435 cm^{-1} attribuable à la vibration d'élongation de la liaison O-H lié des groupements hydroxyles;
- Deux bandes de moyennes intensités sont observées à environ de $2924\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations en mode d'élongations symétrique et asymétrique des liaisons C-H aliphatique;
- La bande située à 1718 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation C=O du groupement carbonyle;
- La bande observée à environ de 1363 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison C-H et CH_2 ;
- Le pic à 1223 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation correspond à la liaison C-O;
- Une bande apparaissant autour de 1051 cm^{-1} est une bande d'absorption de vibration de la liaison C-O-C.

Partie II : Etude de la corrosion

IV.5. Techniques de mesures gravimétriques

Le tableau IV.5. regroupe les différentes valeurs de la vitesse de corrosion V_{corr} et l'efficacité inhibitrice EI (%) obtenues par les mesures gravimétriques sur l'alliage X70 en absence et en présence d'EEG, comme inhibiteur de corrosion à différentes fractions dans la solution agressive acide HCl à une concentration de 1 M à une température de 25°C .

Tableau IV. 3. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice par gravimétrie en absence et en présence d'EEG à différentes fractions sur le système à 25°C .

Vi(%)	Vcorr (g.cm ² /h)	EI(%)
blanc	$7,9010^{-5}$	/
12,5	$5,4510^{-5}$	31,03
25	$6,4510^{-5}$	18,39
50	$4,8110^{-5}$	39,08
62,5	710^{-5}	11,49

On note une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre de 39,08% pour une fraction volumique d'EEG de l'ordre de 50%.

A partir de ces résultats, on confirme que l'EEG présente un effet inhibiteur pour l'alliage X70 en milieu aqueux acide. Cette inhibition peut-être expliquée par l'effectue du phénomène d'adsorption des constituants actifs de d'EEG au niveau de la surface en bloquant les sites actifs et donc en formant une couche protectrice contre la corrosion.

IV.5.1 Effet de température sur l'inhibition par EEG par Gravimétrie

Pour voir l'effet de température, par la méthode gravimétrique, sur l'effet inhibiteur d'EEG sur l'alliage X70 en milieu aqueux acide, on effectue les mêmes expériences gravimétriques précédentes mais cette fois-ci à différentes températures allant de 35°C à 55°C comme illustré sur le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différentes fractions en EEG pour une gamme de températures comprise entre 35°C et 55°C.

T=35 C°		
Vi(%)	V _{corr} (g.cm ² /h)	EI(%)
blanc	17,4510 ⁻⁵	/
12,5	5,8110 ⁻⁵	66,66
25	610 ⁻⁵	65,62
50	4,5410 ⁻⁵	73,95
62,5	5,7210 ⁻⁵	67,18
T=45 C°		
Vi(%)	V _{corr} (g.cm ² /h)	EI(%)
blanc	10,3110 ⁻⁴	/
12,5	2,0310 ⁻⁴	80,26
25	5,2310 ⁻⁴	49,25
50	2,5410 ⁻⁴	75,32
62,5	2,8510 ⁻⁴	72,33
T=55 C°		
Vi(%)	V _{corr} (g.cm ² /h)	EI(%)
blanc	610 ⁻⁴	/
12,5	5,09 10 ⁻⁵	91,51
25	6,27 10 ⁻⁵	89,54
50	2,72 10 ⁻⁵	95,45
62.5	510 ⁻⁵	91.66

A partir des résultats de ces tableaux, on note une instabilité de l'effet de l'inhibiteur EEG en passant d'une température à une autre. L'augmentation de la température du milieu corrosif provoque une augmentation de la vitesse de corrosion, par conséquent, un abaissement du pouvoir protecteur, pour chaque fraction considérée en inhibiteur EEG.

IV.6.Comportement électrochimique de la corrosion

Le comportement électrochimique de la corrosion du matériau acier faiblement allié à haute limite élastique (HLE)X70en solution corrosive 1 M HCl, en absence et en présence d'EEG a été analysé à l'aide du potentiel à circuit ouvert (OCP), la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.

IV.6.1 Evolution du potentiel à l'abandon (OCP)

Avant de commencer l'analyse de polarisation potentiodynamiques, il est important d'analyser au préalable le comportement du matériau étudié au contact du milieu agressif pour spécifier les phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution et identifier donc le temps nécessaire à la stabilisation du processus qui accompagne la corrosion.

Selon le sens de variation de l'allure du potentiel libre (à circuit ouvert) en fonction du temps, on peut conclure s'il s'agit de la formation d'une couche d'oxyde.

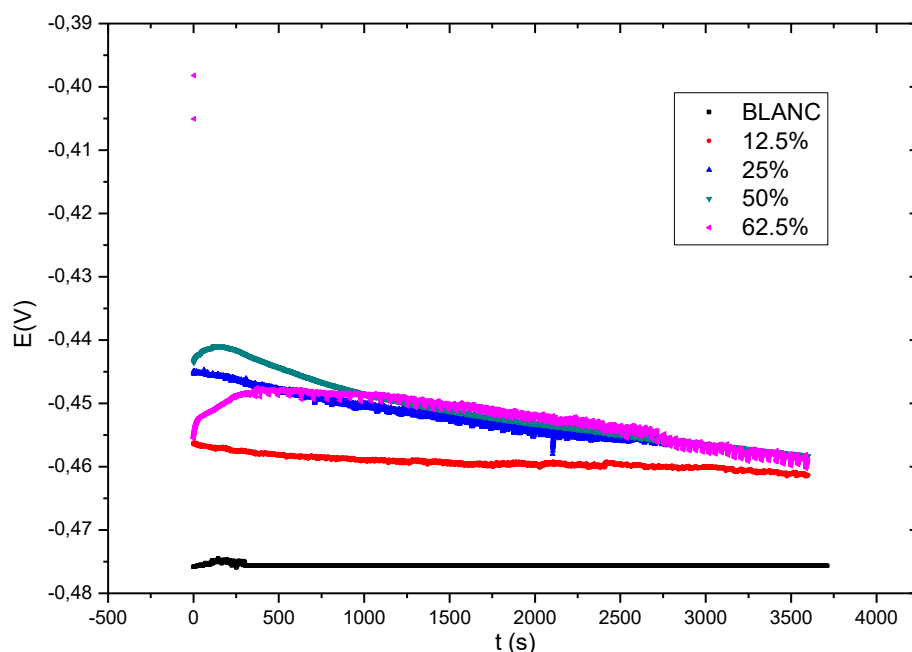


Figure IV. 5 .Evolution du potentiel à circuit ouvert du système électrochimique en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à température 25°C.

A partir des courbes illustrées dans la figure IV.5 et qui présentent l'évolution en fonction du temps, le potentiel libre à circuit ouvert de X70 dans une solution aqueuse

acide 1 M HCl en présence et en absence de l'EEG à différentes fractions et à une température constante de 25°C.

On remarque que ces courbes présentent deux phases différentes: une première phase variable dans les premiers temps d'immersion montrant une instabilité du potentiel E en augmentant progressivement et une deuxième phase stationnaire au bout d'une durée approximative de 500s. Cette évolution montre que les valeurs du potentiel tendent vers des valeurs anodiques. Cela indique le développement d'une couche d'oxyde protectrice au niveau de la surface métallique.

Les valeurs du potentiel anodique de corrosion mesurées dans la phase de stabilisation vont de -0.476mV/ECS à -0.440mV/ECS avec une perturbation très faible.

IV.6.2. Mesures de polarisation potentiodynamique

La réalisation de mesures de polarisation sur les mêmes échantillons précédents contenant X70 immergé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en absence et en présence d'EEG à différentes fractions et à température constante de 25°C, s'effectue une fois le potentiel d'abandon atteint sa valeur à l'état stationnaire et donne par la suite les courbes de polarisation potentiodynamiques électrochimiques $\log i = f(E)$ illustrés dans la figure 4.5 et qui permettent de déterminer les paramètres cinétiques qui accompagnent le processus de corrosion étudié en utilisant l'extrapolation de Tafel.

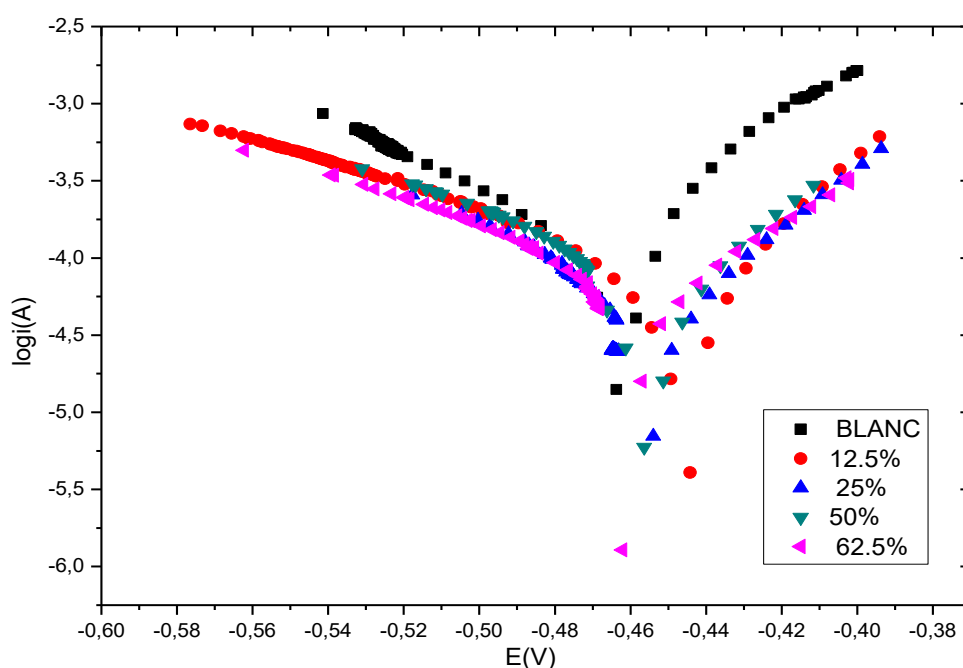


Figure IV. 6. courbes de polarisation du système électrochimique en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à 25°C.

L'étude en mode potentiocinétique permet par un balayage de potentiel (**-1000mV/1000mV**) à vitesse constante de **1mV/s** à distinguer divers domaines électrochimiques pour le matériau étudié.

Ces résultats sont obtenus à partir de la méthode de Tafel en utilisant le logiciel NOVA 2.0 défini précédemment et qui se repose sur l'extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel sur les courbes de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} en permettant par la suite la détermination de la densité de courant de corrosion I_{corr} correspondant, ainsi que les autres paramètres cinétiques liés au processus de corrosion y compris les pentes des droites cathodiques bc , les pentes des droites anodiques ba , la vitesse de corrosion V_{corr} , la résistance de polarisation R_p et enfin l'estimation de l'efficacité inhibitrice $EI\%$ par la méthode des mesures potentiodynamiques.

A partir des résultats obtenus dans le tableau IV.5, on peut constater une diminution de la densité de courant de corrosion I_{corr} et la vitesse de corrosion V_{corr} d'une part et l'augmentation de la résistance de polarisation R_p d'une autre part et par conséquent, l'augmentation de l'efficacité inhibitrice $EI\%$ avec l'augmentation de la fraction avec une efficacité de 91,21% à 62.5% d'EEG en solution acide.

Ces constatations montrent qu'EEG possède un effet inhibiteur sur X70 en milieu acide et justifie son rôle dans la protection de la surface métallique en occupant des sites actifs sur cette surface par les molécules adsorbées de l'extrait.

Cette méthode permet une mesure rapide des vitesses quasi-instantanées de corrosion, et elle est suffisamment sensible et précise pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion.

Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel). Les paramètres cinétiques caractéristiques de la résistance à la corrosion sont présentés dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 5. Paramètres électrochimiques du système en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à 25°C par extrapolation de Tafel.

Vi (%)	Ocp (V)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)	Ba (V)	Bc (V)	R (Ω)	V (mm /ans)	EI (%)
blanc	-0.476	-0.456	9.00 10 ⁻⁵	0.087	0.029	107.2	1.046	/
12.5%	-0.461	-0.439	4.97 10 ⁻⁵	0.097	0.042	258.68	0.578	44,79
25%	-0.456	-0.463	1.88 10 ⁻⁵	0.866	0.047	1037.8	0.219	79,04
50%	-0.458	-0.454	2.96 10 ⁻⁵	0.057	0.043	361.05	0.344	67,08
62.5%	-0.459	-0.456	7.91 10 ⁻⁶	0.027	0.009	394.36	0.092	91,21

Selon la littérature, ces molécules adsorbées présentent l'effet inhibiteur à cause des groupements fonctionnels organiques d'acide, phénolique, hydroxyle, carbonyle et antioxydant observés dans la structure moléculaire d'écorces de grenade.

IV.6.3. Effet de la température sur l'inhibition par EEG par des mesures potentiodynamiques

Pour envisager l'effet de la température sur le processus d'inhibition par EEG contre la corrosion de X70 en milieu acide par la méthode de polarisation électrochimique, on réalise les mêmes expériences sur les échantillons précédents d'alliage de X70 en milieu chlorhydrique 1 M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur EEG à différentes fractions dans une gamme de températures allant de 25°C à 55°C avec un pas de 10°C.

Les courbes de polarisation obtenues pour chaque température sont représentées sur la figure IV.7.

Ces courbes de polarisation montrent que le domaine cathodique ne change pas de comportement. Ce qui indique la stabilité du mécanisme d'activation pure lors de la réduction cathodique des ions H^+ quel que soit la température du milieu, choisie dans la gamme étudiée, ainsi que la stabilité du caractère mixte de l'inhibiteur EEG dans cette gamme de température.

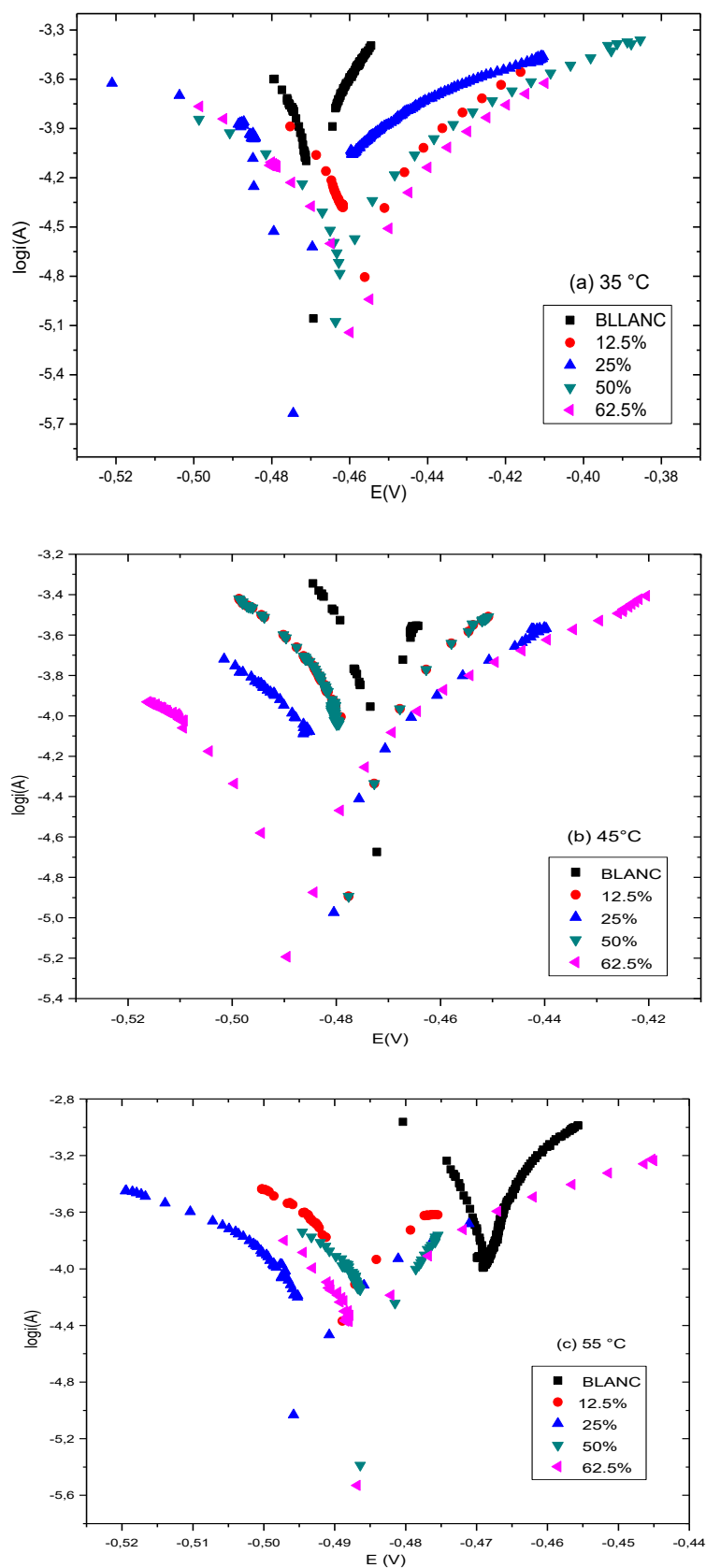


Figure IV. 7. Evolution des courbes de polarisation du système électrochimique en absence et en présence d'EEG à différentes fractions et températures.

Les paramètres électrochimiques accompagnés du processus de corrosion sont obtenus par extrapolation des droites de Tafel et représentés par la suite sur le tableau IV.6.

Tableau IV. 6. Paramètres électrochimiques du système en absence et en présence d'EEG à différentes fractions et à différentes températures (35°C, 45°C, 55°C) par extrapolation de Tafel.

T=35°C								
Vi(%)	Ocp (V)	Ecorr (V)	I _{corr} (A /cm ²)	Ba (V)	Bc (V)	Rp (Ω)	V (mm /ans)	EI %
Blanc	-0.471	-0.471	9.89 10 ⁻⁵	0.321	0.103	344.02	1.149	/
12.5%	-0.458	-0.452	3.65 10 ⁻⁵	0.207	0.027	288.69	0.424	63,08
25%	-0.461	-0.47286	2.31 10 ⁻⁵	0.274	0.044	725.06	0.269	76,59
50%	-0.460	-0.474	7.27 10 ⁻⁶	8.229	0.033	1971.9	0.084	92,64
62.5%	-0.457	-0.460	2.10 10 ⁻⁵	0.048	0.041	462.83	0.244	78,76
T=45°C								
Vi(%)	Ocp (V)	Ecorr (V)	I _{corr} (A /cm ²)	Ba (V)	Bc (V)	Rp (Ω)	V (mm /ans)	EI %
Blanc	-0.474	-0.470	1.433 10 ⁻⁴	0.874	0.091	251.57	1.665	/
12.5%	-0.475	-0.480	4.143 10 ⁻⁵	0.043	0.031	189.22	0.481	71,08
25%	-0.472	-0.488	2.665 10 ⁻⁵	0.104	0.042	487.98	0.309	81,39
50%	-0.475	-0.473	6.428 10 ⁻⁵	1.156	0.025	170.51	0.747	55,13
62.5%	-0.486	-0.483	2.179 10 ⁻⁵	0.043	0.030	353.78	0.253	84,79
T=55°C								
Vi(%)	Ocp (V)	Ecorr (V)	I _{corr} (A /cm ²)	Ba (V)	Bc (V)	R (Ω)	V (mm /ans)	EI %
blanc	-0.479	-0.466	1.769 10 ⁻⁴	2.664	0.072	173.78	2.056	/
12.5%	-0.481	-0.489	1.064 10 ⁻⁴	16.1	0.167	675.9	1.237	39,80
25%	-0.488	-0.499	2.871 10 ⁻⁵	0.031	0.0307	234.9	0.333	83,76
50%	-0.483	-0.487	5.18 10 ⁻⁵	4.678	0.0566	469.19	0.601	70,71
62.5%	-0.485	-0.491	2.254 10 ⁻⁵	7.85 10 ⁻³	0.021	111.2	0.262	87,25

L'analyse d'évolution des paramètres électrochimiques du tableau IV.6 et la comparaison entre ces tracés affirment que pour chaque concentration considérée en inhibiteur, l'augmentation de la température du milieu corrosif provoque une diminution de la vitesse de corrosion, une augmentation de la résistance de polarisation et, par conséquent, une augmentation du pouvoir protecteur.

IV.6.4. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Diagrammes de Nyquist)

La perturbation du système électrochimique au voisinage du potentiel de corrosion à basse et à haute fréquence, nous a permis d'obtenir le tracé des différents diagrammes d'impédance (Diagramme de Nyquist) en absence et en présence de l'inhibiteur EEG à une température fixe de 25°C sur la figure IV.8.

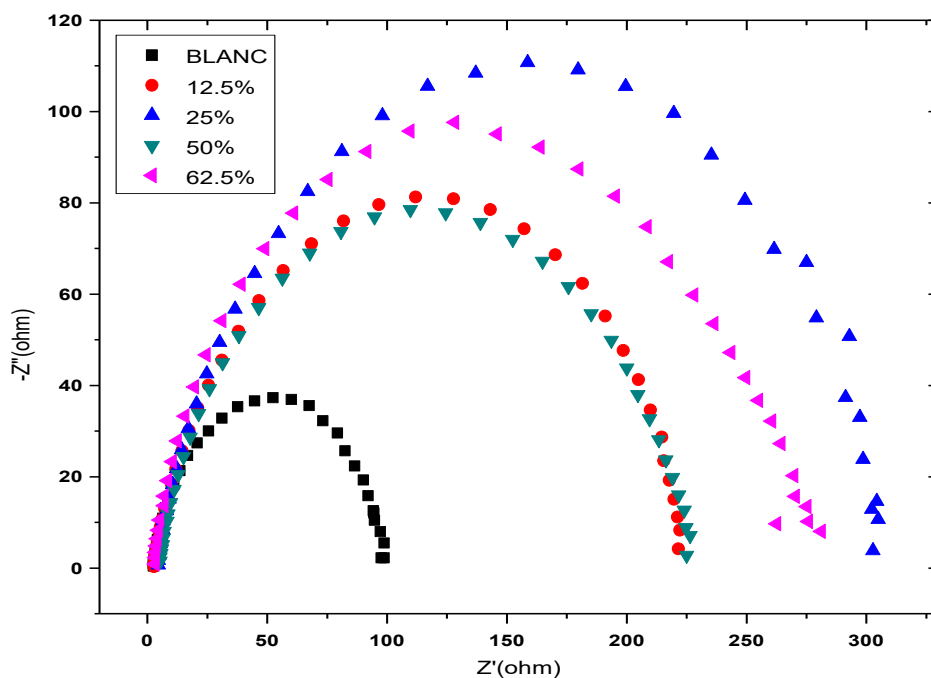


Figure IV. 8. Diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique en absence et en présence d'EEG, à différentes fractions d'EEG à 25°C.

A partir de ces diagrammes, on marque la présence d'une seule boucle capacitive indiquant le déroulement d'un transfert de charge sans diffusion.

En calculant les différentes valeurs de la résistance au transfert de charge R_t à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, tel que suggéré par Haruyama et Tsuru[3] ainsi que l'efficacité inhibitrice par la méthode SIE, on arrive à regrouper les valeurs obtenues dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7. Evolution de la résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice en absence et en présence d'EEG dans le système à 25°C, par la méthode SIE.

Vi(%)	Rt(Ω)	Ei%
blanc	96,2	/
12,5	223	56,86
25	302	68,14
50	203	52,61
62,5	274	64,89

Une nette amélioration de la résistance de transfert de charge R_t est constaté pour la concentration de l'inhibiteur 25% à 302 (Ω) par rapport à l'échantillon a blanc.

Par la suite si on augmente la concentration de l'inhibiteur de 50% à 62.5%, une légère baisse de résistance de transfert de charge R_t est constaté mais toujours élevé par rapport au l'échantillon blanc.

L'alliage X70 présente une résistance de transfert de charge qui va en augmentant avec diminution de la concentration en inhibiteur EEG et par conséquent, une augmentation de l'effet protecteur d'inhibiteur jusqu'à 68,14 % à 25% en inhibiteur EEG dans la solution acide.

Ce résultat indique que l'extrait d'écorce de grenade contribue dans la protection de l'alliage X70 en donnant un comportement ohmique au métal étudié. Cela peut être expliqué par l'adsorption des molécules d'écorce de grenade au niveau de la surface du métal.

IV.6.5 Etude d'influence de la température sur l'inhibition par EEG par la méthode SIE

Pour envisager l'effet de la température sur l'inhibition par EEG dans le système électrochimique étudié par la méthode SIE, on procède les essais électrochimiques correspondants aux mêmes conditions opératoires disposées dans la méthode de polarisation réalisée en IV.6.2.

Les diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique (alliage X70 / solution corrosive 1 M HCl) en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions sont obtenues pour chaque température sur la figure IV.9.

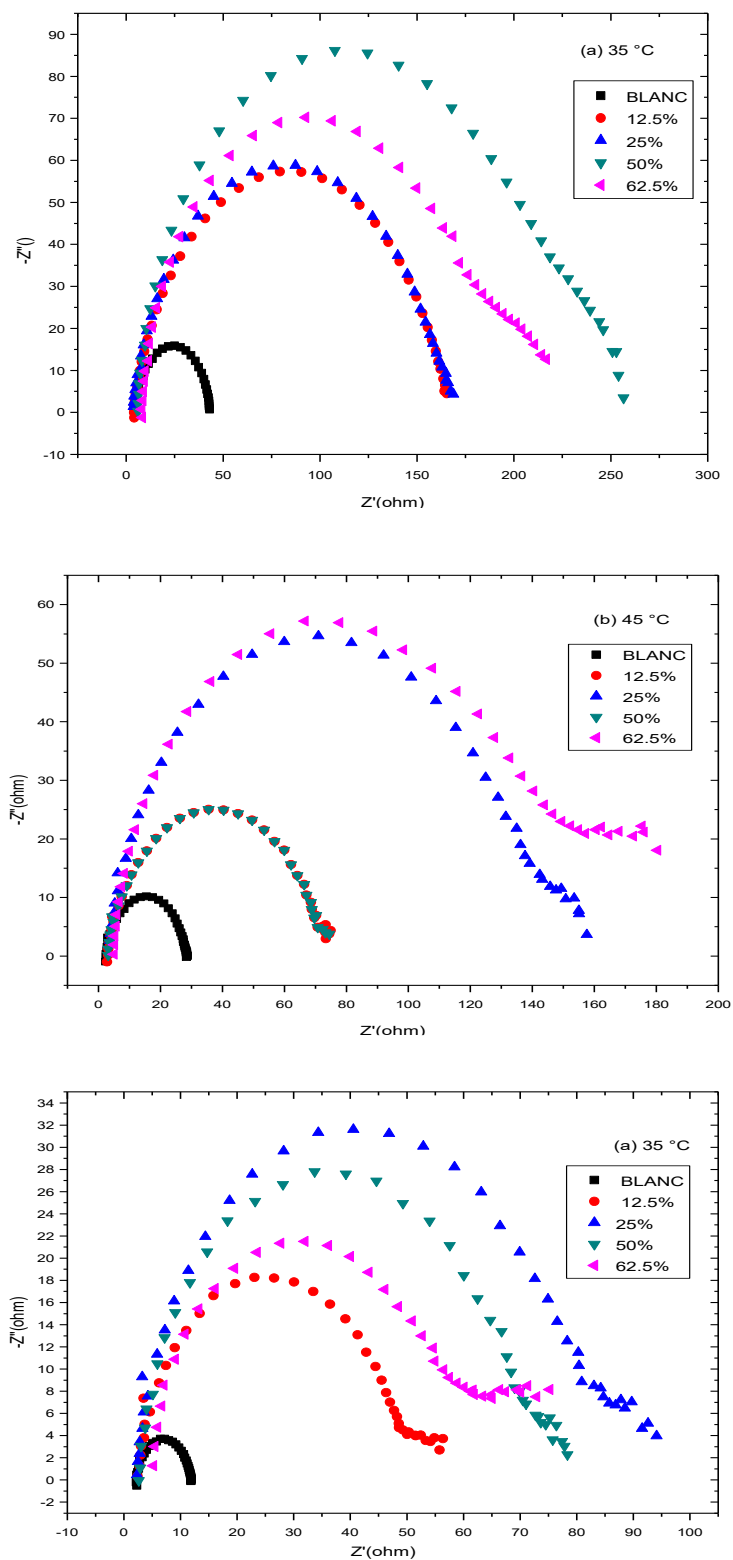


Figure IV. 9. Diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et à différentes températures comprises entre 35°C et 55°C.

Pour chaque température, les diagrammes de Nyquist montrent que le caractère ohmique du système électrochimique en présence de l'inhibiteur reste inchangé à cause de la présence d'une seule boucle capacitive indiquant le déroulement d'un transfert de charge sans diffusion.

Les valeurs identifiées de la résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice accompagnant le comportement du système électrochimique étudié par la méthode SIE sur la gamme de températures proposée sont regroupées sur le tableau IV.8.

Les résultats regroupés dans le tableau IV. 8. Ont été obtenues à partir du schéma équivalent adopté pour toute nous calcule est représenté par la figure IV. 10

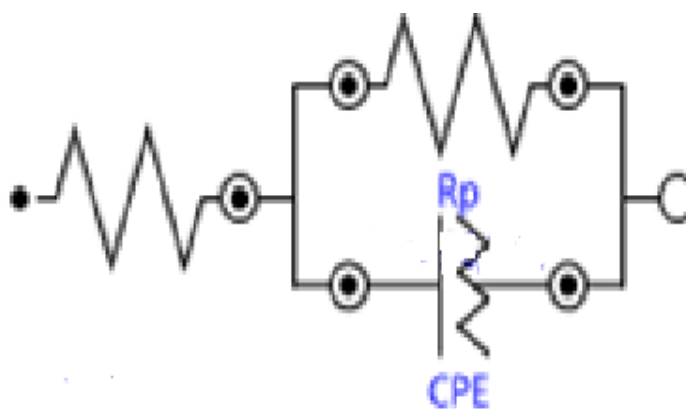


Figure IV. 10. Schéma équivalent

Tableau IV. 8 .Evolution de la résistance de transfert de charge R_t et l'efficacité inhibitrice du système en absence et en présence de l'EEG à différentes fractions et températures (35°C,45°C,55°C) par la méthode SIE.

T=35 °C		
Vi(%)	Rt(35°C)	Ei%
blanc	40,8	/
12,5	169	75,85
25	165	75,27
50	249	83,61
62,5	210	80,57
T=45 °C		
Vi(%)	Rt(45°C)	Ei%
blanc	26,1	/
12,5	77,4	66,27
25	139	81,22
50	78,2	66,62
62,5	162	83,88
T=55°C		
Vi(%)	Rt(55°C)	Ei%
blanc	26,5	/
12,5	55,7	52,42
25	35,2	24,71
50	75,3	64,80
62,5	60,5	56,19

L'analyse des résultats à partir des diagrammes de la figure IV.10 et du tableau IV.8, montre que la température a un effet remarquable sur la résistance de transfert de charge.

En effet, l'augmentation de la température du milieu corrosif provoque une diminution de la résistance de transfert de charge du système pour chaque concentration considérée en inhibiteur, et par conséquent, le pouvoir protecteur de l'inhibiteur EEG s'affaiblit.

Références Bibliographiques

- [1] M-l de bonfils , Endommagement en corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024: mécanismes et cinétiques de propagation , Thèse Doctorat Science et Génie des Matériaux , Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, **2017**.
- [2] M. Breda, M/ Pellizzari, M.Frigo “ Σ -Phase In Lean Duplex Stainless Steel Sheets” Acta Metall. Sin., 28(3) 331-337, **2015**.
- [3] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, fifth edition, John Wiley & sons, **1991**.
- [4] F.P.Ford, G.T. Burstein, Hoar, T.P. Electrochem, J. Soc. 127, 1325, **1980**.
- [5] H.H. Ulich, R.W. Revie « Corrosion and Corrosion Control » 3thed, New York: John Wiley& Sons Ltd. **1985**.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons étudié un des moyens de protection de la corrosion d'une structure métallique (alliage X70) en milieu aqueux d'acide fort (chlorhydrique) par emploi d'un déchet agro-alimentaire extrait d'écorce de grenade comme inhibiteur.

Cette étude a pour but d'apporter une alternative écologique et économique pour lutter contre la corrosion que subit l'alliage X70 en solution molaire d'acide chlorhydrique par l'utilisation d'un inhibiteur vert biodégradable, disponible et peu coûteux.

Ce travail a également montré que la vitesse de corrosion d'alliage X70 en milieu acide 1 M HCl diminue après l'ajout de l'extrait de grenade.

Ce travail a montré que l'extrait d'écorces de grenade dispose un comportement inhibiteur efficace vis-à-vis la corrosion de X70 en milieu acide.

En outre, pour une concentration de 62,5 g/L en extrait d'écorces de grenade, l'efficacité obtenue est de 91,21% à 25°C. Cette bonne efficacité de cet extrait est attribuée à la présence des groupements chimiques fonctionnels organiques ayant des propriétés inhibitrices.

Les résultats d'étude électrochimique par la méthode de polarisation potentiodynamique ont montré que le mode d'action de l'inhibiteur EEG vis-à-vis cette corrosion est celui d'activation pure. Ce mode classe cet extrait vert comme inhibiteur à caractère mixte. Le processus de cette inhibition est lié au phénomène d'adsorption des molécules organiques sur la surface du métal. Les molécules inhibitrices s'adsorbent sur les sites anodiques et cathodiques de la surface métallique, empêchant ainsi les agents corrosifs d'accéder au métal. Les résultats d'étude électrochimique par la méthode de spectroscopie d'impédance ont montré que la corrosion de l'alliage X70 en milieu acide est contrôlée par un transfert de charge sans diffusion.

Ces études électrochimiques ont montré également que le mode d'action des espèces inhibitrices dépend de leur concentration en solution. Il s'agit d'un pouvoir protecteur élevé pour un milieu corrosif riche en EEG.

L'étude d'influence de la température sur le processus d'inhibition par EEG, a montré que l'efficacité inhibitrice décroît légèrement avec l'élévation de la température du milieu corrosif. Ce qui indique une quasi-stabilité de l'effet inhibiteur de cet extrait à différentes températures.

Enfin, nous pouvons conclure que notre étude a montré que l'utilisation de l'extrait d'écorces de grenade comme inhibiteur vert peut être une bonne alternative pour la protection des matériaux à base d'alliage X70 en milieu acide, en respectant les normes de l'environnement et de sécurité.

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre ce travail en effectuant l'étude d'inhibition par cet extrait vert mais en mettant en considération d'autres paramètres comme la nature des éléments chimiques alliés avec le X70, le pH de la solution acide, le temps d'immersion du matériau. Cette recherche doit être aussi appuyée par une étude technico-économique qui déterminera la rentabilité du procédé.

Résumé : Protection des aciers faiblement alliés X70 vis-à-vis la corrosion en solution aqueuse d'acide chlorhydrique par l'emploi d'un inhibiteur vert. Cette étude a pour but la valorisation d'un déchet agroalimentaire (écorces de grenades) par son utilisation en tant qu'un inhibiteur vert pour protéger l'alliage X70 de la corrosion en solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Les essais électrochimiques réalisés par les méthodes de polarisation, de spectroscopie d'impédance ainsi que les essais gravimétriques, ont permis de suivre le comportement du métal dans le milieu corrosif par détermination de sa vitesse de corrosion, sa résistance au transfert de charge et son courant de corrosion et étudier par la suite l'efficacité inhibitrice de cet extrait sous l'influence de sa concentration et la température du milieu. Ces approches ont montré que cet extrait se comporte comme inhibiteur mixte, efficace et quasi-stable à différentes températures. Cette inhibition a été expliquée par l'adsorption des molécules organiques de l'extrait à la surface.

Mots clés : corrosion, alliage X70, acide chlorhydrique, inhibiteur vert.

Abstract: Protection of low alloy steels X70 against corrosion in aqueous solution of hydrochloric acid by the use of a green inhibitor. The purpose of this study is to valorize an agro-food waste (pomegranate bark) by its use as a green inhibitor to protect the X70 alloy from corrosion in aqueous solution of hydrochloric acid. The electrochemical tests carried out by the polarization, impedance spectroscopy and gravimetric tests methods made it possible to follow the behavior of the metal in the corrosive medium by determining its corrosion rate, its resistance to charge transfer and its corrosion current and subsequently study, the inhibitory efficacy of this extract under the influence of its concentration and the temperature of the medium. These approaches have shown that this extract behaves as a mixed inhibitor, effective and almost stable at different temperatures. This inhibition was explained by the adsorption of the organic molecules of the extract on the surface of the metal.

Key words: corrosion, X70 alloy, hydrochloric acid, green inhibitor, temperature effect

ملخص:

حماية الفولاذ منخفض السبائك X70 ضد التآكل في محلول حمض الهيدروكلوريك المائي باستخدام مثبط أخضر. الغرض من هذه الدراسة هو استعادة مخلفات الطعام (قشر الرمان) عن طريق استخدامه كمثبط أخضر لحماية سبيكة X70 من التآكل في محلول حمض الهيدروكلوريك المائي. إن الاختبارات الكهروكيميائية التي تم إجراؤها بواسطة طرق الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة وكذلك اختبارات الجاذبية ، جعلت من الممكن متابعة سلوك المعدن في البيئة المسببة للتآكل من خلال تحديد معدل تآكله ومقاومته لانتقال الشحنة وتياره. ثم دراسة الفعالية المثبطة لهذا المستخلص تحت تأثير تركيزه ودرجة حرارة الوسط. أظهرت هذه الأساليب أن هذا المستخلص يتصرف كمثبط مختلط وفعال وشبه مستقر في درجات حرارة مختلفة. تم تفسير هذا التنشيط من خلال امتصاص الجزيئات العضوية من المستخلص إلى السطح.

الكلمات المفتاحية : التآكل، سبيكة X70 ، حمض الهيدروكلوريك، المانع الأخضر.