

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'Ingénierat

Département : Génie des Procédés

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème

Prédiction des propriétés inhibitrices de l'Eugénol vis-à-vis de la corrosion en milieu acide agressif d'un acier au carbone: compréhension des mécanismes et évaluation des performances

Présenté par : *Toubal Amdjed*

Directeur de mémoire : Dr. ABIDI Abdenabi MCA Université badji mokhtar de Annaba

Jury de Soutenance

FERTIKH Nadia	Professeur	Université	Président
ABIDI Abdenabi	MCA	Université	Encadrant
ZABAT Nacera	MCA	Université	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'Ingénierat

Département : Génie des Procédés

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème

Prédiction des propriétés inhibitrices de l'Eugénol vis-à-vis de la corrosion en milieu acide agressif d'un acier au carbone: compréhension des mécanismes et évaluation des performances

Présenté par : *Toubal Amdjed*

Directeur de mémoire : Dr. ABIDI Abdenabi MCA Université badji mokhtar de Annaba

Jury de Soutenance

FERTIKH Nadia	Professeur	Université	Président
ABIDI Abdenabi	MCA	Université	Encadrant
ZABAT Nacera	MCA	Université	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

AVANT TOUT, LE GRAND MERCI REVIENT À MON **DIEU** QUI LUI SEUL ME GUIDE DANS LE BON SENS DURANT MA VIE ET QUI M'AIDE À RÉALISER CE MODESTE TRAVAIL.

AU TERME DE CE TRAVAIL, JE TIENS À REMERCIER MON ENCADREUR DR. **ABDENABI ABIDI** MCA À L'UNIVERSITÉ DE BADJI MOKHTAR ANNABA DE M'AVOIR CONFIE CE THÈME ET POUR SON AIDE, SA PATIENCE, SON ENCOURAGEMENT ET SES CONSEILS JUDICIEUX DEPUIS LE DÉBUT DE LA RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

JE TIENS À REMERCIER MON CO-ENCADREUR MONSIEUR DR. **ALI KISSOUM** D'AVOIR ACCEPTÉ DE PRENDRE AUSSI EN CHARGE L'ENCADREMENT DE MA RECHERCHE, POUR SON IMPLICATION EXCEPTIONNELLE DANS CE TRAVAIL, SA DISPONIBILITÉ, SES CONNAISSANCES ET SES DISCUSSIONS CONSTRUCTIVES DANS LE DOMAINE DE LA CORROSION.

JE REMERCIE LES MEMBRES DU JURY D'AVOIR ACCEPTER DE JUGER CE TRAVAIL.

MADAME : **NADIA FERTIKH (PRÉSIDENT)**

MADAME : **NACERA ZABAT (EXAMINATEUR)**

MES REMERCIEMENTS S'ADRESSENT AUSSI À TOUTE PERSONNE QUI À UN MOMENT OU UN AUTRE M'A AIDÉ À RÉALISER CE TRAVAIL.

Résumé

Le but du travail programmé était l'étude de l'effet d'inhibition d'huile essentielle du clou de girofle contre la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu acide HCl (0.1 N) et acide H₂SO₄ (0.1 N). Suite à la pandémie du COVID19, cette expérience n'a pas pu être effectuée à l'URASM Sider.

Des résultats intéressants ont été obtenus avec des huiles essentielles dans le domaine de protection des matériaux et d'autre part, ces inhibiteurs ont été reconnus comme des substances non toxiques et qui ne présentent pas de risque de pollution de l'environnement à comparer avec les inhibiteurs organiques. Dans un travail antérieur, S. Tazi et al. ont étudié l'effet de l'huile essentielle du clou de girofle sur la corrosion du laiton (70% Cu / 30% Zn) dans un milieu NaCl 3%. Les résultats obtenus ont montré une très bonne amélioration de la résistance de l'alliage vis à vis de la corrosion saline. Dans l'objectif de déterminer le composant le plus actif des constituants de cette huile et qui contribue le plus à l'inhibition de la corrosion de cet alliage, ils ont utilisé l'Eugénol, un extrait à partir de l'huile essentielle du clou de girofle. Ainsi, cette équipe a étudié l'effet de certains paramètres (la concentration, la température et le temps d'immersion) sur le pouvoir inhibiteur de l'Eugénol. Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. Les résultats obtenus montrent que, l'addition d'Eugénol au milieu corrosif ralentit considérablement le processus de corrosion et que l'efficacité inhibitrice ne fait qu'augmenter avec la concentration.

Mots clés : Corrosion, XC48, HCl, H₂SO₄, Laiton (Cu-Zn), inhibiteur, Eugénol, NaCl 3%.

Abstract

The aim of the scheduled work was to study the inhibitory effect of clove essential oil against corrosion of XC48 steel in acidic HCl (0.1 N) and acidic H₂SO₄ (0.1 N) medium. Following the COVID19 pandemic, this experiment could not be performed at URASM Sider.

Interesting results have been obtained with essential oils in the field of material protection and on the other hand, these inhibitors have been recognized as non-toxic substances and which do not present a risk of environmental pollution to be compared with organic inhibitors. In previous work, S. Tazi et al. studied the effect of clove essential oil on the corrosion of brass (70% Cu / 30% Zn) in 3% NaCl medium. The results obtained showed a very good improvement in the resistance of the alloy to salt corrosion. In order to determine the most active component of the constituents of this oil and which contributes the most to the corrosion inhibition of this alloy, they used Eugenol, an extract from the essential oil of the nail of cloves. Thus, this team studied the effect of certain parameters (concentration, temperature and immersion time) on the inhibitory power of Eugenol. This study was performed using stationary and transient electrochemical methods. The results obtained show that the addition of Eugenol to the corrosive medium considerably slows down the corrosion process and that the inhibitory efficiency only increases with concentration.

Keywords : Corrosion, XC48, HCl, H₂SO₄, Brass (Cu-Zn), Inhibition, Eugenol,

NaCl 3%.

ملخص

كان الهدف من العمل المقرر دراسة التأثير المثبط للزيت العطري للقرنفل على تآكل الفولاذ XC48 في وسط حمض الهيدروكلوريك (0.1 N) و حمض الكبريتيك (0.1 N). لكن بسبب وباء COVID19 ، لم نتمكن من إجراء التجارب في URASM Sider.

تم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام مع الزيوت الأساسية في مجال حماية المواد ومن ناحية أخرى، تم التعرف على هذه المثبطات كمواد غير سامة والتي لا تشكل خطر تلوث بيئي يمكن مقارنتها مع مثبطات عضوية. في عمل مماثل ل S. Tazi وآخرون. درسوا تأثير زيت القرنفل العطري على تآكل النحاس الأصفر (70% نحاس / 30% زنك) في وسط كلوريد الصوديوم 3%. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها تحسناً جيداً في مقاومة السبيكة للتآكل الملح. من أجل تحديد المكون الأكثر نشاطاً لمكونات هذا الزيت والذي يساهم بشكل أكبر في منع تآكل هذه السبيكة ، استخدموا الأوجينول (Eugénol) ، وهو مستخلص من الزيت العطري للقرنفل. وكذلك ، درس هذا الفريق تأثير عوامل معينة (التركيز ودرجة الحرارة ووقت الغمر) على القوة المثبطة للأوجينول (Eugénol) . أجريت هذه الدراسة باستخدام طرق كهروكيميائية ثابتة وعابرة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن إضافة الأوجينول (Eugénol) إلى الوسط المسبب للتآكل يبطئ بشكل كبير عملية التآكل وأن الكفاءة المثبطة تزداد فقط مع التركيز.

الكلمات المفتاحية : تآكل، XC48 ، حمض الهيدروكلوريك، حمض الكبريتيك ، النحاس الأصفر ، مثبط ، الأوجينول ، كلوريد الصوديوم 3%.

Liste des figures

Figure I.1 -La corrosion uniforme.....	4
Figure I.2 -Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	4
Figure I.3 -La corrosion galvanique.....	6
Figure I.4 -Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope.....	6
Figure I.5 -Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.....	7
Figure I.6 -Corrosion caverneuse.....	7
Figure I.7 -Piqûration d'une barre d'acier.....	8
Figure II.1 -Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.....	14
Figure II.2 -Diagramme de Pourbaix du fer (à 25°C).....	17
Figure II.3 -Principe de la protection cathodique à courant imposé.....	18
Figure II.4 -Anodes sacrificielles	19
Figure II.5 -Pose d'une anode prébackfillée.....	19
Figure II.6 -Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles	19
Figure II.7 -Répartition des anodes sacrificielles le long d'une conduite.....	19
Figure II.8 -Trace de polarisation potentiostatique montrant le comportement d'un métal dans une solution avec un inhibiteur anodique (a) et sans inhibiteur (b) pour la même solution.....	22
Figure II.9 -Blocage des sites anodiques.....	22
Figure II.10 -Trace de polarisation potentiostatique montrant le comportement d'un métal dans une solution avec un inhibiteur cathodique (a) et sans inhibiteur (b) pour la même solution.....	23
Figure II.11 -Blocage des sites cathodiques.....	23
Figure II.12 -Trace de polarisation potentiostatique montrant le comportement d'un métal dans une solution avec un inhibiteur mixte (a) et sans inhibiteur (b) pour la même solution.....	24
Figure II.13 -Formation des couches barrières en milieu acide.....	25

Figure III.1 -Acier au carbone XC48.....	29
Figure III.2 -Arbre et les feuilles de giroflier.....	30
Figure III.3 -Quelques composés de l'huile essentielle de clou de girofle.....	31
Figure III.4 -Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.....	33
Figure III.5 -Diagramme de Nyquist (spectre d'impédance électrochimique).....	34
Figure III.6 -Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.....	35
Figure III.7 - Montage de la cellule électrochimique.....	37
Figure III.8 -Système de mesure à 03 électrodes.....	37
Figure IV.1 -Courbes de polarisation de laiton dans NaCl 3% à différentes concentrations d'eugénol.....	40
Figure IV.2 -Diagrammes de Nyquist obtenus pour le laiton dans NaCl 3% à différentes concentrations en eugénol.....	42
Figure IV.3 -Courbes de polarisation de laiton dans NaCl 3% en absence et en présence de 2g/l d'eugénol à différents temps d'immersion.....	44
Figure IV.4 -Diagramme de Nyquist obtenus à différents temps d'immersion du laiton dans NaCl 3% en présence de 2 g/l d'eugénol.....	45
Figure IV.5 -Courbes de polarisation de laiton dans NaCl 3% en absence et en présence de 2g/l d'eugénol à différentes températures.....	47
Figure IV.6 -Diagrammes de Nyquist obtenus pour le laiton dans NaCl 3% avec 2 g/L d'eugénol à différentes températures.....	48

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion.....	10
Tableau 2 : Études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les huiles essentielles dans le milieu HCl.....	27
Tableau 3 : Composition chimique de l'acier utilisé en %.....	28
Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques moyennes de l'acier utilisé.....	28
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de clou de girofle...31	
Tableau 6 : Paramètres électrochimiques de laiton à différentes concentrations d'eugénol dans NaCl 3% et l'efficacité correspondante d'inhibition.....	41
Tableau 7 : Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de laiton dans NaCl 3% sans et avec addition de différentes concentrations en eugénol.....	43
Tableau 8 : Paramètres électrochimiques de laiton dans NaCl 3% 2g/l d'eugénol en fonction du temps d'immersion.....	44
Tableau 9 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de laiton dans NaCl 3% 2g/l d'eugénol en fonction du temps d'immersion.....	46
Tableau 10 : Paramètres électrochimiques de laiton à différentes Température en présence et en absence d'eugénol dans NaCl 3%.....	47
Tableau 11 : Paramètres électrochimiques obtenus pour le laiton dans NaCl 3% avec et sans addition de 2 g/l d'eugénol à différentes températures.....	48

Liste des sigles et abréviations

A	Allongement à la rupture
Ag	Argent
Ar	Argon
Au	OR
Cd	Cadmium
CE	Contre-électrode
CH₄	Méthane
Cm	Centimètre
CO₂	Dioxyde de carbone
Cr	Chrome
CSC	Corrosion sous contrainte
Cu	Cuivre
CVD	Chemical Vapour Deposit
C_{dl}	Capacité de la double couche
d	Densité
dec	Decade
E	Différence de potentiel
E_{corr}	Potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon
ECS	Electrode au Calomel Saturé
ER	Electrode de Référence

ESS	Electrode Au Sulfate Saturé
ET	Electrode de Travail
E(%)	L'efficacité d'inhibition
Fe	Fer
f_{max}	Fréquence maximale (Hz)
H	Hydrogène
HCl	Acide Chlorhydrique
H₂O	Eau
H₂S	Sulfure d'hydrogène
H₂SO₄	Acide sulfurique
I_{corr}	Courant de corrosion
K	Kelvin température
KCl	Chlorure de potassium
KΩ	Kilo ohm
M	Concentration Molaire
Mn	Manganèse
mV	Millivolt
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NaCl	Chlorure de sodium
Ni	Nickel
O₂	Oxygène
P	Phosphore

Pb	Plomb
pH	Potentiel Hydrogène
ppm	Partie par million
Pt	Platine
PTFE	Poly tétra fluoro éthylène
PVC	Chlorure de polyvinyle
PVD	Physical Vapour Deposit
Re	Limite élastique
Rm	Résistance à la traction
Rp	Résistance de polarisation
R_t	Résistance de transfert
S	Soufre
Si	Silicium
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
Sn	Étain
TiC	Carbure de titane
TiCl₄	Tétrachlorure de titane
URASM	Unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie
V	Volt
Zn	Zinc
μF	Nanofarad

Sommaire

Remerciement.....	i
Résumé.....	ii
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vii
Liste des sigles et abréviations.....	viii
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I. 1. Introduction.....	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Différentes formes de corrosion.....	3
I.3.1. Corrosion uniforme.....	4
I.3.2. Corrosion localisée.....	5
I.3.2.1. Corrosion galvanique.....	5
I.3.2.2. Corrosion sous contrainte.....	6
I.3.2.3. Corrosion intergranulaire.....	7
I.3.2.4. Corrosion caverneuse.....	7
I.3.2.5. Corrosion par piqûre.....	8
I.4. Différents types de corrosion.....	9
I.4.1. Corrosion chimique (sèche).....	9
I.4.2. Corrosion électrochimique (humide).....	9
I.4.3. Corrosion bactérienne (biochimique).....	10
I.5. Facteurs de la corrosion.....	10
I.5.1. Effet de la température.....	11
I.5.2. Effet de l'acidité.....	11
I.5.3. Régime hydrodynamique.....	11
I.5.4. Salinité.....	11
I. 6. Conclusion	11

Chapitre II : Protection et lutte contre la corrosion

II.1. Introduction.....	12
II.2 Protection par revêtement métallique.....	12
II.2.1. Revêtements anodiques.....	12
II.2.2. Revêtements cathodiques.....	13

II.2.3. Techniques de revêtement métallique.....	13
II.2.3.1. Dépôts électrolytiques.....	13
II.2.3.2. Dépôts chimiques (ou autocatalytiques).....	14
II.2.3.3. Dépôts en phase vapeur.....	14
II.2.3.4. Dépôts par immersion.....	15
II.2.3.5. Dépôts par projection à chaud (shoopage).....	15
II.3. Protection par revêtement organique.....	15
II.3.1. Peintures et vernis.....	16
II.3.2. Bitumes.....	16
II.3.3. Revêtements polymériques.....	16
II.4. Rôle d'un revêtement anti corrosion.....	16
II.5. Protection cathodique.....	17
II.5.1. Principe de la protection cathodique.....	17
II.5.2. Protection cathodique par courant imposé.....	18
II.5.3. Protection cathodique par anode galvanique (sacrificielle).....	18
II.6. Inhibiteurs de corrosion.....	20
II.6.1. Définition d'inhibiteur.....	20
II.6.2. Propriétés des inhibiteurs.....	20
II.6.3. Utilisation.....	20
II.6.4. Classification des inhibiteurs.....	21
II.7. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	21
II.7.1. Inhibiteurs anodiques.....	21
II.7.2. Inhibiteurs cathodiques.....	22
II.7.3. Inhibiteurs mixtes.....	24
II.8. Biocides (huiles et extraits de plantes).....	25
II.8.1. Inhibiteurs à base des huiles.....	26
II. 8. Conclusion.....	27
Chapitre III: Conditions et méthodes expérimentales	
III.1. Introduction.....	28
III.2. Composition chimique de l'acier à étudier.....	28
III.2.1. Acier de base (substrat).....	28
III.2.2. Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé).....	28
III.3. Caractéristiques de l'huile utilisée comme biocide.....	29
III.3.1. Présentation de la plante (Données botaniques).....	29

III.3.2. Description de la plante.....	29
III.3.3. Composition chimique.....	30
III.3.4. Caractéristiques physico-chimiques.....	31
III.4. Essais électrochimiques utilisés dans l'étude.....	31
III.4.1. Méthodes stationnaires courbes de polarisation.....	32
III.4.2. Méthodes transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique).33	
III.4.2.1. Avantages et Inconvénients de la SIE.....	34
III.5. Equipement utilisé	35
III.5.1. Montage électrochimique.....	35
III.5.2. Cellule électrochimique.....	36
III.5.3. Electrode de référence (ER).....	36
III.5.3.1. Choix de l'électrode de référence.....	36
III.5.4. Contre électrode (CE).....	36
III.5.5. Electrode de travail (ET).....	37
III.6. Conditions expérimentales.....	37
III.6. Mesure des potentiels d'électrode.....	38
III. 7. Conclusion.....	38
Chapitre IV : Comportement vis à vis de la corrosion du laiton en présence d'inhibiteur	
IV.1. Introduction	39
IV.2. Effet de concentration	39
IV.2.1. Courbes de polarisation.....	39
IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)	41
IV.3. Effet de temps d'immersion.....	43
IV.3.1. Courbes de polarisation	43
IV.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)	45
IV.4. Effet de la température.....	46
IV.4.1. Étude de polarisation.....	46
IV.4.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	48
IV.5. Conclusion.....	49
Conclusion générale.....	50
Références bibliographiques.....	51

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [1].

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Des efforts considérables sont déployés pour trouver les composés appropriés à employer comme inhibiteurs de corrosion dans divers milieux corrosifs afin d'arrêter ou de retarder au maximum l'attaque d'un métal.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les composés organiques azotés et ont démontré que ces inhibiteurs ont une bonne efficacité inhibitrice sur les différents matériaux et dans différents milieux corrosifs [2-3]. Cependant, ces composés présentent des effets toxiques sur l'organisme et empoisonnent l'environnement [4].

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxique comme inhibiteurs de corrosion [5, 6].

En plus des activités biologiques des plantes, au cours des dernières années, l'attention des chercheurs s'est focalisée sur les propriétés anti corrosives des produits naturels d'origine végétale. En effet, étant donné l'utilisation de plus en plus croissante des métaux et alliages dans la vie moderne, la corrosion constitue un problème énorme dont les conséquences sont néfastes et inestimables. Les produits naturels tels que les composés extraits de plantes semblent être une alternative écologique idéale pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion.

Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles [7].

Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs verts de corrosion [8,9]. Ils sont utilisés pour la protection des métaux dans l'environnement, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [10].

L'inhibiteur qui devrait être testé dans notre étude, est à base des huiles essentielles des clous de giroflier.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique HCl 0.1N ainsi que l'action de H₂SO₄ 0.1N sur l'acier XC48 sans et avec ajout d'inhibiteur de corrosion à différentes concentrations.

Nous avons structuré la présentation de ce travail en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur la corrosion (différentes formes et types de corrosion).
- Le deuxième chapitre parle sur la protection et la lutte contre la corrosion.
- Le troisième chapitre donne la composition chimique de l'acier à étudier, les caractéristiques de l'huile utilisée comme biocide, les essais électrochimiques et les équipements utilisés.
- Le quatrième chapitre traite le comportement vis à vis de la corrosion du laiton en présence d'inhibiteur.

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I. 1. Introduction

Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers au carbone constituent des matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques.

Dans ce chapitre on présente quelques notions principales sur la corrosion, ses types, ses formes et les facteurs qui influencent ce problème.

I. 2. Définition

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible. Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques, atmosphériques ou biologiques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [1].

Bien qu'il existe différentes définitions de la corrosion, la définition utilisée par NACE (National Association of Corrosion Engineers), principal organisme de soutien dans le secteur de la corrosion, est la suivante : «La détérioration d'un matériau, généralement un métal, résultant d'une réaction avec son environnement».

I. 3. Différentes formes de la corrosion

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

I. 3. 1. La corrosion uniforme

C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu.

Elle peut se produire sur une surface "nue" et l'on parle alors de surface active ou de métal actif. La dégradation peut alors être rapide.

Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif).

La vitesse de dégradation du matériau est alors faible voire négligeable mais non nulle [2].

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques.

Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

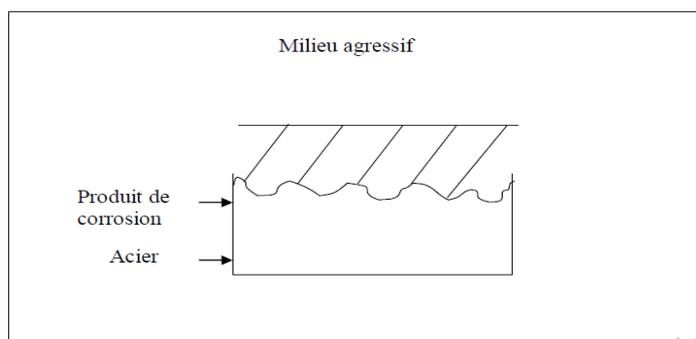


Figure I. 1 : La corrosion uniforme.

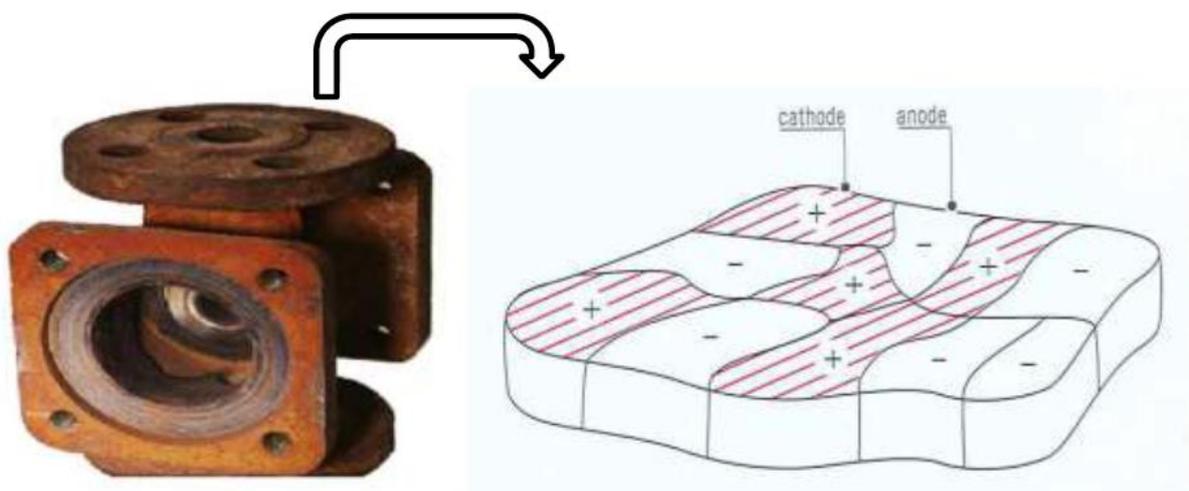


Figure I. 2 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

I. 3. 2. Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [3].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types :

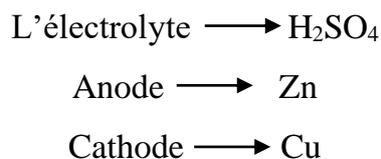
I. 3. 2. 1. La corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique.

Cette situation est appelée "couplage galvanique", la corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constituée de deux électrodes plongent dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons.

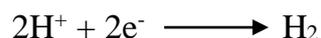
Par exemple : dans la figure suivante :



L'anode en Zn est oxydée:



Sur la cathode en cuivre il y a réduction des H^+ :



Donc la réaction globale est :



Cette pile produise de l'électricité en consommant du zinc (moins noble) par rapport au cuivre (plus noble).

Les conditions de cette corrosion :

- Métaux de nature différente (potentiel différent).
- Présence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux [2].

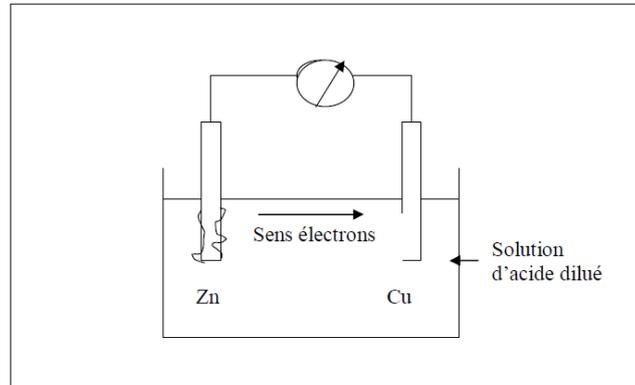


Figure I.3 : La corrosion galvanique

I. 3. 2. 2. Corrosion sous contrainte (CSC)

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (**Figure.1.4**). Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible [3].

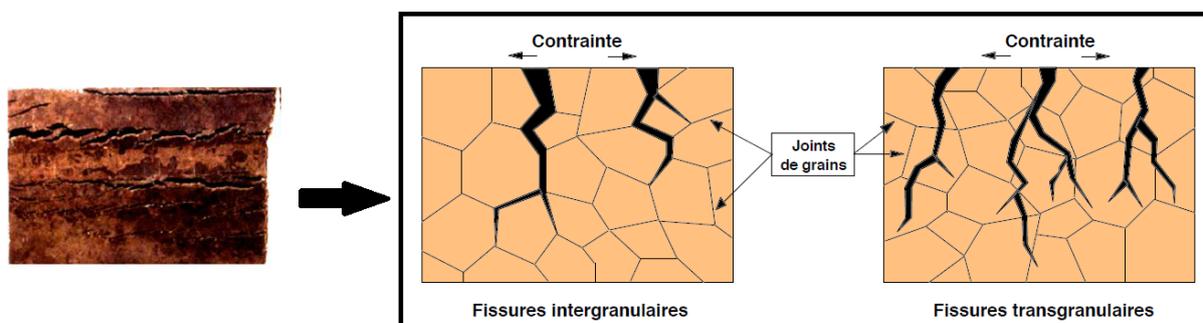


Figure I. 4 : Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope

I. 3. 2. 3 Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau.

L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [3,4].

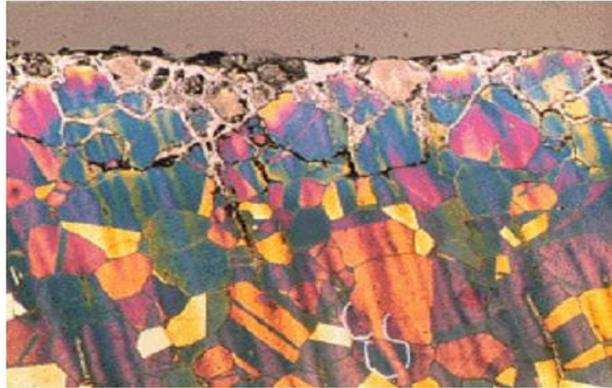


Figure I. 5 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl

I. 3. 2. 4. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un type de corrosion qui se produit dans des interstices entre matériaux de même nature, dépôt diverse, des zones de recoin ou des matériaux métalliques se trouvant localement en contact avec un milieu corrosif confiné.

Le processus de développement de la corrosion caverneuse n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûre, cependant la cinétique et la morphologie de l'attaque s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt. par exemple sous les écrous et têtes de rivets [2].

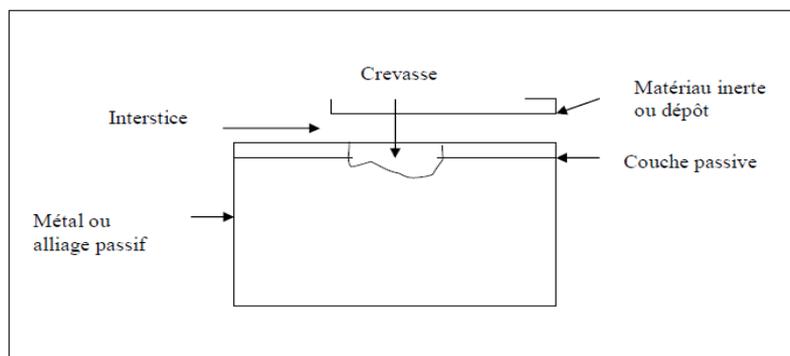


Figure I. 6 : Corrosion caverneuse

I. 3. 2. 5. Corrosion par piqûre

La piqûration est une autre forme de corrosion très localisée, qui se manifeste par des petites piqûres ou des petites cavités sur le métal. Elle s'amorce habituellement sur la partie supérieure d'une surface horizontale et se propage presque verticalement vers le bas.

Cette forme de corrosion est extrêmement insidieuse puisqu'elle peut passer inaperçue et ne causer qu'une très faible perte de matériaux avant que ne survienne la défaillance. **La figure (I. 7)** donne un exemple de piqûration.

Le mécanisme de la piqûration est probablement le même que celui de la corrosion caverneuse, car l'oxydation se produit dans la cavité elle-même et est assortie d'une réduction complémentaire à la surface.

On suppose que la gravité favorise la croissance de piqûre devient de plus en plus concentrée et dense à mesure que la piqûre s'étend. Celle-ci s'amorce souvent sur un défaut de surface localisé tel qu'une rayure ou une légère variation de composition. De fait, on a constaté que les échantillons à surface polie résistaient mieux à la piqûration. Les aciers inoxydables sont quelque peu sujets à cette forme de corrosion, mais l'ajout d'environ 2% de molybdène en accroît beaucoup la résistance [2].



Figure I. 7 : Piqûration d'une barre d'acier

I. 4. Différents types de corrosion

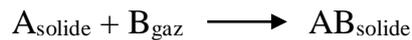
Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I. 4. 1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement.

Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gaz (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [5,6].

La réaction qui se produit est de la forme :

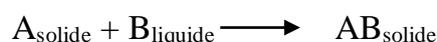


I. 4. 2. Corrosion électrochimique (humide)

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

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H₂O, H₂... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [5].

La réaction qui se produit est de la forme :



I. 4. 3. Corrosion bactérienne (biochimique)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [7].

I. 5. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [8].

Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant Les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif oxydant, • Teneur en oxygène • pH du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements Protecteurs.

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

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [9].

I. 5. 1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [10].

I. 5. 2. Effet de l'acidité

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

La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [11].

I. 5. 3. Régime hydrodynamique

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

I. 5. 4. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [10].

I. 6. Conclusion

Dans ce chapitre, on apprend qu'il y a plusieurs types et plusieurs formes de corrosion résultants de plusieurs facteurs. Si on arrive à maîtriser ces facteurs, on pourra réduire cette corrosion.

Chapitre II :
Protection et lutte
contre la corrosion

II. 1. Introduction

D'après la connaissance de l'impact économique de la corrosion des métaux, les chercheurs développent n'importe quel moyen pour baisser le problème de la corrosion. Dans ce cadre on distingue quelques méthodes pour lutter contre ce problème. Il s'agit :

- Utilisation de revêtements (métallique ou par revêtement non métallique).
- Protection électrochimique (La protection cathodique ou anodique).
- De l'ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits.

Dans ce chapitre on essaie de présenter quelques notions sur la lutte et la protection contre la corrosion.

II. 2. Protection par revêtement métallique

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, il y a la protection par revêtements métalliques. Généralement on les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [3].

II. 2. 1. Revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

II. 2. 2. Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.

En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

II. 2. 3. Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées.

II. 2. 3. 1. Dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

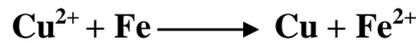
C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...).

De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles.

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches.

II. 2. 3. 2. Dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction.



II. 2. 3. 3. Dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt **PVD** pour **Physical Vapour Deposit**), soit par voie chimique (dépôt **CVD** pour **Chemical Vapour Deposit**).

Parmi les dépôts **PVD**, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min⁻¹) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement.

Le principe de ce mode de dépôt est représenté à la **Figure (II. 1)**. Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar⁺ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter.

Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.

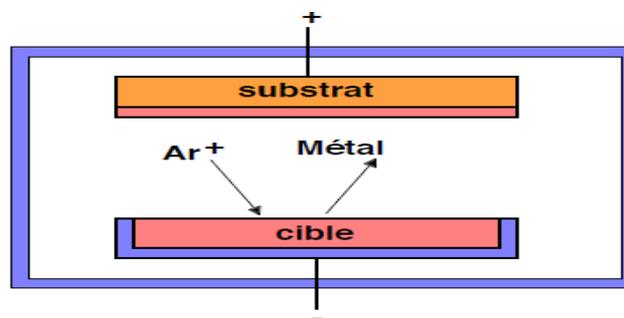
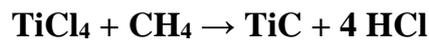


Figure II. 1 : Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique

Dans les procédés **CVD**, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quant on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt.

Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane à des températures comprises entre 800 et 1100°C selon la réaction



II. 2. 3. 4. Dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'inter-diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence.

II. 2. 3. 5. Dépôts par projection à chaud (*shoopage*)

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10%.

On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage) [3].

II. 3. Protection par revêtement organique

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

- Les peintures et vernis.
- les bitumes.
- Les revêtements polymériques [3].

II. 3. 1. Peintures et vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm comprenant :

- Une couche **primaire** adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 μm).
- Des couches **intermédiaires** qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.
- Une couche de **finition** pour l'étanchéité et l'esthétique.

II. 3. 2. Bitumes

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

II. 3. 3. Revêtements polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les **thermoplastes** (Polyéthylène, Polypropylène, PVC, PTFE,...), les **caoutchoucs** (naturel ou synthétique), et les **thermodurcissables** (polyuréthane, époxydes, polyesters,...) [3].

II. 4. Rôle d'un revêtement anti corrosion

D'une manière générale, une protection anticorrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert que certaines conditions soient satisfaites :

- une bonne et durable adhérence du film au substrat.
- l'absence de défauts débouchant à la surface.
- une inertie chimique du dépôt dans le milieu considéré.

- une conductivité très faible destinée à éliminer un éventuel couplage galvanique néfaste au substrat [3].

II. 5. Protection cathodique

II. 5. 1. Principe de la protection cathodique

La corrosion des métaux au contact des milieux aqueux (eaux, sols, béton) est de nature électrochimique. Dans ces milieux, l'application de la technique de la protection cathodique a pour but de **diminuer le potentiel de polarisation du métal à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative**. Le seuil de protection cathodique peut être déterminé thermodynamiquement. Il correspond **au seuil d'immunité** tel que représenté dans les diagrammes de **Pourbaix** correspondant à un état à partir duquel la corrosion devient théoriquement impossible [1].

Le principe de la protection cathodique est d'envoyer un courant électrique continu dans l'ouvrage susceptible de se corroder, qu'il soit enterré ou immergé. L'entrée du courant dans l'ouvrage à protéger permet d'abaisser son potentiel électrochimique en dessous d'une valeur donnée. Ce potentiel est défini par les normes de protection cathodique en vigueur, pour la majorité des cas. Il dépend notamment de la nature du métal et du milieu dans lequel il est plongé [2].

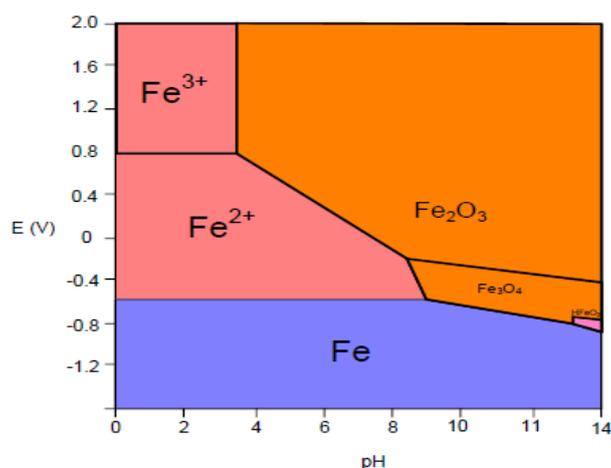


Figure II. 1 : Diagramme de Pourbaix du fer (à 25°C)

II. 5. 2. Protection cathodique par courant imposé

Avec la technique de courant imposé, un poste transformateur-redresseur (souvent appelé poste de soutirage) génère un courant continu qui circule entre l'ouvrage et un déversoir anodique constitué d'anodes enfouies ou immergées. Les métaux principalement utilisés sont l'acier, des alliages (fer, silicium, chrome), du titane recouvert d'oxydes de métaux mixtes. Elles ne sont pas forcément détruites, contrairement aux anodes galvaniques. Le courant sort des anodes (pôle «+» du redresseur) et entre dans l'ouvrage (pôle «-» du redresseur) pour abaisser son potentiel électrochimique. Ces systèmes sont plus complexes à mettre en œuvre qu'un système par anodes galvaniques, mais présentent de nombreux avantages par ailleurs. Ils ont une durée de vie supérieure, environ 20 ans pour les déversoirs. Un seul poste peut assurer la protection de plusieurs kilomètres de canalisations. Il est nécessaire de disposer d'une parcelle de terrain, proche de l'ouvrage à protéger (entre 50 et 100 mètres), dans laquelle enterrer le déversoir anodique constitué d'anodes, et une source de courant électrique [2].

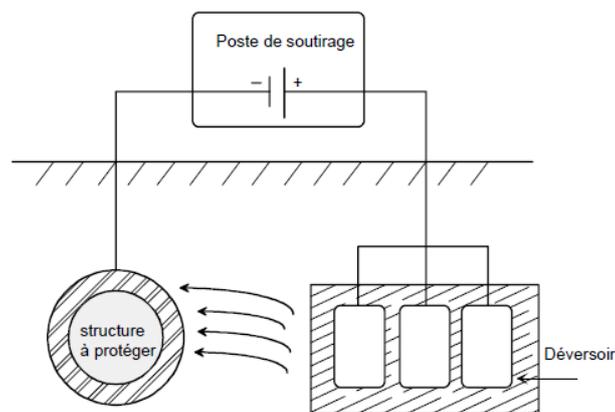


Figure II. 3: Principe de la protection cathodique à courant imposé

II. 5. 3. Protection cathodique par anode galvanique (sacrificielle)

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créé par **l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents** : le métal à protéger et un métal moins noble qui constitue l'anode.



Figure II. 4: Anodes sacrificielles



Figure II. 5: Pose d'une anode prébackfillée

Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité. La réalisation est schématisée dans les figures 6 et 7.

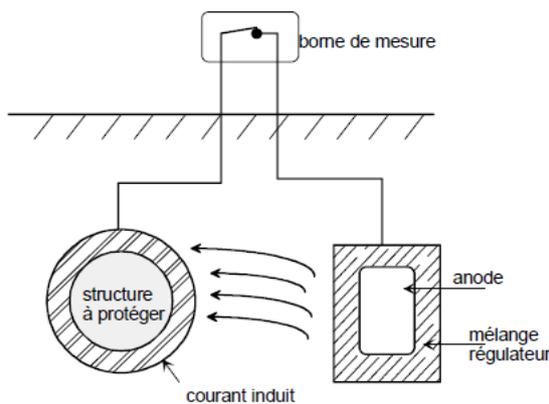


Figure II. 6 : Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles

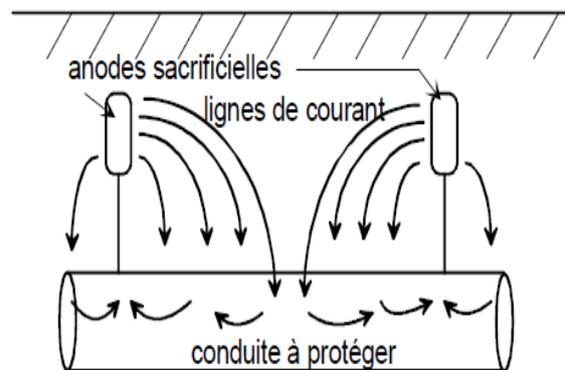


Figure II. 7 : Répartition des anodes sacrificielles le long d'une conduite

Pour que la protection existe, il faut :

- Que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal.
- Que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique.
- Que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes).

La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie. Elle s'arrête avec la disparition du matériau sacrificiel ou par blocage électrochimique.

L'évaluation de sa durée de vie est estimée par calcul du dimensionnement des anodes et par retour d'expérience, généralement une quinzaine d'années [3].

II. 6. Inhibiteurs de corrosion

II. 6. 1. Définition d'inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue (par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [4].

II. 6. 2. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit [5].

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Stable aux températures d'utilisation.
- Efficace à faible concentration.
- Compatible avec les normes de non-toxicité.
- Peu onéreux.

II. 6. 3 Utilisation [6].

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux
- L'industrie du pétrole
- Circuit de refroidissement.
- Industrie des peintures.

II. 6. 4 Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent:

- selon leur composition chimique:
 - inhibiteurs organiques.
 - inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- selon leur mode d'action:
 - inhibiteurs d'adsorption.
 - inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- selon la nature électrochimique du processus:
 - inhibiteurs anodiques.
 - inhibiteurs cathodiques.
 - inhibiteurs mixtes [7,8].

II. 7. Protection par inhibiteurs de corrosion

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. 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 cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [9].

II. 7. 1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (également appelé inhibiteurs de passivation) sont tous inorganique, et ils agissent par un ralentissement de la réaction partielle anodique. Ils bloquent la réaction anodique en favorisant la réaction naturelle de passivation de la surface métallique. L'adsorption intervient aussi dans l'action des inhibiteurs anodiques. En générale, ces inhibiteurs réagissent avec les produits de corrosion initialement formés, et il en résulte la création d'une filme cohésive et insoluble sur le surface métallique [10, 11]. **L'effet principale des inhibiteurs anodiques en termes de potentiel est le déplacement de ce même vers les valeurs les plus positives,**

puisque le potentiel résultant de l'électrode de travail est évalué en fonction des potentiels standards des réactions partielles anodiques et cathodiques, or la réaction anodique est ralentie par l'inhibiteur. **Figure II. 8** montre une trace de polarisation potentiostatique d'une solution ayant un comportement anodique :

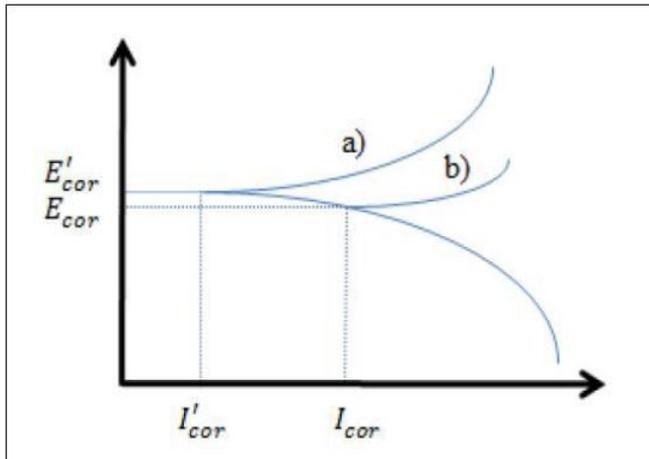


Figure II. 8 : Trace de polarisation potentiostatique montrant le comportement d'un métal dans une solution avec un inhibiteur anodique (a) et sans inhibiteur (b) pour la même solution

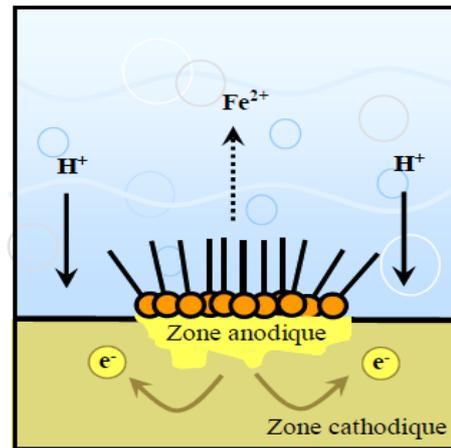


Figure II. 9 : Blocage des sites anodiques

L'ajout des concentrations au dessous de la valeur critique inverse l'effet inhibiteur de l'espèce inhibitrice. Ca peut provoquer la corrosion localisée, due à la réduction de la surface anodique relative à celle cathodique, ou accélérer la corrosion généralisée due au cassage de la passivité [12]. Exemples des inhibiteurs anodiques (qui sont tous inorganiques) sont les nitrates, les molybdates phosphates, hydroxydes, silicates et le chromate de sodium.

II. 7.2. Inhibiteurs cathodiques

Pendant le processus de corrosion, inhibiteurs cathodiques prévient l'occurrence de la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs sont tous inorganiques, et ils ont des ions métalliques capable de produire une réaction cathodique due a l'alcalinité, ainsi produisant des composes insoluble qui se précipite d'une manière sélective sur les sites cathodiques. En plus, ils agissent en déposant par adsorption une couche compacte et

adhérant sur la surface métallique. Ceci augmente l'impédance de la surface métallique, et ca limite la diffusion des espèces réductible. Ces inhibiteurs mènent à une grande inhibition cathodique [10, 11].

Figure II. 10: montre un exemple d'une courbe de polarisation pour une solution avec un inhibiteur cathodique. Lorsque la réaction cathodique est affectée, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus négatives :

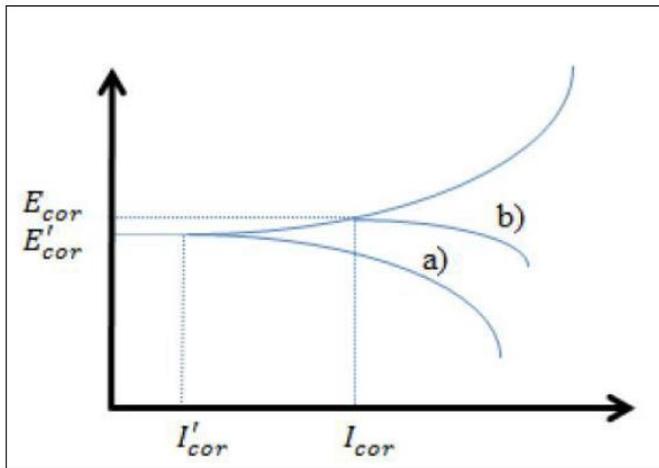


Figure II. 10: Trace de polarisation potentiostatique montrant le comportement d'un métal dans une solution avec un inhibiteur cathodique (a) et sans inhibiteur (b) pour la même solution

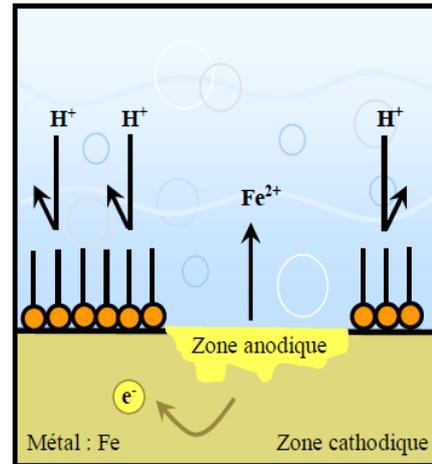


Figure II. 11 : Blocage des sites cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques forment une couche insoluble des produits de précipitation sur le métal, ce qui le couvre. Ceci réduit le contact de ce métal avec l'environnement, même il est complètement immergée, ce qui prévient la réaction de corrosion. A cause de ca, la protection cathodique est indépendante de la concentration. Quelques exemples des inhibiteurs cathodiques sont les ions de magnésium, zinc et nickel qui réagit avec l'anion hydroxyle (OH^-) de l'eau, formant ainsi des hydroxydes insoluble comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$, qui se déposent sur les sites cathodiques de la surface métallique, ce qui le protège [10].

II. 7. 3. Inhibiteurs mixtes

En générale, les inhibiteurs organiques (y compris les extraits des plantes) sont des inhibiteurs mixtes. Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [13]. Pour les inhibiteurs mixtes, le potentiel de corrosion pour un essai avec l'inhibiteur n'est pas fortement différent du potentiel sans l'inhibiteur, et théoriquement ils doivent être le même [14]. Ces inhibiteurs agissent également en s'adsorbant sur la surface du métal en créant une couche protectrice hydrophobe des molécules adsorbées sur la surface du substrat métallique, ce qui crée une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersés dans le milieu autour du métal.

Figure II. 12 : suivant montre les courbes de polarisation pour le même milieu sans et avec un inhibiteur mixte :

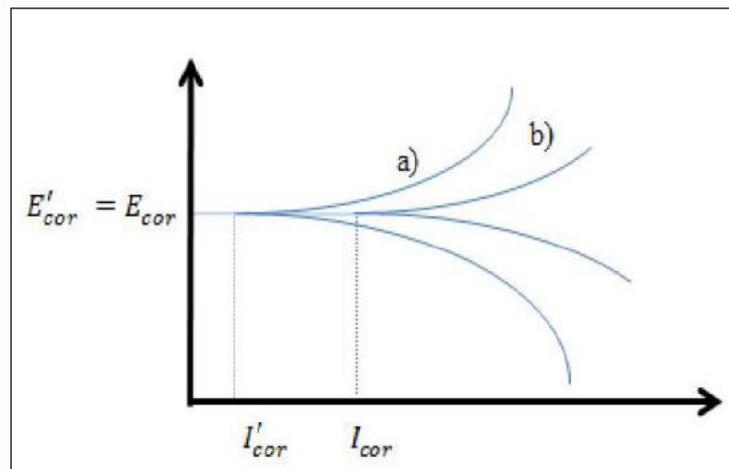


Figure II. 12 : Trace de polarisation potentiostatique montrant le comportement d'un métal dans une solution avec un inhibiteur mixte (a) et sans inhibiteur (b) pour la même solution

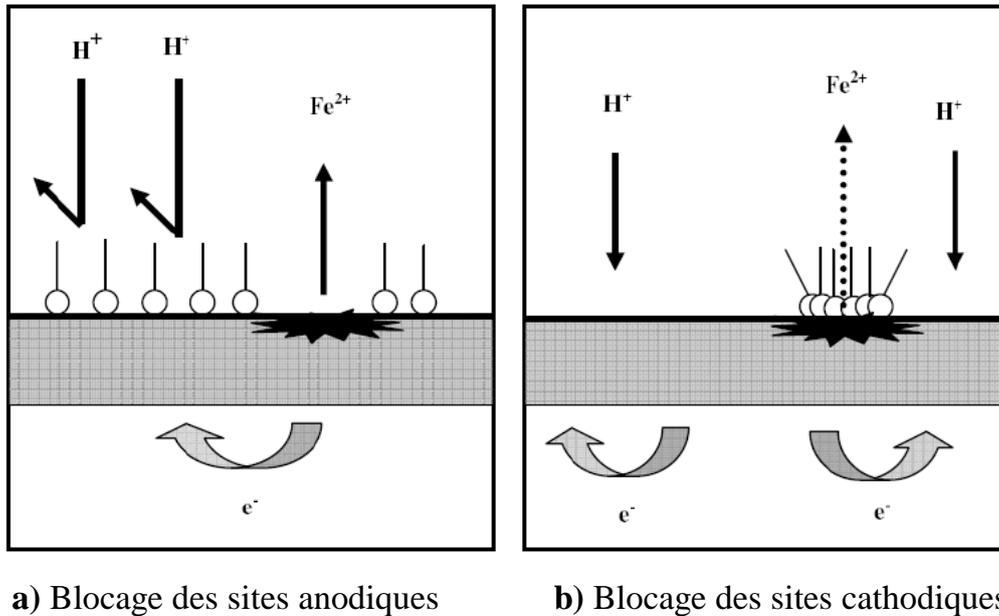


Figure II. 13 : Formation des couches barrières en milieu acide

L'efficacité des inhibiteurs mixte (souvent organique) dépend des facteurs suivants :

- La structure chimique comme la taille de la molécule organique.
- L'aromaticité et la longueur de la chaîne carbonique.
- Type et nombre des atomes ou groupes dans des liaisons de la molécule (soit π ou α).
- La nature et les charges du métal et le pouvoir des liaisons d'adsorption de l'inhibiteur sur le substrat métallique.
- L'aptitude d'une couche à se compacter ou à être branchée.
- Capacité à former un complexe avec l'atome et devenir comme un solide dans la structure réticulaire du métal.
- La solubilité de l'inhibiteur dans la solution électrolytique.

II. 8. Biocides (huiles et extraits de plantes)

Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc.....

La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc.... Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules que contient une huile ou un extrait.

En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue. En se basant sur les statistiques des années 1970, on aurait pu penser qu'il y aura un accroissement dans les publications et l'application des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion métallique dans les années 90. C'était le contraire qui a été constaté, et la raison n'a pas de lien avec les difficultés rencontrées pour isoler et purifier les ingrédients actifs des extraits responsables de l'inhibition, mais plutôt avec l'effet de l'utilisation de ces inhibiteurs sur l'environnement [15]. Ce qui a poussé plusieurs chercheurs (Hammouti, Bouyanzer, Ebenso, El-Etre, Umoren, Quraishi, etc...), à utiliser une ou plusieurs techniques, en tenant compte des conditions opératoires (T° , Concentration, Solvant d'extraction, etc...). Ils ont pu ainsi vérifier et comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement.

II. 8. 1. Inhibiteurs à base des huiles

L'huile des graines de **Prickly Pear (Opuntia Ficus –indica L.)** a été utilisée par **Ben Hmamou et coll** [16]. Pour lutter contre la corrosion de l'**acier C38** en milieu HCl (1M). Les résultats obtenus ont montré que c'est un inhibiteur mixte dont l'efficacité pouvant atteindre 90% pour une concentration de 5g/l à 298 K. Cet effet peut diminuer (80%) à une température plus élevée (328 K). En changeant d'inhibiteur et en restant dans les mêmes conditions opératoires, **Ben Hmamou et coll.** ont obtenu une efficacité de 90% pour 2g/l en utilisant l'huile essentielle de la **camomille (Chamomilla recutita)**, tout en constatant que cette efficacité est indépendante de la température [17]. **Afia et coll.**, ont utilisé l'huile **d'argan** pour tester son effet sur la corrosion du même type d'acier et dans le même milieu, l'efficacité inhibitrice était de

81% pour une concentration de 3g/l à 298 K qui diminue quand la température passe à 328K, il a été montré que cet inhibiteur est de type mixte [18]. L'utilisation de l'huile essentielle de **Mentha Spicata L.** par **Znini et coll.**, a révélé une efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) atteignant 97% pour 2g/l d'inhibiteur à 298K, la diminution de cette efficacité est observée aux températures de 303 à 333K, cet inhibiteur est aussi de type mixte [19].

D'autres études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les huiles essentielles dans le milieu HCl sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les huiles essentielles dans le milieu HCl

Source de l'inhibiteur	Concentration du Milieu	Type de Métal	Efficacité inhibitrice	T° (K)	Remarques	Réf
Huile de Clove	0.5 M	Fer	98 % pour 5 g/l	298	-----	[20]
huile du Pennyroyal (<i>Mentha pulegium</i>)	1M	Acier	80 % pour 2,76g/l	298	Un inhibiteur cathodique	[21]
huile essentielle de l' <i>Artemisia</i>	0.5M	Tinplate	81 % pour 0,5 g/l	298	-----	[22]
Huile de <i>jojoba</i>	1M	Fer	98 % pour 5 g/l	298	-----	[23]
huile essentielle de fenel (<i>Foeniculum Vulgare</i>)	1M	Acier au carbone	76 % pour 3g/l	298	Un inhibiteur Mixte	[24]

I. 8. Conclusion

Afin de lutter contre la corrosion des métaux, il est commun d'utiliser des inhibiteurs de corrosion. Ce sont des substances destinées à ralentir le phénomène de corrosion. Il s'agit de produits ajoutés en très faible quantité à la solution corrosive, dans le but de ralentir ou d'annuler la vitesse du processus de corrosion.

Chapitre III:

Conditions et méthodes

expérimentales

III. 1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales. Ce chapitre expose les méthodes électrochimiques utilisées lors de l'étude du problème de corrosion de l'acier dans une solution contenant des ions agressifs. La première partie, relative à la composition chimique de l'acier à étudier (acier XC48) et les caractéristiques de l'huile utilisée (l'huile des clous de girofle). La deuxième partie est consacrée aux méthodes d'études électrochimiques, stationnaires et non stationnaires et aux équipements utilisés.

III. 2. Composition chimique de l'acier à étudier [1]

III. 2. 1. Acier de base (substrat)

Nous avons utilisé un acier au carbone selon la norme AFNOR XC 48. Ce sont généralement ce type d'aciers qui sont utilisés dans les installations pétrolières

Tableau 3 : Composition chimique de l'acier utilisé en %

C	Mn max	Si max	S max	P max
0,52 - 0,50	0,50 - 0,80	0,40	0,035	0,035

III. 2.2 Caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé)

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques moyennes de l'acier utilisé

Re N/mm ²	Rm N/mm ²	A%
275 / 340	560 / 620	14 / 16

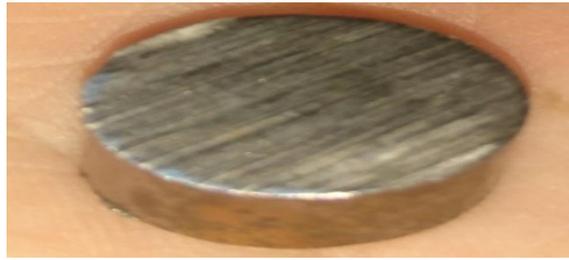


Figure III. 1 : Acier au carbone XC48

III. 3. Caractéristiques de l'huile utilisée comme biocide

III. 3. 1. Présentation de la plante (Données botaniques)

- Nom : (Dénominations vernaculaires)
 - français : girofle.
 - anglais : clove-tree.
 - Arabe : Qaranful.
- Famille des Myrtacées [2].

La famille des myrtaceae comprend plus de 4000 espèces d'arbres, d'arbustes et d'arbrisseaux des régions tropicales. C'est l'une des familles d'arbres les plus soigneurs.

- Espèce : Eugénia caryophyllata.
- Synonymes : Caryophyllus aromaticus, Eugenia aromatica, E.caryophyllata, E.caryophyllus. Syzygium aromaticum (Eugenia aromatica).
- La désignation botanique : Syzygium vient du grec syzygos, qui veut dire «assemblé» et se réfère aux feuilles assemblées par paires d'une espèce jamaïquaine [3].

III. 3. 2. Description de la plante

Le giroflier, (nom donné par Pline, du grec plyllon : feuille et karyon : noyau, noix) est un bel arbre tropical petit à moyen, de 12 à 15 mètre de haut, (il peut atteindre jusqu'à vingt mètres) [4], au feuillage persistant et dense, originaire des petites îles volcaniques de l'archipel des Moluques en Indonésie [5]. Le fruit est une baie appelée « anthofle »

allongée de 2,5 à 3 cm de long sur 1,3 à 1,5 cm le large, de couleur rouge foncé à maturité [6].

Cet arbre a une forme conique. Ses feuilles persistantes sont ovales et coriaces. Les fleurs à quatre pétales blanc rosé sont caractérisées par leurs sépales rouges persistants. Avant l'épanouissement, les boutons floraux sont nommés « clous de girofle ». C'est à cette époque qu'on les récolte avant de les laisser sécher plusieurs jours, au soleil jusqu'à ce qu'ils perdent leur couleur rose et prennent une teinte brun foncé [4].

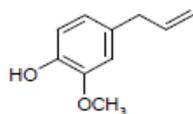


Figure III. 2 : Arbre et les feuilles de giroflier

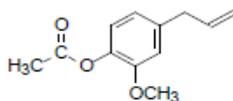
III. 3. 3. Composition chimique

- Le clou de girofle renferme une quantité importante d'huile essentielle (15 à 20%), 16% d'eau, des tanins, un peu d'amidon et des matières fibreuses cellulosiques.
- Le pédoncule floral (griffes) : 5 à 6% d'huile, et les feuilles : 3 à 4 %.
- L'huile de girofle (obtenue par distillation) est très riche en **eugénol** (70 à 85%). On trouve aussi d'autres composés terpénique (dont environ 10% de caryophyllène), aliphatique, aromatique et hétérocycliques [7].

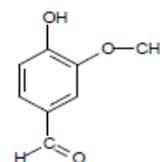
L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol de 75 à 85 %, de l'acétate d'eugénol, de 4 à 10 %, du β -caryophyllène, de 7 à 10 % et de faibles quantités d'autres produits (dont un peu de vanilline). L'eugénol, extrait de l'huile essentielle des clous de girofle ou des feuilles de giroflier sont utilisées dans certains produits des domaines médicaux et dentaire en raison de ses propriétés antalgique et antiseptique [8].



eugénol



acétate d'eugénol



vanilline

Figure III. 3 : Quelques composés de l'huile essentielle de clou de girofle [9].

III. 3. 4. Caractéristiques physico-chimiques

Une bonne huile essentielle de giroflier doit avoir les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- Ces propriétés physiques sont établies a une température de **20°C**

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle de clou de girofle [10]

Densité	1,042 à 1,065
Indice de réfraction	1,528 à 1,538
Pouvoir rotatoire	-2° à +0°
Point éclair	+93°C

L'huile essentielle des clous de girofle, extraite par hydrodistillation, contient principalement deux composés: l'eugénol et l'acétyl'eugénol et l'une des caractéristiques fondamentales de cette huile est sa densité élevée ($d = 1,066 > d \text{ eau} = 1,00$), ce qui nous permet de les séparer par simple décantation [8].

III. 4. Essais électrochimiques utilisés dans l'étude

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. La plupart des essais de laboratoire, en particulier les essais de type électrochimique, sont effectués sur une surface métallique propre.

Les essais électrochimiques nous renseignent sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude cinétique on peut diviser ces méthodes en deux catégories :

- Méthodes stationnaires
- Méthodes transitoires

III. 4. 1. Méthodes stationnaires courbes de polarisation

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

Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (**ET**) et une électrode de référence (**ER**). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (**CE**). Cette dernière permet de maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (**I_{corr}**), le potentiel de corrosion (**E_{corr}**), les pentes de **Tafel**, la résistance de polarisation (**R_p**). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [11] (**Figure III. 4**).

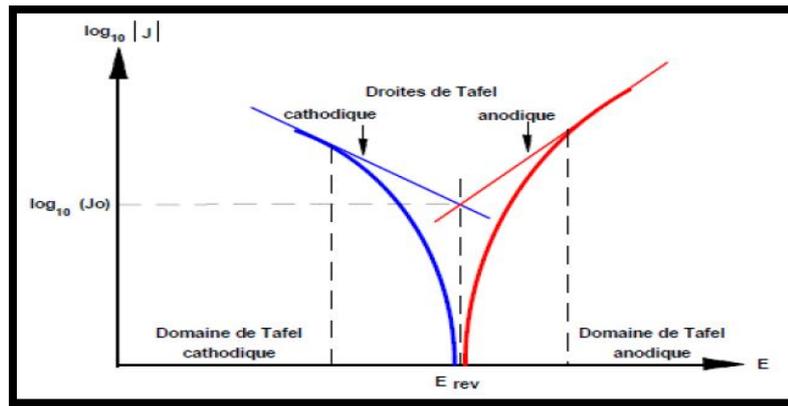


Figure III. 4 : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

III. 4. 2. Méthodes transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique)

La S.I.E (la spectroscopie d'impédance électrochimique) consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. La réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

La S.I.E repose sur la mesure d'une fonction de transfert résultant d'une perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$

Résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Où, en mode potentiostatique.

- $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 .
- $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

- Avec $j = -1$
- Z étant le module de l'impédance.
- Φ le déphasage.
- Z_r la partie réelle.
- Z_j la partie imaginaire.

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire : c'est le diagramme de **Nyquist**.

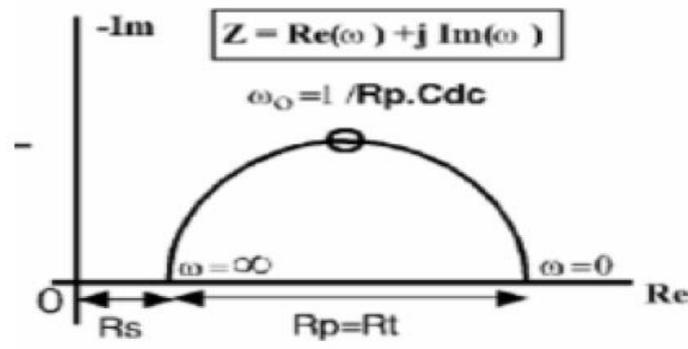


Figure III. 5 : Diagramme de Nyquist (spectre d'impédance électrochimique).

Dans le domaine de la corrosion, elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion comme la dissolution ou la passivation [12].

III. 4. 2. 1. Avantages et Inconvénients de la SIE

➤ Avantages

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique.

Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [13].

➤ Inconvénients

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [13,14].

III. 5. Equipement utilisé

III. 5. 1. Montage électrochimique

Dans le but de déterminer le potentiel de corrosion, la résistance de transfert et de suivre les essais potentiodynamiques pour une bonne caractérisation du biocide, nous avons utilisé le montage classique à 03 électrodes rattaché à un système de mesure appelé potentiostat-galvanostat de type **AUTOLAB** (**Figure III. 5**) piloté par un logiciel de corrosion **GPES**, et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel **FRA** pour les mesures d'impédance électrochimique.

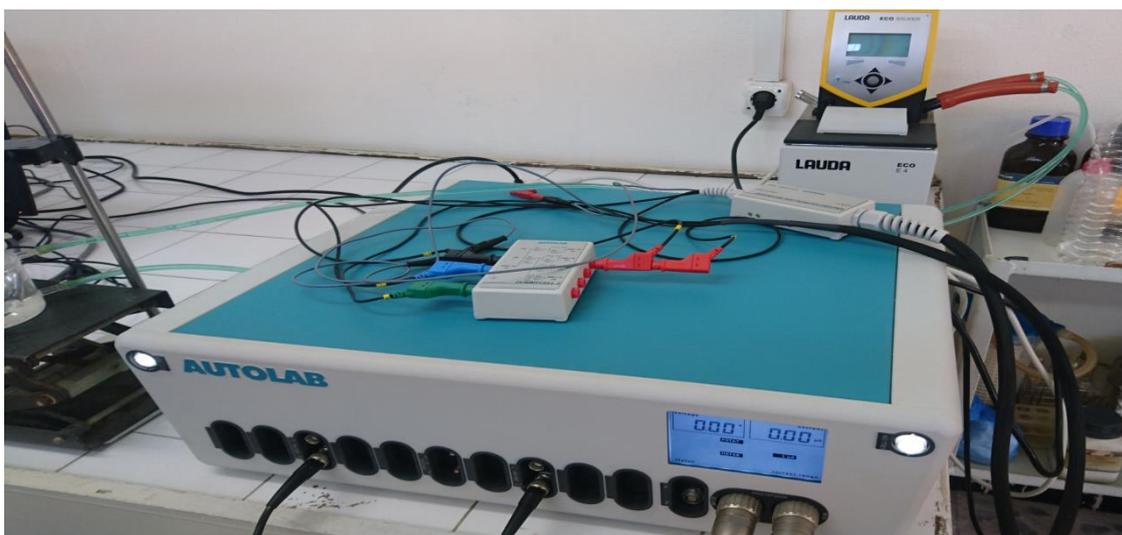


Figure III. 6 : Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.

III. 5. 2. Cellule électrochimique

Les expériences ont été menées dans une cellule électrochimique classique en verre de capacité 100 ml. Les électrodes sont introduites et maintenues à température ambiante et en milieu aéré.

III. 5. 3. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de type Radiometer Analytical.

Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte (solution saturée de KCl).

L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique.

III. 5. 3. 1. Choix de l'électrode de référence

De nombreux systèmes, stables dans le temps, bien définis et reproductibles, peuvent être utilisés à titre d'électrodes de référence.

Par convention internationale, le couple H_2/H^+ fixe l'origine des potentiels.

Le potentiel standard ayant été pris égal à zéro à toutes températures, le potentiel d'électrode est nul si l'activité en ions H^+ et la pression partielle de H_2 sont égales à 1. L'échange de charges électriques s'effectue au niveau d'une électrode de platine.

Dans ces conditions, l'électrode est dite électrode normale à hydrogène [1].

Nous avons utilisé les électrodes de référence au calomel saturé (ECS) et au sulfate saturé (ESS) pour simuler les milieux agressifs qui se trouvent dans les installations pétrolières.

III. 5. 4. Contre électrode (CE)

Aussi appelée électrode auxiliaire. C'est une grille de platine rectangulaire et son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

III. 5. 5. Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est un embout Tacussel, composée d'un cylindre en acier de surface active de $0,785 \text{ cm}^2$ inséré dans un support en téflon. Il y a lieu de préciser que toutes les expériences menées sont effectuées sans agitation, à température ambiante et en atmosphère aérée.

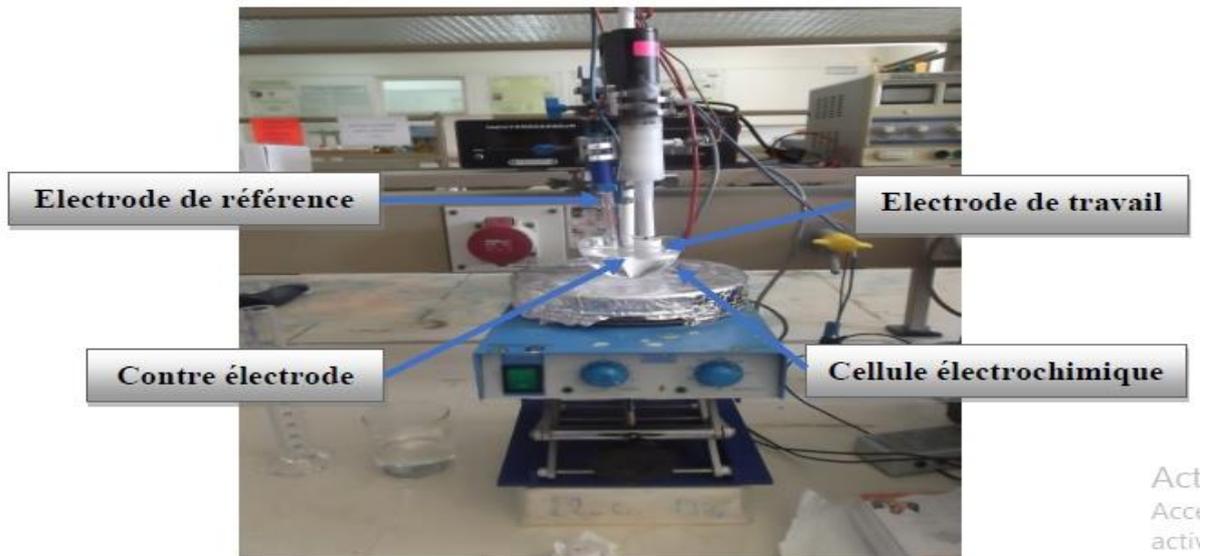


Figure III. 7 : Montage de la cellule électrochimique.

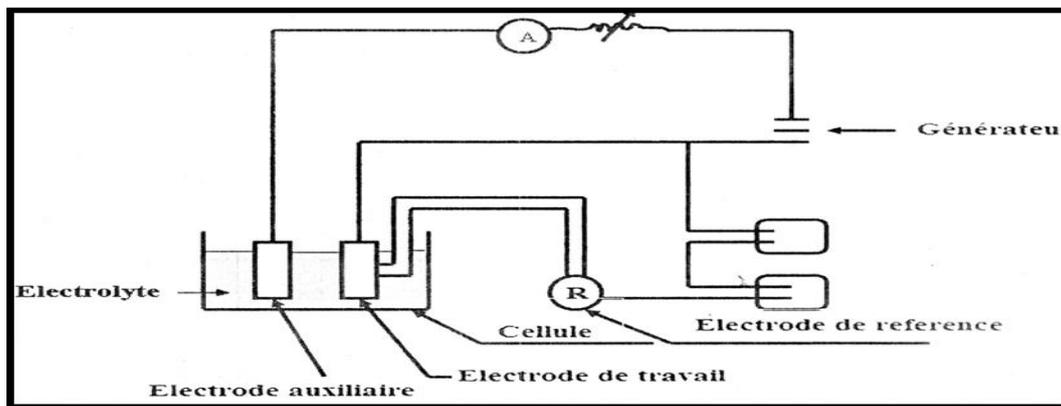


Figure III. 8 : Système de mesure à 03 électrodes

III. 6. Conditions expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur des échantillons de 1 cm^2 de surface sous forme de pastille et les électrolytes utilisés sont : $\text{HCl } 0,1 \text{ N}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ N}$.

Les essais sont réalisés sans inhibiteur et avec inhibiteur (huile biocide) à des concentrations de 600 et 1200 ppm

Une fois la cellule électrochimique à 03 électrodes raccordée au potentiostat-galvanostat (**AUTOLAB**), et après une stabilisation de quelques minutes, on réalise le suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps, les essais de détermination de la résistance de polarisation, la vitesse du courant de corrosion et les impédances électrochimiques.

III 7. Mesure des potentiels d'électrode

Lorsqu'un conducteur électronique est immergé dans un électrolyte, il apparaît une différence de potentiel (différence de potentiel) notée E ou U à l'interface métal-solution, appelée potentiel d'électrode. Ceci n'est pas directement mesurable, on ne mesure que des différences de potentiel aux bornes d'une pile formée par une chaîne électrochimique complète. Si l'électrode introduite pour constituer la chaîne est bien définie et stable dans le temps, elle constitue une référence et il est alors possible de comparer différentes électrodes entre elles par rapport à la référence adoptée.

Pour que la mesure soit correcte, aucun courant ne doit traverser les électrodes et en particulier l'électrode de référence, c'est à dire la pile ainsi formée ne doit pas débiter.

I. 8. Conclusion

L'étude des phénomènes liés à la corrosion n'est pas limitée aux analyses électrochimiques.

En effet, l'insuffisance des techniques électrochimiques exige l'effectuation des techniques dont la mise en œuvre se rapproche le mieux aux conditions réels d'emploi des matériaux à protéger, ou bien d'autres techniques qui peuvent expliciter plus de renseignements précis sur les phénomènes ayant lieu, pour compléter l'étude électrochimique. L'objectif de ce chapitre est de présenter un bref aperçu de quelques techniques conventionnelles utilisées dans l'étude de la corrosion. En gros, on peut citer les techniques électrochimiques, les techniques physiques (comme la technique de la masse perdue) ou les techniques relatives à l'analyse de surface.

Chapitre IV :
Comportement vis à vis
de la corrosion du
laiton en présence
d'inhibiteur

IV. 1. Introduction

Dans le cadre de la préparation du diplôme de Master II, nous avons programmé d'étudier l'effet inhibiteur de l'huile des clous de girofler sur l'acier XC48. La partie expérimentale qui devait être réalisée à l'URASM El Hadjar a été annulée suite à la propagation du COVID19. Dans ces conditions, nous avons décidé de montrer une recherche similaire à notre travail.

S Tazi et al. Ont travaillé sur l'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3% (*J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5) (2016)).

Dans cette étude, S. Tazi et al. ont étudié l'effet de l'huile essentielle du clou de girofle (reconnu dans le domaine médical par ses propriétés antalgique et antiseptiques) sur la corrosion du laiton (70% Cu / 30% Zn) dans un milieu NaCl 3%. Dans l'objectif de déterminer le composant le plus actif des constituants de cette huile et qui contribue le plus à l'inhibition de la corrosion de cet alliage, ils avaient procédé à l'extraction de l'Eugénol à partir de l'huile essentielle du clou de girofle. Ainsi, ils ont étudié l'effet de certains paramètres (la concentration, la température et le temps d'immersion) sur le pouvoir inhibiteur de l'Eugénol. Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.

IV. 2. Effet de concentration

IV. 2. 1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques du laiton dans NaCl 3% aérée, en absence et en présence d'eugénol à différentes concentrations sont présentées dans la **figure (IV. 1)**.

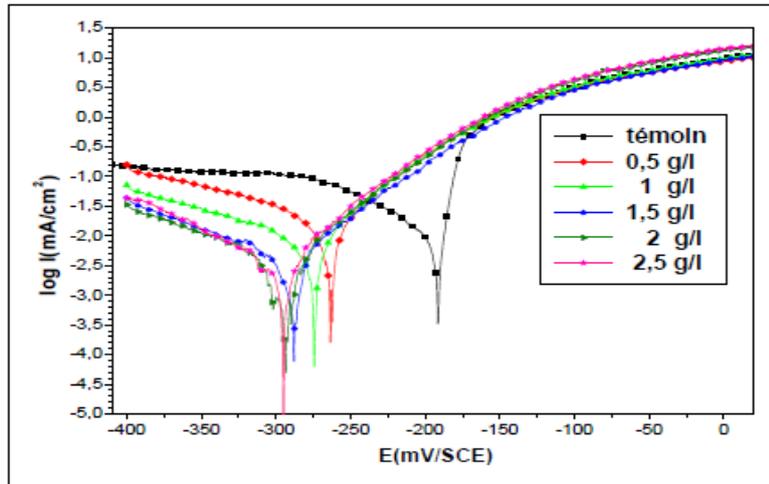


Figure IV. 1 : Courbes de polarisation de laiton dans NaCl 3% à différentes concentrations d'eugénol.

L'examen de **la figure (IV. 1)** montre que pour la courbe de témoin, le potentiel plus négatif que -300 mV présente un palier de diffusion. Ceci indique l'influence de transport de masse sur le processus cathodique. La réduction de l'oxygène dans la zone cathodique est sous contrôle d'un processus mixte (diffusion /activation) [1].

L'addition de l'eugénol déplace les courbes de polarisation vers des potentiels cathodiques. De plus on note que, l'augmentation de la concentration de ce dernier dans le milieu corrosif diminue la densité de courant cathodique, et que la forme globale des courbes cathodiques n'est presque modifiée. Ce qui indique que le processus cathodique ne change pas en fonction de la concentration de l'inhibiteur [2].

Le tableau 6 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_c), la pente de Tafel anodique (b_a) ainsi que l'efficacité d'inhibition ($E\%$) qui est définie par :

$$E(\%) = 1 - I_{\text{corr}} / I^{\circ}_{\text{corr}} \times 100$$

I°_{corr} et I_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement, déterminé par l'extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau 6 : Paramètres électrochimiques de laiton à différentes concentrations d'eugénol dans NaCl 3% et l'efficacité correspondante d'inhibition.

Concentration (g/l)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	E(%)
témoin	-191	17,80	50	200	-
0,5	-263	12,10	55,55	178	32,02
1	-272	7,94	57,14	120	55,40
1,5	-287	3,98	58,33	116	77,60
2	-295	3,16	57,14	80	82,24
2,5	-293,3	3,12	57,14	100	82,47

Les résultats du tableau 6, montrent que la densité de courant de corrosion I_{corr} diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'eugénol, le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs plus négatives. Par conséquent, l'efficacité d'inhibition E(%) augmenté avec la concentration d'eugénol pour atteindre une valeur maximale de 82,47 % à 2,5 g/l. On peut constater qu'à partir de 2 g/l c'est l'efficacité reste presque constante due à un problème de miscibilité de l'eugénol dans NaCl 3%.

IV. 2. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimique tracés à un potentiel E égale à E_{corr} pour différentes concentrations, ont pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition du laiton dans NaCl 3%. Le diagramme de Nyquist du laiton immergé dans la solution NaCl 3% en l'absence et en présence de différentes concentrations d'eugénol après 30 minutes d'immersion sont présentés sur **la figure (IV. 2)**. Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition $E_{\text{Rt}}(\%)$ pour différentes concentrations de l'eugénol obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le **tableau 7**. L'efficacité d'inhibition est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge R_t selon la relation :

$$E_{\text{Rt}}(\%) = (R_t - R_t^0) / R_t \times 100$$

Où R_t et R_t^0 sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges de laiton avec et sans addition d'inhibiteur. La résistance de transfert de charge est

calculée à partir de diamètre de la boucle capacitive. Les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} sont déterminées à partir de la relation suivante :

$$C_{dl} = 1/(2\pi f_{max} R_t)$$

Avec C_{dl} est la capacité de la double couche en ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), f_{max} est la fréquence maximale (Hz) et R_t est la résistance de transfert de charge ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

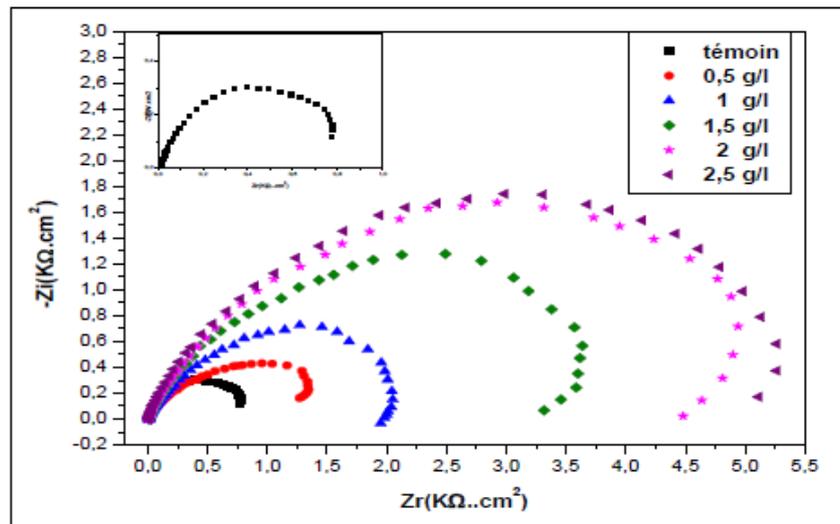


Figure IV. 2 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour le laiton dans NaCl 3% à différentes concentrations en eugénol.

Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec la concentration d'eugénol, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration de l'inhibiteur. Ces graphes sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. La forme générale des diagrammes est très semblable pour tous les essais. Ceci indique que presque aucun changement du mécanisme de corrosion ne s'est produit en raison de l'addition d'inhibiteur [3,4]. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité d'inhibition ($E\%$) pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont présentées dans le **tableau 7**.

Tableau 7 : Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de laiton dans NaCl 3% sans et avec addition de différentes concentrations en eugénol.

Concentration (g/l)	$R_t(k\Omega.cm^2)$	$F_{max}(Hz)$	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$	$E_{Ri}(\%)$
témoin	0,87	2,5	73,17	-
0,5	1,32	0,32	37,67	34,0
1	2,01	0,25	31,83	56,7
1,5	3,73	0,16	27,00	76,6
2	4,94	0,16	20,39	82,1
2,5	5,11	0,158	19,71	82,9

A partir des résultats d'impédance données dans le tableau 7, on conclut que les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'eugénol. Ce comportement est dû à l'adsorption d'inhibiteur sur l'alliage [5]. D'autre part, on note une augmentation de l'efficacité d'inhibition de **34%** pour 0,5g/l à **82,9%**, pour 2,5g/l. Les valeurs de la capacité de la double couche sont également réduites en présence de l'inhibiteur. Les résultats de l'effet de la concentration obtenus à partir de la technique de polarisation sont en bon accord avec ceux de la **SIE** avec une faible variation.

- Pour notre travail, nous avons programmé d'utiliser l'eugénol à une concentration variant de 600ppm à 1200ppm sur l'acier XC48 pour déterminer la meilleure efficacité d'inhibition correspondant à la concentration optimale en utilisant les deux méthodes : stationnaire (**courbes de polarisation**) et transitoire (**La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE**). Avec la **concentration** optimum obtenue, on peut étudier l'effet du temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition.

IV. 3. Effet de temps d'immersion

IV. 3.1. Courbes de polarisation

L'effet de la durée d'immersion sur l'efficacité d'inhibition d'eugénol a été étudié. Les courbes de polarisations du laiton obtenues dans NaCl 3% avec et sans addition de 2g/l de l'inhibiteur pour différents temps d'immersion allant de 1h jusqu'à 24 h sont présentées dans la figure (IV 3). Les paramètres caractéristiques de ces courbes sont présentés dans le **tableau 8**.

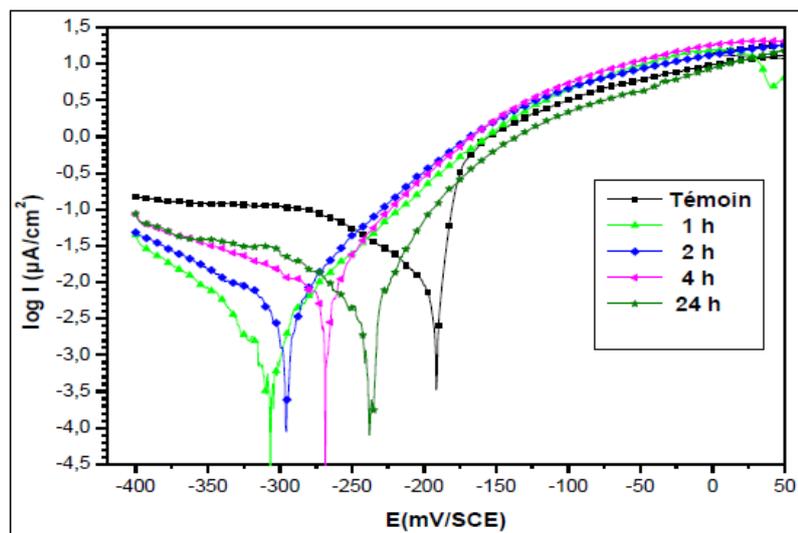


Figure IV. 3 : Courbes de polarisation de laiton dans NaCl 3% en absence et en présence de 2g/l d'eugénol à différents temps d'immersion.

Tableau 8 : Paramètres électrochimiques de laiton dans NaCl 3% 2g/l d'eugénol en fonction du temps d'immersion.

Durée d'immersion (h)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (μ A/cm ²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	E (%)
témoin	-191	17,8	50	200	-
1	-299,7	2,51	58	87	85,90
2	-296,3	3,54	57	100	80,11
4	-268,4	6,30	57	120	64,60
24	-238,9	8,91	62	166	50,00

L'analyse de ces résultats, montre :

- Une légère augmentation du courant de corrosion I_{corr} en fonction du temps d'immersion. Cependant, il reste inférieur au courant de corrosion de témoin.
- Un déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} vers les valeurs anodique quand le temps d'immersion passe de 1h à 24h.
- Une diminution de l'efficacité d'inhibition d'eugénol de 85,9% pour 1h d'immersion à 50% pour 24h d'immersion dans NaCl 3% en présence de 2 g/l d'eugénol.

L'ensemble de ces résultats confirment que, l'augmentation du temps d'immersion ne fait que réduire l'efficacité d'inhibition de l'eugénol.

IV. 3. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

La **figure IV. 4** illustre l'allure des diagrammes d'impédance électrochimique de laiton en présence de 2 g/l d'eugénol à différent temps d'immersion (représentation Nyquist).

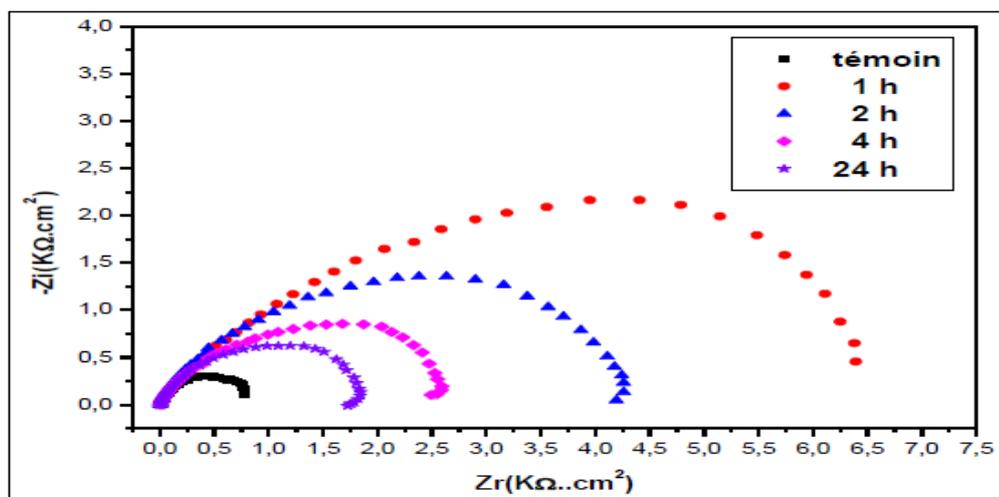


Figure IV. 4 : Diagramme de Nyquist obtenus à différents temps d'immersion du laiton dans NaCl 3% en présence de 2 g/l d'eugénol.

On remarque que, quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ceci indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges. La **figure (IV. 4)** illustre clairement la diminution de la résistance de transfert de charge (R_t) en fonction de l'augmentation du temps d'immersion. **Le tableau 9** regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de la double couche du laiton et de l'efficacité d'inhibition à différents temps d'immersion.

Tableau 9 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de laiton dans NaCl 3% 2g/l d'eugénol en fonction du temps d'immersion.

Temps d'immersion (h)	$R_t(k\Omega.cm^2)$	$F_{max}(Hz)$	$C_{dl}(\mu F.cm^{-2})$	$E_{Rt}(\%)$
témoin	0,87	2,5	73,17	-
1	6,39	0,20	12,45	86,39
2	4,26	0,25	14,94	79,57
4	2,55	0,31	19,75	65,88
24	1,84	0,40	21,62	52,71

Après analyse de ces résultats, on remarque que les valeurs de R_t diminuent en fonction du temps d'immersion. Cette évolution de R_t est due à l'augmentation de la vitesse de réaction de dissolution du métal et les valeurs de C_{dl} augmentent en fonction du temps d'immersion, ceci peut être expliqué par la désorption des molécules de la surface d'alliage [6].

- Une fois que la concentration de l'eugénol est fixée pour une meilleure efficacité, nous avons décidé d'étudier l'effet du temps d'immersion (1hr-24hr) sur l'inhibition en utilisant les deux méthodes : stationnaire (courbes de polarisation) et transitoire (La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE). **Lorsque le meilleur temps d'immersion** est obtenu, l'effet de la température sur l'inhibition est à étudier.

IV. 4. Effet de la température

IV. 4. 1 Étude de polarisation

L'influence de la température sur l'efficacité d'inhibition d'eugénol a également été étudiée par potentiométrie. Les courbes de polarisation obtenues dans NaCl 3% avec et sans addition de 2g/l d'eugénol pendant une heure d'immersion dans la gamme de température (5-35°C) sont présentées dans la **Figure (IV 5)** :

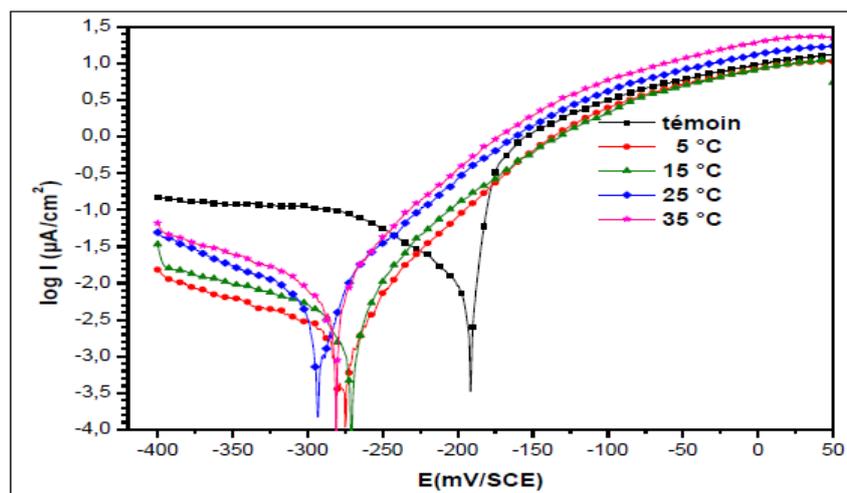


Figure IV. 5 : Courbes de polarisation de laiton dans NaCl 3% en absence et en présence de 2g/l d'eugénol à différentes températures.

Figure IV. 5 montres que la température a un grand effet sur la branche cathodique. De même on note que E_{corr} se déplace vers les valeurs cathodiques.

Les paramètres électrochimiques obtenus par exploitation de ces figures sont indiqués dans le tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres électrochimiques de laiton à différentes Température en présence et en absence d'eugénol dans NaCl 3%

Température (°C)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	E (%)
Témoin	-191	17,8	50	200	-
5	-273,1	1,73	53	166	88,82
15	-270,5	2,89	60	133	83,76
25	-292,2	4,26	58	100	76,06
35	-280,2	7,07	56	125	60,28

L'analyse du **tableau 10** montre que, dans la gamme de température 25-35°C la densité de courant de corrosion I_{corr} augmente et l'efficacité d'inhibition correspondante diminue de 76,06 % à 60,28%. Cette diminution peut être due à une désorption d'eugénol de la surface du laiton à 35°C [7,8]. Dans la gamme de température allant de 15°C à 5°C la densité du courant I_{corr} diminue et l'efficacité d'inhibition augmente de 83,76 % à 88,82% pour 5°C. Cependant, on remarque que

I_{corr} reste relativement plus faible en présence de l'inhibiteur quelque soit la température. Ces résultats confirment que l'eugénol inhibe la corrosion dans l'intervalle de température étudié.

IV. 4. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

Figure (IV 6) présente, à titre d'exemple les diagrammes de Nyquist obtenus après 1h d'immersion à différentes températures dans une solution NaCl 3% avec et sans addition de 2 g/l d'eugénol. Les diagrammes ont la même allure pour les différentes températures. On remarque la diminution de la température est accompagnée par une augmentation de la taille de la boucle avec un écart plus notable entre 15°C et 5°C. Les différents paramètres obtenus à partir de ces boucles capacitives sont donnés dans le tableau 11.

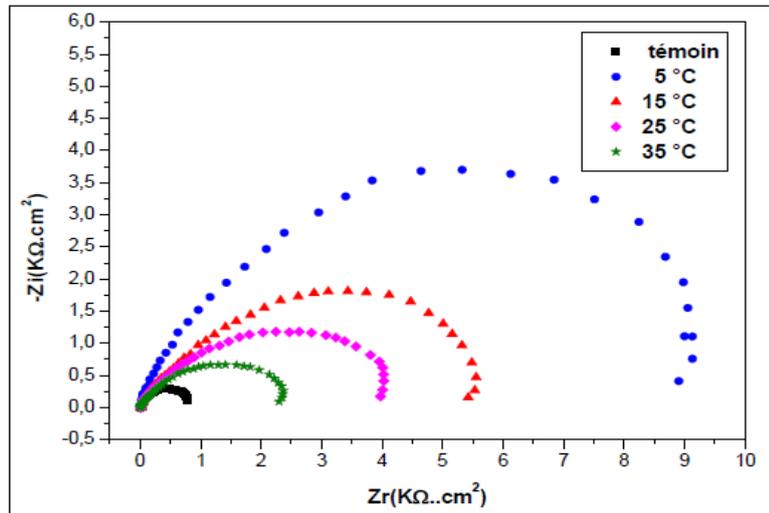


Figure IV 6. Diagrammes de Nyquist obtenus pour le laiton dans NaCl 3% avec 2 g/L d'eugénol à différentes températures

Tableau 11 : Paramètres électrochimiques obtenus pour le laiton dans NaCl 3% avec et sans addition de 2 g/l d'eugénol à différentes températures.

Température(°C)	$R_t(k\Omega.cm^2)$	$F_{\text{max}}(\text{Hz})$	$C_{dl}(\mu\text{F}.cm^{-2})$	$E_{Rt}(\%)$
témoin	0,87	2,5	73,17	-
5	9,47	0,25	6,72	90,80
15	5,52	0,25	11,53	84,23
25	4,04	0,31	12,46	78,46
35	2,35	0,40	16,93	62,9

L'analyse des résultats, montre que :

L'efficacité d'inhibition de l'eugénol diminue avec l'augmentation de la température. Les valeurs de R_t diminuent et les valeurs de C_{dl} augmentent avec la température. Toutefois les valeurs de R_t en présence d'inhibiteur restent toujours plus élevées que celles obtenues avec le témoin.

L'eugénol reste donc un bon inhibiteur même à une température 35 °C .

La diminution de l'efficacité d'inhibition E_{Rt} avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type **Van Der Waals** entre la surface métallique et l'inhibiteur [8]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température induit donc une désorption d'eugénol.

- Une fois que la concentration de l'eugénol et le temps d'immersion sont fixés pour une meilleure efficacité, on fait varier la température de 5°C à 35°C en utilisant les deux méthodes : stationnaire (courbes de polarisation) et transitoire (**La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE**) jusqu'à obtenir la température qui nous donne la meilleure efficacité d'inhibition de l'eugénol sur l'acier XC48.

IV. 5. Conclusion

D'après les résultats expérimentaux des courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique, on déduit que :

- L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'eugénol pour atteindre une valeur maximale de 82,1%.
- L'eugénol agit comme un inhibiteur purement cathodique.
- L'étude de l'effet du temps d'immersion effectuée pour une concentration de 2 g/l a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche protectrice formée sur la surface métallique. D'après ces résultats, l'efficacité d'inhibition de l'eugénol diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.
- Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 5°C -35 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température affecte le pouvoir inhibiteur d'eugénol. En effet, l'efficacité de l'inhibiteur qui était de 90,8% à 5 °C devient 62,9% à 35 °C.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude expérimentale de l'effet de l'inhibition de l'huile des clous de giroflier sur l'acier XC48 dans l'acide chlorhydrique 0.1 N n'a pas pu être réalisée à l'URASM El Hadjar suite à difficultés liées à la crise sanitaire de la COVID-19.

Dans un travail antérieur, TAZI et Al. ont étudié l'effet de l'huile essentielle du clou de girofle (reconnu dans le domaine médical par ses propriétés antalgique et antiseptiques) sur la corrosion du laiton (70% Cu / 30% Zn) dans un milieu NaCl 3%. Les résultats obtenus ont montré une très bonne amélioration de la résistance de l'alliage vis à vis de la corrosion saline. Dans l'objectif de déterminer le composant le plus actif des constituants de cette huile et qui contribue le plus à l'inhibition de la corrosion de cet alliage, ils ont procédé à l'extraction de l'Eugénol à partir de l'huile essentielle du clou de girofle. Ainsi, ils ont étudié l'effet de certains paramètres (la concentration, la température et le temps d'immersion) sur le pouvoir inhibiteur de l'Eugénol. Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. Les résultats obtenus montrent que, l'addition d'Eugénol au milieu corrosif ralentit considérablement le processus de corrosion et que l'efficacité inhibitrice ne fait qu'augmenter avec la concentration.

D'après les résultats expérimentaux des courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique, ils ont déduit que :

- 1. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'eugénol pour atteindre une valeur maximale de 82,1%.
- 2. L'eugénol agit comme un inhibiteur purement cathodique.
- 3. L'étude de l'effet du temps d'immersion effectuée pour une concentration de 2 g/l a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche protectrice formée sur la surface métallique. D'après ces résultats, l'efficacité d'inhibition de l'eugénol diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.
- 4. Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 5°C -35 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température affecte le pouvoir inhibiteur d'eugénol. En effet, l'efficacité de l'inhibiteur qui était de 90,8% à 5 °C devient 62,9% à 35 °C.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Introduction générale

- [1] Heusler K E et Cartledge G H. 1961. The Influence of Iodide Ions and Carbon Monoxide on the Anodic Dissolution of Active Iron. *Journal of The Electrochemical Society*. 108(8), 732.
- [2] El Ouafi A., Hammouti B., Oudda H., Kertit S., Touzani R., Ramdani A. 2002. New bipyrazole derivatives as effective inhibitors for the corrosion of mild steel in 1M HCl medium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 49, 199.
- [3] Tourabi M., Nohair K., Nyassi A., Hammouti B., Chetouani A., Bentiss F. 2013. Enhancement of corrosion protection efficiency of mild steel by 3,5-di(4-tolyl)-4-amino-1,2,4-triazole in hydrochloric acid medium. *Journal of Chemistry*. 1, 33.
- [4] Eddy N O et Ebenso E E. 2008. Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of *Musa sapientum* peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄. *Pure Appl. Chem.* vol2, 46.
- [5] Koudela M., Sanchez J., Augustinsky J. 1982. On the Nature of Surface Films Formed on Iron in Aggressive and Inhibiting Polyphosphate Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 129 (6), 1186.
- [6] Bhandri H., Srivastav R., Choudhary V., Dhawan S K. 2010. Enhancement of corrosion protection efficiency of iron by poly (aniline-co-amino-naphthol-sulphonic acid) nanowires coating in highly acidic medium. *Thin Solid Films*. 519, 1031.
- [7] Abdel-kader J M., EL-Warraky A A., Abdel-Aziz A M. 1998. Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution Part 1: Behaviour in distilled water. *British Corrosion Journal*. 33(2),139.
- [8] Gualdrón A F., Becerra E N., Peña D Y., Gutiérrez J C., Becerra H Q.2013. Inhibitory effect of Eucalyptus and Lippia Alba essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *J. Mater. Environ. Sci.* 4,143.

[9] Lotfi N., Lgaz H., Belkhaouda M., Larouj M., Salghi R., Jodeh S., Oudda H., Hammouti B. 2014. Effect of anise oil as a green inhibitor on steel corrosion behaviour. *Arab. J. Chem. Envir. Rese.* 1, 13.

[10] Chaieb E., Bouyanzer A., Hammouti B., Benkaddour M. 2005. Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives. *Applied Surface Science.* 246, 199-206.

Chapitre 1

[1] Nestic S., Solvi G T., Skjerve S. 1997. Comparison of rotating cylinder and loop Methods. *British corrosion journal.* 32(4), 269.

[2] William D., Callister J R. 2001. *Science et génie des matériaux.* 505-520.

[3] Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse".

[4] Defontaine C. 2011. Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré. Journée thématique.

[5] Mehibil R. 2008. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister, Université de Skikda.

[6] Nadir D., Rabah R. 2004. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition. 6-7.

[7] Landot D. 1993. Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne. Vol12.

[8] Bekro Y., Bekro J., Boua B., Fezan H. 2007. étude ethnobotanique et screening phytochimique de caesalpinia benthamiana herend et zarucchi. *Sciences et Nature.* 4, 217-225.

[9] Uhlig H. Corrosion et protection. Ed. DUNOD, Paris, pp87-102, pp231-240 ISB N2-100-04191-6 (1970).

[10] Payan S. 2001. Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France.

[11] Ivanov E S. 1986. Inhibitors for Métal Corrosion in Acid Media, Metallurgy», Mscow, (Russia).

[12] Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M. 2003. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corrosion Science*. 45, 33.

Chapitre II

[1] Protection cathodique: guide pratique - Editions TECHNIP

[2] Gastaud S. 2012. La protection cathodique des canalisations enterrées. *Techniques Sciences Méthodes*. 6, 64-67.

[3] Normand B., Pébère N., Richard C., Wery M. 2004. Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique. *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*.

[4] NACE Glossary of corrosion terms. *Materials Protection*, 1965, vol. 4, n°1, pp.79-80.

[5] K. Rahmouni, thèse de doctorat, université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc. (2005).

[6] Fiaud C. 2006. Inhibiteur de corrosion. Université pierre et Marie Curie, ENSC, paris techniques. De l'ingénieur, *Traité corrosion- Vieillissement*, Vol. Cor 1005, 1-14.

[7] Hamer Norman E., Scope and importance of inhibitor technology, *Corrosion*, NACE, 28-41, 1973;

[8] Zamfir S., Vidu R., Brînzoi V. 1994. *Coroziunea materialelor metalice*, Ed. Didactica si pedagogica, R.A., Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9,

- [9] BOUNOUGHAZ M. 1995. Les inhibiteurs de corrosion. CRD/SH/CALCOR,PP. 34-38.
- [10] Gentil, V. 2003. Corrosão, 4^a ed., Rio de Janeiro: LTC
- [11] Roberge P R. 1999. Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook.
- [12] Dutra A C., Nunes L D P. 2011. Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5ed.,Rio de Janeiro: interciências.
- [13] Abiol O K., Ofork N C., Ebens E E., Nwinuka N M., 2007. Anti – Corrosion Methods Mater. 54, 219
- [14] Shanthini N., Jeyaraj T. 2012. Archives of of applied science research, 4(5):2213-2222
- [15] Okafor P C., Ebenso E E., El-Etre A Y., Quraishi M A. 2012. Green Approaches to Corrosion Mitigation. *International Journal of Corrosion*.
- [16] Ben Hmamou D., Salghi R., Bazzi L H., Hammouti B., Al-Deyab S S., Bammou L., Bazzi L., Bouyanzer A. 2012. Prickly pear seed oil extract: a novel green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *International Journal Electrochem Science*. 7, 1303-1318.
- [17] Ben Hmamou D., Salghi R., Zarrouk A., Hammouti B., Al-Deyab S S., Bazzi LH., Zarrok H., Chakir A., Bammou L., 2012. Prickly pear seed oil extract: a novel green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *International Journal Electrochem Science. Int. International Journal Electrochem Science*. 7, 2361-2373.
- [18] Afia L., Salghi R., Bammou L., Bazzi El., Hammouti B., Bazzi L., Bouyanzer A. 2014. Anti-corrosive properties of Argan oil on C38 steel in molar HCl solution. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 19-25.
- [19] Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S., Aouniti A., Bouyanzer A., Hammouti B., Costa J., Al-Deyab S S. 2011. Chemical Composition and Inhibitory

Effect of Mentha Spicata Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid. *International Journal Electrochem Science*. 6, 691-704.

[20] Saxena A., Sharma A., Saxena D., Jain P. 2012. Corrosion inhibition and adsorption behavior of clove oil on iron in acidic medium. *Journal of Chemistry*. 9,2044-2051.

[21] Bammou L., Mihit M., Salghi R., Bouyanzer A., Al-Deyab S S., Bazzi L., Hammouti B. 2011. Inhibition effect of natural Artemisia oils towards tinplate corrosion in HCL solution: chemical characterization and electrochemical study. *International Journal Electrochem Science*.6, 1454-1467.

[22] Bouyanzer A., Hammouti B. 2004. A study of anticorrosive effects of Artemisia oil on steel. *Pigment et Resin Technology*. 33, 287-292.

[23] Chetouani A., Hammouti B., Benkaddour M. 2004. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. *Pigment & Resin Technology*. 33, 26–31.

[24] Lahhit N., Bouyanzer A., Desjobert J M., Hammouti B., Salghi R., Costa J., Jama C., Bentiss F., Majidi L. 2011. Fennel (Foeniculum vulgare) essential oil as green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29, 127-138.

Chapitre III

[1] Métaux Détail Services (www.metaux-detail.com) Consulter l'adresse URL (19-09-2020)

[https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwivxIf_urnsAhVE8uAKHU7ADsMQFjAAegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.metaux-detail.com%2Fpdf%2Facier%2Fxc48.pdf&usg=AOvVaw1oZljR2BS3fN4ICDRS09VM]

[2] Brigitte S., Ursula., Christian F. 2011. Connaissance des herbes ; EGK- Caisse de Santé ; www.egk.ch.

- [3] Laredj H. 2004. Les plantes médicinales: Extraction des huiles essentielles et activités antibactériennes. Premières journées de pharmacie. Université, Badji Mokhtar -Faculté de Médecine, Annaba (Algérie). 17-29.
- [4] Auzis. 2007. Madagascar, eds petit. page : 694.
- [5] Pesson et Louveaux. 1984 .Pollinisation et production végétales ; édition INRA ;page : 663.
- [6] Chavanne G J M., Flamand E., Jullien A. 1986. Protocoles d'extractions, TP Chimie organique expérimentale. Belin, page : 02.
- [7] Bruneton. 1999. Pharmacognosie. Phytochimie - plantes médicinales. 3^{ème} Eds. Paris.
- [8] Treiner J. 2000. Extrait du Bulletin officiel n° 6 du 12 août 1999, France. page : 143.
- [9] March Gea Sébastien Cereghetti, Saidi Karim, Swiss Givaudan- Liceo Cantonale Mendrisio S.A. 2009 .Isolation et purification d'une huile essentielle utilisée en parfumerie ; page : 05.
- [10] <https://www.passeportsante.net/fr/Solutions/HuilesEssentielles/Fiche.aspx?doc=huile-essentielle-giroflier>. consulté le 15 / 09 / 2020 à 22 h 41.
- [11] H.Naim. 2016. Amélioration des performances de la plaque négative de la batterie plomb-acide par la polyaniline. Mémoire de master, Université M'Hamed Bougara – Boumerdès.
- [12] Lacheraf A., Debih A. 2019. *Etude de l'activité biologique et inhibitrice de la corrosion des extraits de deux plante médicinal*. Mémoire de master, Université Mouhamed Boudiaf –M'sila.
- [13] Abboud Y., Abourriche A., Saffaj T., Berrada M., Charrouf M., Bennamara A., Hannache H. 2009. A Novel Azo Dye, 8-Quinolinol-5-Azoantipyrine as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medi. *Desalination*. 237, 175-189.

[14] Benchikh A., Aitout R., Makhloufi L., Benhaddad L., Saidani B. 2009. Soluble conducting poly (aniline-co-orthotoluidine) copolymer as an inhibitor for carbon steel in 3% NaCl solutions. *Desalination*. 249 (2), 466-474.

Chapitre IV

[1] Mountassir Z., Srhiri A. 2007. Electrochemical behaviour of Cu–40Zn in 3% NaCl solution polluted by sulphides: Effect of aminotriazole. *Corrosion. Science*. 49(3), 1350–1361.

[2] Keleş H., Akça S. 2019. The effect of Variamine Blue B on brass corrosion in NaCl solution. *Arabian Journal of Chemistry*. 12(2), 236-248.

[3] Afia L., Salghi R., Bammou L., Bazzi L H., Hammouti B., Bazzi L. 2012. Application of Argan plant extract as green corrosion inhibitor for steel in 1 mol/L HCl. *Acta Metallurgica Sinica*. 25 (1), 10-18.

[4] Yurt A., Balaban A., UstÄun Kandemir S., Bereket G., Erk B. 2004. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*. 85, 420-426.

[5] Li X., Deng S., Fu H. 2010. Adsorption and inhibition effect of vanillin on cold rolled steel in 3.0 M H₃PO₄. *Progress in Organic Coatings*. 67, 420-426.

[6] Faustin M., Maciuk A., Salvin P., Roos C., Lebrini M. 2015. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies. *Corrosion Science*. 92, 287-300.

[7] Obot I B., Obi-Egbedi N O. 2011. Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations. *Current Applied Physics*. 11(3), 382-392.

[8] Ammar I A., El Khorafi F M. 1973. Adsorbability of Thiourea on Iron Cathodes. *Materials and Corrosion/Werksroffc und Korrosion*. 24(8), 702-707.