

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

ADJEBLI Sara et ABDOUNE Chahinez

Thème

**Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (X42) par
l'extrait de *laurier rose* dans le milieu acide chlorhydrique 0,5M.**

Prévus le 26/06/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M. BENCHIKH Abdelkader	MCB	Université de Bejaia	Président
M ^{me} . AMOURA Damia	MCB	Université de Bejaia	Examinateur
M. MAIZIA Radouane	MCB	Université de Bejaia	Encadrant
M.DJERMOUNE Atmane	Assistant de recherche au centre de recherche CRAPC	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaïa

Avant tout, nous tenons à remercier DIEU le tout puissant, le miséricordieux qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur M. MAIZIA Radouane maître de conférence classe (B) à l'université de Bejaia et Co-encadreur M. DJERMOUNE Atmane, assistant de recherche au centre de recherche CRAPC de Bejaia pour l'aide, le suivi et le grand intérêt accordé à notre travail ; Ainsi pour la patience dont ils nous ont fait part à notre égard et pour toutes les orientations qu'ils nous ont transmis.

Nous remercions ensuite l'ensemble des membres du jury, qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention notre travail. Leurs remarques et suggestions lors de l'analyse de notre travail nous permettront d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

On tient aussi à exprimé nos sincères remerciements aux techniciens de laboratoires du département de génie des procédés pour leur disponibilité.

Notre sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicaces

Avec l'aide d'allah le tout puissant, je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus difficiles de ce long chemin,

Ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie,

Mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis.

Merci beaucoup mes parents.

A mon frère : 'Ramzi'

A mes sœurs : 'Soulaf', 'Souzane' et 'Hadil'

Toutes mes amis : 'Wissem', 'Imene', 'Nedjet', 'Sabrina' et 'Kenza'.

A mon binôme : 'Sara' et sa famille.

Et à toutes personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Abdoune Chahinez.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	6
Figure.I.2 : (a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, (b) Corrosion générale d'une pièce en acier	8
Figure I.3: Corrosion localisée	9
Figure I.4 : Les différentes formes de la corrosion localisée	9
Figure.I.5 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable	12
Figure I.6 : Classement des inhibiteurs de corrosion	15
Figure I.7 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques.....	17
Figure I.8 : Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion	17
Figure I.9 : photographie des fleurs et feuilles de laurier rose	19

Chapitre II

Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel	28
Figure II.2 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.....	30
Figure II.3 : Représentation de l'impédance $Z(\omega)$: (a) diagramme de Nyquist et (b)diagramme de Bode.....	31
Figure II.4 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	32
Figure II.5 : Schéma du montage d'extraction à reflux.....	34
Figure II.6 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes	35

Figure II.7 : Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	36
Figure II.8 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique	37
Figure II.9 : Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure de l'angle de contact.....	38
Figure II.10 : Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®	39

Chapitre III

Figure III.1 : (a) Variation de la perte en poids en fonction de temps (b) l'efficacité inhibitrice, déduite après 1 jours d'immersion, en fonction de la concentration en inhibiteur vert (<i>LR</i>) dans 0,5M HCl.....	45
Figure III.2 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier X42 en fonction du temps dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur (<i>LR</i>)	47
Figure III.3 : Courbes de Tafel de l'acier X42 dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur (<i>LR</i>), $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	48
Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait (<i>LR</i>) à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	51
Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence de l'inhibiteur (<i>LR</i>) à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	51
Figure III.6 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés	52
Figure III.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier X42 dans HCl 0,5M en présence de l'extrait (<i>LR</i>)	55
Figure III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5 M (a) absence de l'extrait <i>IV</i> et (b) contenant $0,78 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait (<i>LR</i>), $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$	56
Figure III.9 : Variation de $\ln i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ dans HCl 0,5 M en absence et en présence de $0,78 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait (<i>LR</i>)	58

Figure III.10 : Spectres DRX de la surface d'acier X42, **(a)** après 24h d'immersion en milieu HCl 0,5 M seul et **(b)** 24h d'immersion en milieu HCl 0,5 M + 0,78 g.L⁻¹ d'inhibiteur vert (*LR*) 59

Figure III.11 : Mesures de l'angle de contact dans 0.5 M HCl, après 2h du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait (*LR*) 60

LISTE DES TABLEUX

Chapitre I

Tableau I.1: Influence de différents facteurs sur la corrosion 8

Chapitre II

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique..... 33

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur (LR) , calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel 49

Tableau III.2 : Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur(LR) 53

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M sans et avec 0,78 g.L⁻¹ de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel..... 57

Liste des abréviations

LR : Laurier rose

E_{corr} : Potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon (mV)

I_{corr} : Courant de corrosion (mA)

i_{corr} : Densité de courant de corrosion ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

η : l'efficacité d'inhibition (%)

ω : Pulsation ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)

w : Perte de poids ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

ba et bc : Les coefficients de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)

θ : Taux de recouvrement

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

R_d : la résistance de polarisation ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

R_p : Résistance de polarisation ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

R_{tc} : la résistance de transfert de charge ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

R_e : la résistance de solution ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

C_{dl} : Capacité de double couche ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)

f: Fréquence (Hz)

DRX: Diffraction des Rayons X

$\Delta G_{\text{ads}}^\circ$: L'énergie libre standard d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Généralités sur la corrosion	6
I.1.1. Définition de la corrosion	6
I.1.2. Les types de corrosion	6
I.1.2.1. Corrosion chimique (sèche)	7
I.1.2.2. Corrosion électrochimique	7
I.1.2.3. Corrosion biochimique (Bactérienne).....	7
I.1.3. Les facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion	7
I.1.4 Formes de la corrosion.....	8
I.1.4.1. Corrosion uniforme.....	8
I.1.4.2. Corrosion localisée.....	9
I.2. Méthodes d'étude de la corrosion	10
I.2.1. Méthodes classiques.....	10
I.2.1.1. Mesures de perte de masse.....	10
I.2.1.2. Dosages de la concentration de cations Mn^{+} en solution	10
I.2.1.3. Exploitation de la réaction de réduction :	11
I.2.1.4. Mesure de perte d'épaisseur	11
I.2.2. Méthodes électrochimiques	11
I.3. Moyens de lutte contre la corrosion.....	11
I.3.1. Protection par revêtements.....	12

I.3.2. Protection anodique	12
I.3.3. Protection cathodique.....	13
I.3.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion :	13
I.3.3.1. Définition	13
I.3.3.2. Propriétés	13
I.3.3.3. Domaines d'application	14
I.3.3.4. Classes d'inhibiteurs	14
I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles	18
I.5. Laurier rose :	18
I.5.1. Origine et répartition géographique :	18
I.5.2. Classification.....	19
I.5.3. Description botanique	19
Références bibliographiques.....	20

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1-Techniques d'étude.....	25
II.1.1 La gravimétrie.....	25
II.1.2 Méthodes électrochimiques.....	26
II.1.2.1 Méthodes stationnaires	26
II.1.2.2 Méthodes transitoires.....	28
II.2 Conditions expérimentales.....	33
II.2.1 L'acier d'étude API 5L-X42.....	33
II.2.2 Milieu électrolytique.....	33
II.2.3 Préparation des surfaces.....	33
II.2.4 Préparation de l'extrait (LR).....	34
II.2.5 Cellule électrochimique.....	35
II.3 Dispositifs expérimentaux.....	35

II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	35
II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.....	36
II.4 Protocoles expérimentaux.....	37
II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse.....	37
II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques.....	37
II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel	37
II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion	37
II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique	38
II.4.3 Analyse de surface.....	38
II.4.3.1 Angle de contact	38
II.4.3.2. Diffraction des rayons X.....	39
II.5 Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques.....	40
Références bibliographiques.....	41

Chapitre III: Résultats et Discussion

Aucune entrée de table des matières n'a été trouvée.

Conclusion générale.....	64
---------------------------------	-----------

Introduction générale

La corrosion est communément définie comme la dégradation d'un matériau métallique par son interaction physico-chimique avec l'environnement, qui affecte négativement ses propriétés, ses applications et entraîne de nombreuses pertes sur le plan économique et sécuritaire [1]. Les pertes économiques causées par la corrosion sont aujourd'hui énormes, estimées par NACE (National Association of Corrosion Engineers) est l'ordre de 1 à 5 % du produit national brut d'un pays industrialisé, en particulier dans des pays tels que : la Chine, les États-Unis, le Japon et l'Allemagne ...etc [2].

L'acier API 5L X42, constitue le type d'acier de notre étude, il doit son nom à sa limite d'élasticité minimale de 42100 Psi ou 290 Mpa. Le choix et l'importance de ce type acier, tient compte de sa large exploitation dans notre pays, comme étant un Oléoducs, ou pipe pour le transport de produits pétroliers depuis des gisements de Hassi Messaoud au sud de l'Algérie, vers les ports pétroliers et zones industrielles au nord.

Au cours des opérations de nettoyage, l'acidification des puits de pétrole, l'élimination des dépôts et de décapage des surfaces métalliques requiert le plus souvent l'emploi des solutions acides agressives. Pour pallier à ce problème, l'usage des inhibiteurs chimiques (organiques ou inorganiques) constitue l'une des techniques efficaces pour lutter contre la corrosion interne des structures en acier [3]. Actuellement, l'utilisation des inhibiteurs synthétiques (inhibiteurs organiques et inorganiques) a été sévèrement restreinte et limitée en raison de leur coût élevé, de leur bioaccumulation et de leur toxicité pour l'environnement et la santé humaine [4].

Dans ce contexte, de nombreux chercheurs se sont intéressés au développement et l'utilisation d'inhibiteurs verts qui sont écologiquement acceptable et biodégradable. Les inhibiteurs verts sont de riches sources des composés chimiques qui peuvent être extraits par des procédures simples et peu coûteuses à partir de produits naturels tels que les plantes médicinales, le bois, les racines, les feuilles, les graines et fruits...etc [5].

Plusieurs études ont été menées sur l'utilisation d'extraits verts en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier dans les milieux acides tels que : extrait de feuilles d'ortie [4], extrait d'avoine [6], extrait de feuilles d'olivier [7], extrait de soja [8], extrait de feuilles d'aloé vera [9], extrait de thym [10]...etc.

A notre connaissance, aucune recherche scientifique n'a été publiée sur l'étude de l'inhibition de la corrosion par l'extrait de *laurier rose* dans le milieu HCl.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressé à tester l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *laurier rose*, comme inhibiteur de corrosion de l'acier X42 dans le milieu acide chlorhydrique 0,5M.

L'étude que nous présentons dans ce mémoire est subdivisée en trois chapitres et se termine par une conclusion.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique relative à la corrosion et la présentation des méthodes de protection usuelles, l'utilisation d'inhibiteurs en général, ainsi que l'application des inhibiteurs verts en particulier.

Le second chapitre présente la méthode d'extraction, la description des méthodes d'étude de la corrosion et les conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, voltampérométrie et impédance électrochimique) ainsi que les méthodes d'analyse de de surface.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier X42 par l'extrait de *laurier rose* dans le milieu HCl à 0,5M. En tenant compte de l'effet de la concentration en inhibiteur et la température.

Une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

Références bibliographiques

- [1] C. Verma, E. E. Ebenso, et M. A. Quraishi, « Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review », *J. Mol. Liq.*, vol. 248, p. 927-942, 2017.
- [2] A. Sedik *et al.*, « Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical and surface morphological studies », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 107, p. 189-200, 2020.
- [3] S. A. Haddadi, E. Alibakhshi, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Mahdavian, « A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglans regia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution », *J. Mol. Liq.*, vol. 284, p. 682-699, 2019.
- [4] R. Maizia *et al.*, « Experimental assessment and molecular-level exploration of the mechanism of action of Nettle (*Urtica dioica* L.) plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for X38 mild steel in sulfuric acidic medium », *Arab. J. Chem.*, vol. 16, n° 8, p. 104988, 2023.
- [5] H. Gerengi, I. Uygur, M. Solomon, M. Yildiz, et H. Goksu, « Evaluation of the inhibitive effect of Diospyros kaki (Persimmon) leaves extract on St37 steel corrosion in acid medium », *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 4, p. 57-66, 2016.
- [6] A. Zaabar *et al.*, « OAT Extract as a Natural Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 3% NaCl Solution », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 28, n° 10, p. 2150084, 2021.
- [7] S. Touazi, M. Bučko, R. Maizia, S. Sahi, N. Zaidi, et L. Makhloufi, « Anticorrosion action of the olive leaf compounds extracted under optimal parameters as determined with experimental design », *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 88, n° 2, p. 169-182, 2023.
- [8] S. Wan *et al.*, « Soybean extract firstly used as a green corrosion inhibitor with high efficacy and yield for carbon steel in acidic medium », *Ind. Crops Prod.*, vol. 187, p. 115354, 2022.
- [9] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, et S. Y. Arman, « Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄ », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, p. 318-327, 2015.
- [10] A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, et H. M. Shiri, « Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 490, p. 444-451, 2017.

Chapitre I

Recherche bibliographique

Sommaire

I.1 Généralités sur la corrosion	6
I.1.1. Définition de la corrosion	6
I.1.2. Les types de corrosion	6
I.1.2.1. Corrosion chimique (sèche)	7
I.1.2.2. Corrosion électrochimique	7
I.1.2.3. Corrosion biochimique (Bactérienne).....	7
I.1.3. Les facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion	7
I.1.4 Formes de la corrosion.....	8
I.1.4.1. Corrosion uniforme	8
I.1.4.2. Corrosion localisée.....	8
I.2. Méthodes d'étude de la corrosion	9
I.2.1. Méthodes classiques.....	10
I.2.1.1. Mesures de perte de masse.....	10
I.2.1.2. Dosages de la concentration de cations Mn^{+} en solution	10
I.2.1.3. Exploitation de la réaction de réduction :	10
I.2.1.4. Mesure de perte d'épaisseur	11
I.2.2. Méthodes électrochimiques	11
I.3. Moyens de lutte contre la corrosion.....	11
I.3.1. Protection par revêtements.....	12
I.3.2. Protection anodique	12
I.3.3. Protection cathodique.....	12
I.3.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion :	13
I.3.3.1. Définition	13

I.3.3.2. Propriétés	13
I.3.3.3. Domaines d'application	13
I.3.3.4. Classes d'inhibiteurs	14
I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles	18
I.5. Laurier rose :	18
I.5.1. Origine et répartition géographique :	18
I.5.2. Classification.....	19
I.5.3. Description botanique	19
Références bibliographiques	20

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique est, également, présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion.

I.1 Généralités sur la corrosion

I.1.1. Définition de la corrosion

D'après la norme internationale ISO 8044 :1999, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [1].

Ou encore comme une réaction interrassiale irréversible d'un matériau avec son environnement [2, 3].

L'importance de l'étude de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (Figure I.1).

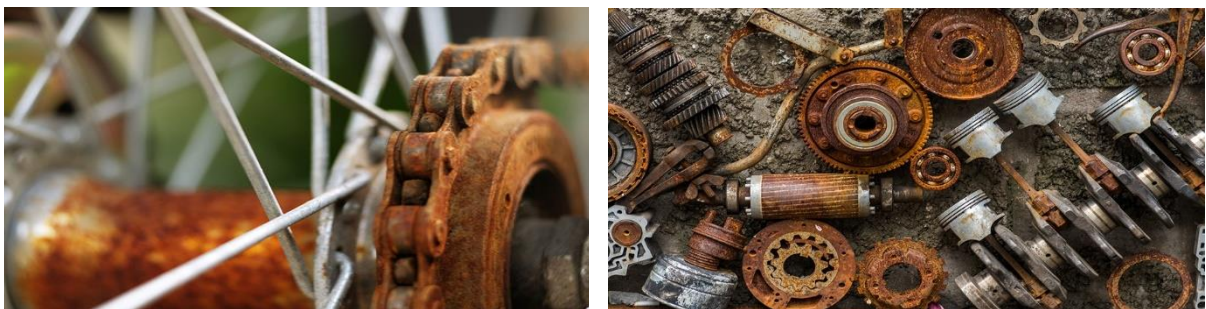


Figure I.1 : photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

I.1.2. Les types de corrosion

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

I.1.2.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase gazeuse. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. A titre d'exemple : l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air [4].

I.1.2.2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et l'électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de matériaux métalliques en milieu acide [5].

I.1.2.3. Corrosion biochimique (Bactérienne)

Elle Correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. L'attaque bactérienne apparait en particulier dans les canalisations enterrées et sur les coques des bateaux [6].

I.1.3. Les facteurs intervenant dans les différents phénomènes de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau I.1)

Tableau I.1: : Principaux facteurs de corrosion [7]:

Facteurs de milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif; - Teneur en oxygène; - PH du milieu; - Température; - Pression. 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage; - 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; - Tension mécanique; - Modification des revêtements protecteurs;

I.1.4 Formes de la corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications des propriétés physiques du métal. En général, Ces formes principales sont classées en deux grandes familles différentes : la corrosion généralisée (uniforme) et la corrosion localisée.

I.1.4.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.2) [8]. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [9]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins. Le taux de corrosion uniforme peut être facilement déterminé en mesurant la perte de masse, la quantité d'hydrogène libéré ou d'épaisseur [10].

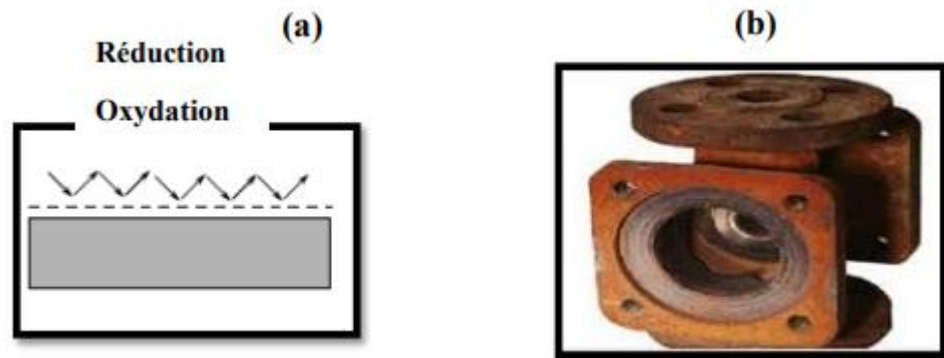


Figure.I.2 : (a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, (b) Corrosion générale d'une pièce en acier [11].

I.1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée intervient sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux. Car, l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal [12].



Figure I.3: Corrosion localisée [12].

Pour la corrosion localisée, nous distinguons plusieurs types que nous pouvons schématiser comme suit [13].

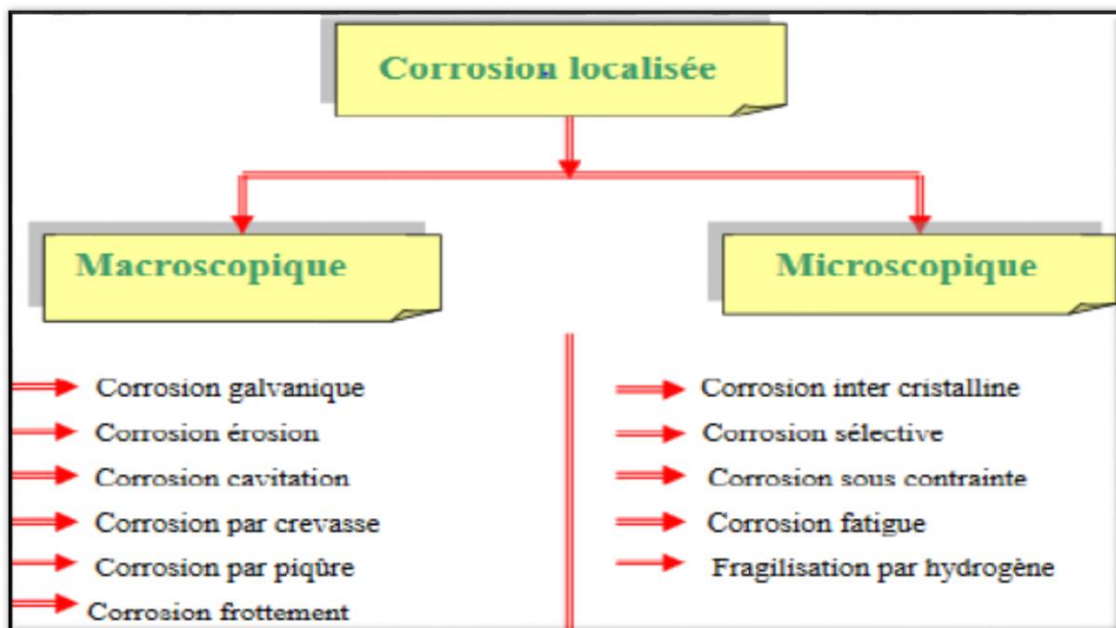


Figure I.4: Les différentes formes de la corrosion.

I.2. Méthodes d'étude de la corrosion

Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [14].

I.2.1. Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

I.2.1.1. Mesures de perte de masse

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion V_{corr} par la relation :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{I.1})$$

Avec : V_{corr} : vitesse de corrosion (cm/an).

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: perte de masse par unité de temps (g/an).

ρ : masse volumique du métal (g/cm^3).

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2).

I.2.1.2. Dosages de la concentration de cations Mn^+ en solution

$$V_{corr} = \frac{\Delta C \cdot V}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$: variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps (g/L.an).

V : volume de solution (L).

I.2.1.3. Exploitation de la réaction de réduction :

A condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. La mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$V_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{pour un cation divalent}) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}$: volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (L/an).

V_{mol} : volume molaire (22,4 L/mol, dans les conditions normales de température et de pression).

M : masse molaire (g/mol).

Remarque : dans le cas où le cation Mn^+ n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques.

I.2.1.4. Mesure de perte d'épaisseur

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel [15].

I.2.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en deux catégories : méthode stationnaire et méthode transitoire. Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre II.

I.3. Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [16, 17].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications, etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [18].

Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivants :

I.3.1. Protection par revêtements

Un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [19].

I.3.2. Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_{pass}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à i_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [20].

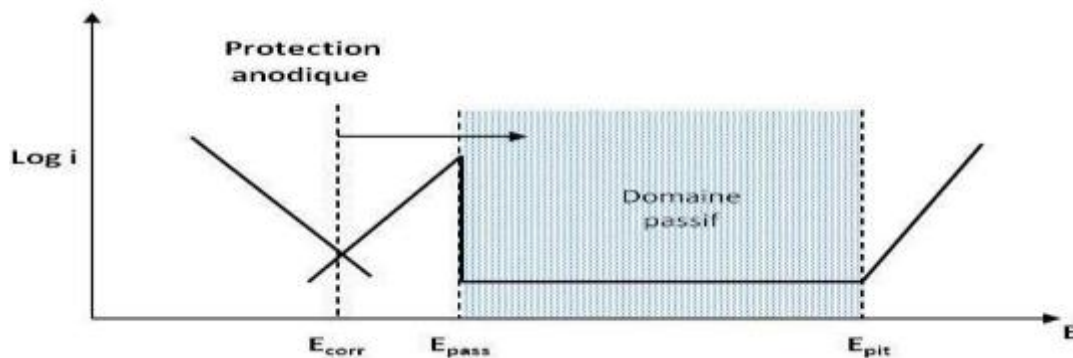


Figure.I.5 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable.

I.3.3. Protection cathodique

Cette technique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. La protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du

courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique. La protection cathodique peut, en principe, être appliquée à n'importe quelle structure métallique en contact avec un électrolyte. Dans la pratique son utilisation principale est de protéger les structures métalliques enterrées dans le sol ou immergées dans l'eau. Elle ne peut pas être employée pour empêcher la corrosion atmosphérique. La protection cathodique a été également appliquée avec succès à l'acier dans le béton [21].

I.3.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion :

I.3.3.1. Définition

D'après "National Association of Corrosion Engainer (NACE)" : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. Suivant la norme ISO 8044, l'inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif". Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion ; on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [22].

I.3.3.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [23] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques de ce dernier ;
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu et ne pas influencer la stabilité des espèces contenues dans le milieu ;
- Etre stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration, ;
- Etre peu coûteux ;

- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement ;

I.3.3.3. Domaines d'application

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [24] :

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

I.3.3.4. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de leur mode d'action, ou de la nature électrochimique du processus [25]:

a) Selon le domaine d'application :

- Inhibiteurs utilisés en milieux aqueux.
- Inhibiteurs utilisés en milieux organiques.
- Inhibiteurs utilisés en milieux gazeux.

b) Selon leur composition chimique :

- Inhibiteurs organiques.
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux).

c) Selon leur mode d'action :

- Inhibiteurs d'adsorption.
- Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

d) Selon la nature électrochimique du processus :

- Inhibiteurs anodiques.
- Inhibiteurs cathodiques.
- Inhibiteurs mixtes.

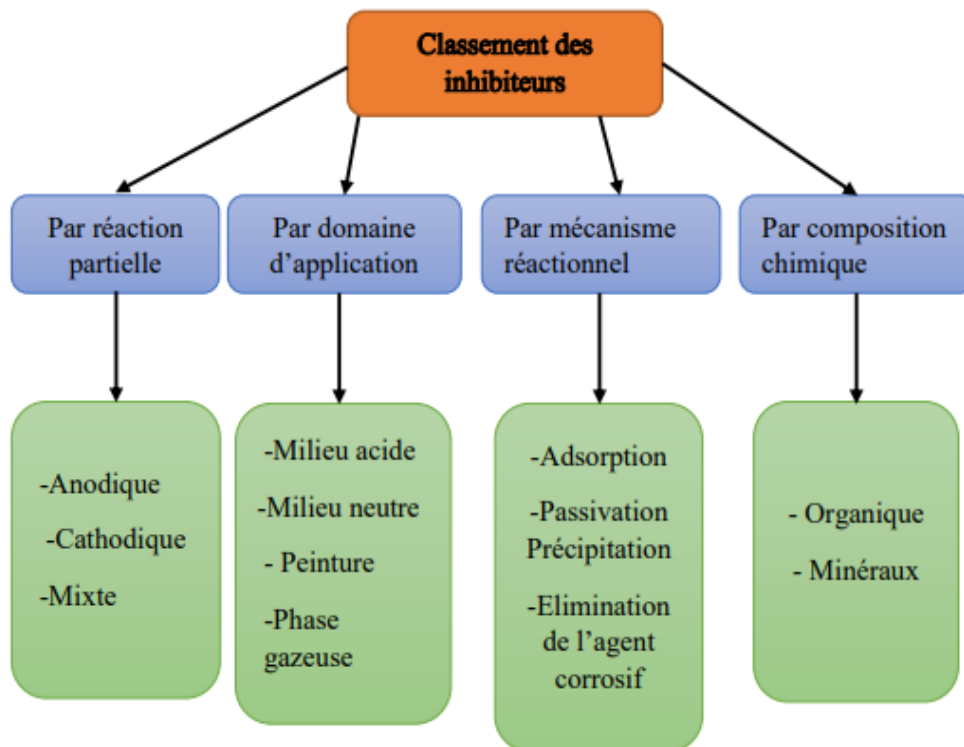


Figure I.6: Classement des de corrosion [26].

I.3.3.4.1 Classification selon la composition chimique

○ Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [27].

Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La radicale amine (-NH₂)
- Le radical mercato (-SH)

- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH)
 - **Les inhibiteurs minéraux :**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4 tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates...etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OR. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

I.3.3.4.2. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [28].

a) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques se traduisent par le ralentissement de la réaction anodique et donc par la diminution de la densité de courant anodique et le déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs positives. L'inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques où les atomes métalliques passent en solution. Ce sont généralement des composés inorganiques qui forment un film passif protecteur sur l'anode. L'intérêt de ce genre d'inhibiteur réside en sa capacité à recouvrir l'ensemble de l'anode. Mais le danger est que, en cas de concentration insuffisante en inhibiteur, la surface anodique restée non protégée subit une corrosion accélérée appelée corrosion par piqûre [29].

a) Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide). Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [30].

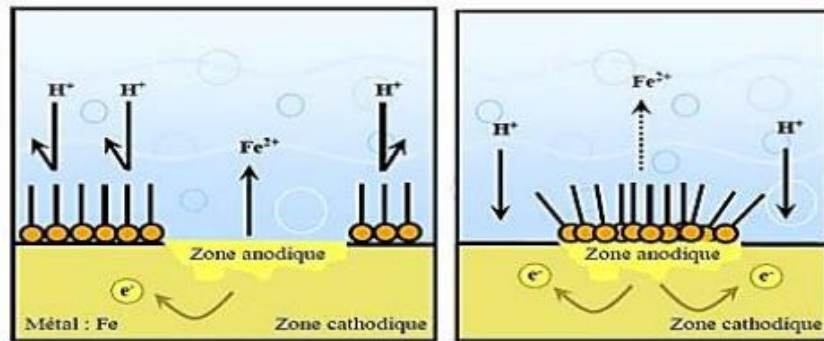


Figure I.7: Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).

b) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion mixtes sont principalement des composés organiques qui ne peuvent être ni classifiés comme inhibiteurs cathodiques ni comme inhibiteurs anodiques, car ils affectent les deux processus. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion mixtes est contrôlée par leur capacité à s'adsorber sur la surface du métal. Ce processus dépend fortement d'une part de la composition chimique et de la structure de l'inhibiteur et d'autre part de la morphologie, de la rugosité et de la composition de la surface métallique [31].

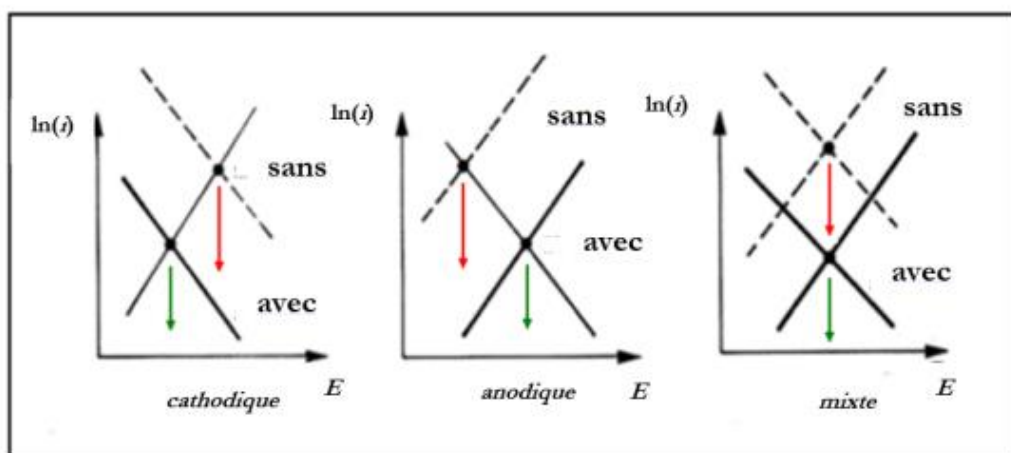


Figure I.8 : Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion.

I.3.3.4.3. Classification selon le mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [32].

I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques ou cancérigènes vis-à-vis des êtres humains. Ils peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages [33].

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

C'est dans ce contexte que nous nous intéressons aux extraits bruts de la plante de laurier rose qui sont testés en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M.

I.5. Laurier rose :**I.5.1. Origine et répartition géographique :**

Laurier rose se développe notamment aux pays du pourtour du bassin méditerranéen. Il serait originaire du Proche-Orient [34]. L'espèce croît spontanément sur les berges rocailleuses des rivières, parfois même dans les zones littorales, habituellement dévolues aux espèces halophiles. Adaptée à la sécheresse, laurier rose est très décoratif pour la beauté de ses fleurs [34, 35].

En Afrique du Nord, l'est assez *Nerium oleander*. Commun dans la zone steppique. Algérie sa présence est assez commune, surtout sur les alluvions et les terrains rocailleux. Il avance le long des oueds dans le Sahara du Nord et se retrouve dans les montagnes du Tassili et du Hoggar [33].

I.5.2. Classification

Selon la flore de l'Europe, laurier rose est classé comme suit [36] :

- **Règne** : Plantae
- **Division** : Angiospermae
- **Classe** : Dicotyledoneae
- **Ordre** : Gentianales
- **Famille** : Apocynaceae
- **Genre** : *Nerium*
- **Espèce** : *Nerium oleander*

I.5.3. Description botanique

Laurier rose est un arbrisseau dressé atteignant 2 à 4 m de hauteur, il peut atteindre les 5m de son blanchâtres et contiennent un suc laiteux peu abondant très astringent. Le bois contient également du suc amer, laiteux ou translucide, en grande quantité. Les feuilles persistantes verticillées par 3 ou opposées, allongées et coriaces elles sont lancéolées et mesurent jusqu'à 15 cm de long pour 2,5 cm de large en moyenne. Arborent une couleur vert foncé. Les fleurs, roses le plus souvent, sont disposées en corymbes terminaux. La corolle, mesurant 4 à 5 cm de diamètre, s'évase en cinq lobes étalés, peuvent être doubles ou simples d'une grande variété de coloris. Des fruits apparaissent par la suite. Il contient une certaine de petites graines du venteuse, surmontées d'une aigrette sessile qui facilite la dispersion par voie aérienne [37].



Figure.I.9: photographie des fleurs et feuilles de laurier rose

Références bibliographiques

- [1] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [2] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12 », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [3] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature », Pure & Appl. Chem., Vol. 61, No. 1, pp. 19-22, 1989.
- [4] M. Benzargoun, N. Touban, « Etude de L'effet inhibiteur sur l'extrait de plante CalotropisProcera (Krnaka) la corrosion de L'acier X70 en milieu acide HCl 1M », Mémoire de Master, université de Ghardaia, 2020.
- [5] O. Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [6] D. Amoura, « Utilisation de couche de polymères, de copolymères et de therpolymères conducteur pour les supercondensateurs et la protection contre la corrosion des métaux (Fe, Zn, ...) », PhD Thesis, Université de Bejaia-Abderrahmane Mira, 2017.
- [7] H. Makhloufi-Hammache et S. Salima, « Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate. », PhD Thesis, Université de Béjaia, 2010.
- [8] M. Serghini Idrissi, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V Rabat, Maroc, 2016.
- [9] S. Kherraf, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [10] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie. Du minerai au matériau », Edition Dunod, , p. 959, Paris, 2002
- [11] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12. PPUR presses polytechniques, 2003.

[12] L. T. Hamadi, « Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2014.

[13] C. Nargel, « Corrosion de l'aluminium », Edition Dunod, Paris, p. 92,1999.

[14] R. Baboian, « NACE Corrosion Engineer's Reference Book », NACE International the corrosion society, Houston, 2002.

[15] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques » Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2004.

[16] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 245,2002.

[17] B. Houda, « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.

[18] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », These de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.

[19] H. Nguyen Thi Le, « Élaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », PhD Thesis, Paris 6, 2002.

[20]. Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

[21] H. Al Hajjar, « Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.

[22] H. Derfouf-Talbi, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M », Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr-Belkaid– Tlemcen, 2019.

[23] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.

[24] A. Aliouali, « Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2017.

[25] L. Chaal «Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique, dans le milieu NaCl à 3%» Thèse de Magister, université de Bejaia, 2001.

[26] C. Lila, « Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique. d'un milieu na Cl₃° . », PhD Thesis, Université de Béjaia-Abderrahmane Mira, 2001.

[27] C. L. N. P. C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion. Hermès Science Publications, P.245,2002.

[28] Schaschl.E, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, usa, p. 28, 1973.

[29] S. Zaitri, R. Aitout, et F. Goudjil, « Utilisation des huiles essentielles de plantes comme inhibiteurs de corrosion de l'acier » Mémoire Master, Université de Béjaia, 2020.

[30] K. Zahi et N. Zahouani, « Etude de l'effet de l'inhibition de l'hydrolat de la plante « Pituranthos Chloranthus » sur la corrosion de l'acier X70 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 1M », PhD Thesis, université de ghardaia,2019.

[31] N. Aimeur, « Contribution à l'étude de la biocorrosion de l'acier au carbone en eau de mer naturelle, influence de certaines bactéries genre bacillus sur l'inhibition de cette corrosion PhD Thesis, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2019.

[32] J.G.N. Thomas, 5 th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 15-19 sept P 453, 1980.

[33] I.Zerzour, «Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca virosa L. et Verbascum thapsus L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M », Mémoire de master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, 2020.

[34] B. Houda et D. Ahlem, « Protection de l'acier contre les effets de salinité Cl », Mémoire de Master, Université de de Bordj Bou Arreridj, 2020.

[35] I. Zerzour, « Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M », Mémoire de master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, 2020.

[36] L. Delille. Les plantes médicinales d'Algérie, Berti éditions, Alger, pp. 141-142, 2007

[37] J. Bruneton. Plantes toxiques : végétaux dangereux pour l'homme et les animaux, 2ème édition, pp.129-136. 2001.

Sommaire

II.1-Techniques d'étude	25
II.1.1 La gravimétrie.....	25
II.1.2 Méthodes électrochimiques	26
II.1.2.1 Méthodes stationnaires	26
II.1.2.2 Méthodes transitoires	28
II.2 Conditions expérimentales	33
II.2.1 L'acier d'étude API 5L-X42.....	33
II.2.2 Milieu électrolytique.....	33
II.2.3 Préparation des surfaces	33
II.2.4 Préparation de l'extrait (LR).....	34
II.2.5 Cellule électrochimique	35
II.3 Dispositifs expérimentaux	35
II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	35
II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique	36
II.4 Protocoles expérimentaux.....	37
II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse	37
II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques	37
II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel	37
II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion	37
II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique	38
II.4.3 Analyse de surface	38
II.4.3.1 Angle de contact	38
II.4.3.2. Diffraction des rayons X	39
II.5 Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques.....	40
Références bibliographiques	41

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux. Par la suite, nous décrirons les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser l'état de surface des échantillons. Ceci permettra d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1-Techniques d'étude

Un processus électrochimique global peut être fractionné en plusieurs réactions chimiques ou électrochimiques élémentaires. Etant donné la complexité des phénomènes de corrosion, l'utilisation de techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires s'impose, afin de tenir compte de l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale, d'une part, et de séparer les différentes réactions élémentaires du processus électrochimique, d'autre part [1].

Pour étudier l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur *laurier rose* (LR), trois types de méthodes ont été retenus à savoir la perte de masse, les méthodes électrochimiques et les techniques d'analyse de surface.

II.1.1 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas de remonter aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence de l'inhibiteur [2]. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{I.1})$$

V : vitesse peut être exprimé en ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

$$\Delta m = m_i - m_f ;$$

m_i : masse de l'échantillon avant test en (g) ;

m_f : masse de l'échantillon après test en (g), S: surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en (cm²), t : temps d'immersion en (h).

II.1.2 Méthodes électrochimiques

L'étude de la corrosion en environnement humide remonte aux années 1930, mais jusqu'aux années cinquante, le seul paramètre électrochimique permettant de caractériser un matériau se corrodant était son potentiel de corrosion libre, ou ce qu'on appelle le potentiel en circuit ouvert (OCP), mesuré par rapport à une électrode de référence, via un voltmètre. L'apparition des potentiostats électronique ont permis dès 1954, d'accéder à presque toutes les caractéristiques courant-potentiel, reliant ainsi la corrosion à des réactions anodiques et cathodiques bien définies. L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures, voir quelques minutes, de réaliser les essais et de remonter à la vitesse de corrosion [4].

Ces méthodes ont certains avantages et inconvénients, on cite [5]:

- ✓ Permettent d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion,
- ✓ Elles sont suffisamment sensibles pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion,
- ✓ Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion peuvent être classées en deux groupes: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.1.2.1 Méthodes stationnaires

Les méthodes électrochimiques stationnaires permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus de corrosion. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints.

II.1.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les diagrammes d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus

immédiatement mesurable. En outre, c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [6].

Ainsi les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) peuvent fournir des informations sur le types de l'inhibiteur [7]:

- ✓ Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu agressif, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives.
- ✓ Si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique. E_{corr} se déplace vers des valeurs plus positives.
- ✓ Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

II.1.2.1.2 Courbe de polarisation

La Voltammétrie à balayage linéaire consiste à imposer une rampe de potentiel, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, par variation linéaire du potentiel dans le temps, et à mesurer le courant traversant l'électrode de travail. On trace ainsi une courbe de variation intensité-potentiel appelée courbe de polarisation. On impose le plus souvent une vitesse de balayage suffisamment faible, pour pouvoir considérer notre système quasi-stationnaire [8].

Par extrapolation des droites de Tafel (Figure II.1), cette méthode permet de déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), et la résistance de polarisation (R_p).

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 les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}) 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 [9].

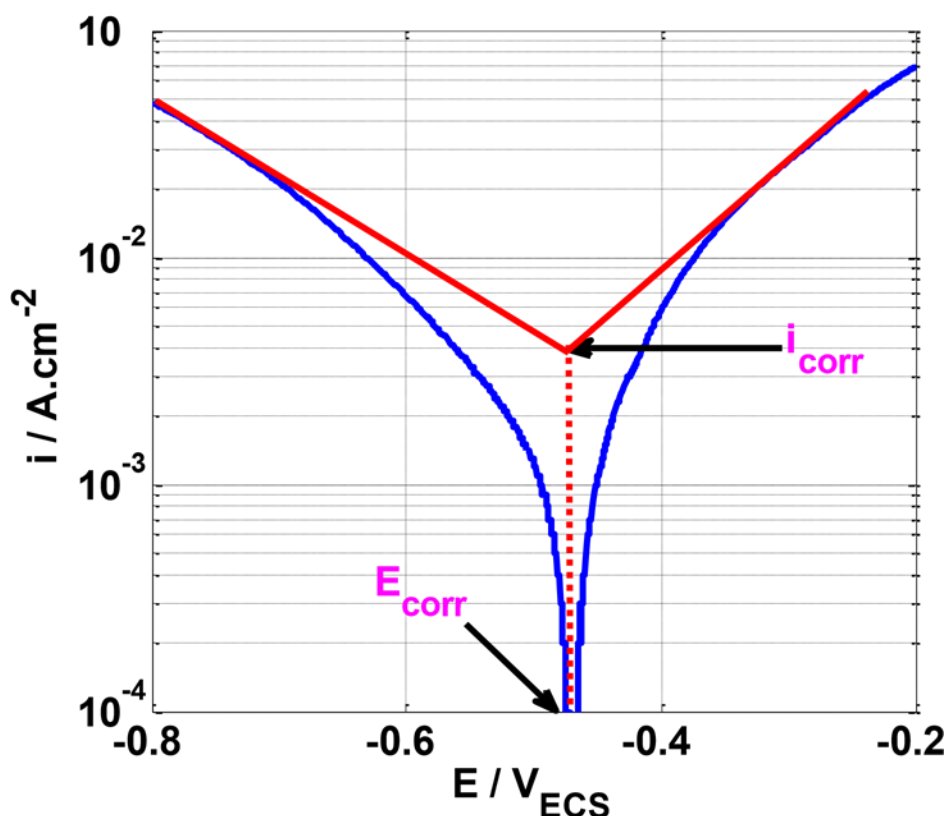


Figure II.1: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Cette technique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.1.2.2 Méthodes transitoires

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires permettent la séparation des différentes réactions élémentaires du processus électrochimique global. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque on veut étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu [10].

II.1.2.2.1 Chronopotentiométrie

Cette technique consiste à imposer une densité de courant constante et à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps.

II.1.2.2.2 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire, fondée sur la mesure de fonction de transfert, suite à l'application d'une perturbation de faible amplitude. Le potentiel ou le courant de perturbation est un signal sinusoïdal, appliqué en un point de fonctionnement E_0 qui est supposé quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure.

Cette technique permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [13] :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges et la double couche électrique)
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences tels que le processus de diffusion ou d'adsorption.

a. Principe de la technique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en mode « potention » consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant E_0 (Figure.II.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvano ». Dans ce cas, c'est une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée [7]. Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction $I=f(E)$ pour satisfaire le critère de linéarité dans le domaine perturbé (Figure.II.2). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface.

Le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{III.3})$$

Avec ω , la pulsation (en rad.s^{-1}) reliée à la fréquence f (en Hz) par $\omega=2\pi f$ et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

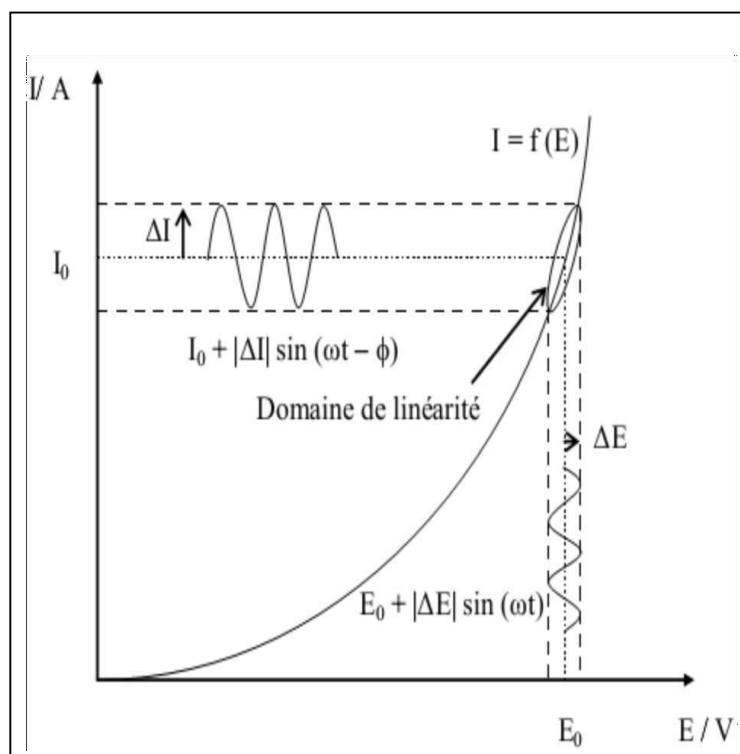


Figure II.2: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.4})$$

$\Delta(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$ peut être écrit sous deux formes équivalentes :

- Forme algébrique :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.5})$$

- Forme exponentiel :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II.6})$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, φ est le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \cos(\varphi) \quad (\text{II.7})$$

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cdot \sin(\omega) \quad (\text{III.8})$$

Tel que :

$$|Z(\omega)| = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r}$$

b. Représentation graphique des données

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (Figure II.3) :

-Plan complexe de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire $-Z_j(\omega)$ est tracé en fonction de la partie réelle Z_r pour différentes fréquences. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, car sinon les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Nos résultats expérimentaux d'impédance seront donnés selon cette représentation.

-Plan de Bode qui consiste à porter le logarithme du module ($\log|Z|$) et l'angle de déphasage (φ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$. L'analyse f en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

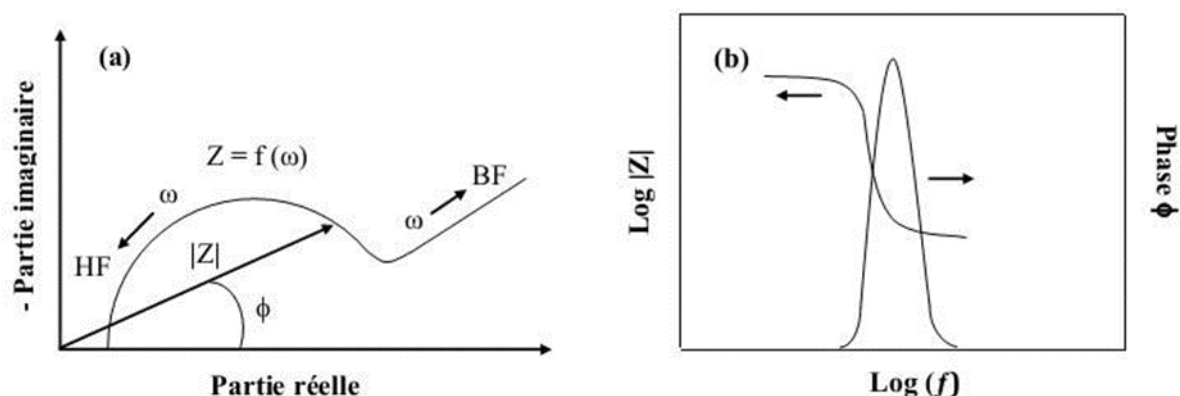


Figure.II.3 : Représentation de l'impédance $Z(\omega)$: (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode.

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins représentatif pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

c. Transfert de charge pur

L'impédance globale $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte (R_e) à la limite des hautes fréquences et la capacité de la double couche (C_{dc}), se réduit à un demi-cercle comme le montre la Figure II.4. L'impédance faradique Z_F se réduit donc à une seule résistance de transfert de charge notée R_t ou R_{tc} à la limite des basses fréquences.

$$Z_f = \frac{R.T}{n.F.I_0} \quad (\text{II.9})$$

La capacité de la double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique f_{max} , correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance, et de la résistance de transfert de charge :

$$C_{dl} = \frac{1}{2.\pi .f_{max}.R_{tc}} \quad (\text{II.10})$$

Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge R_t à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche C_{dc} .

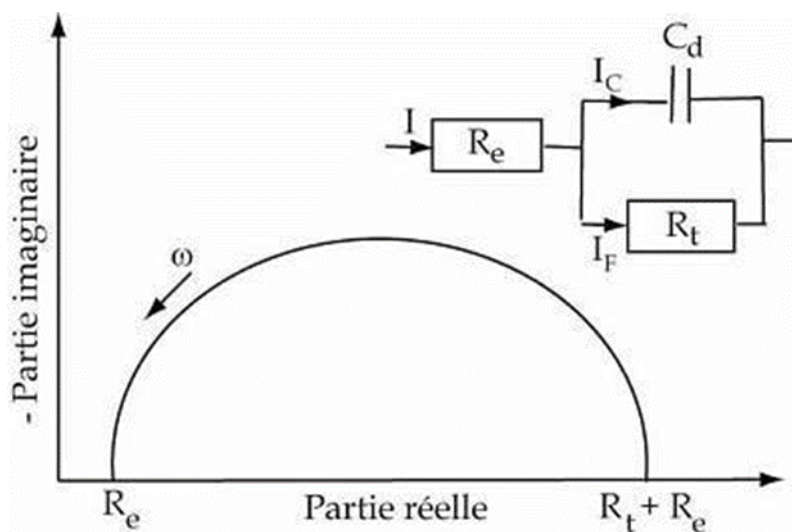


Figure II.4 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [14].

II.2 Conditions expérimentales

II.2.1 L'acier d'étude API 5L-X42

L'acier API 5L X42, utilisé comme électrode de travail, est connu sous le nom de tube L290 (selon la norme ISO 3183), doit son nom à sa limite d'élasticité minimale de 42100 Psi ou 290 Mpa. Il est couramment utilisé dans les industries pétrolières, les raffineries, les centrales électriques...etc. Sa composition chimique est donnée dans le tableau (II-1).

- API signifie : American Petroleum Institute.
- 5L signifie : pipeline.
- X42 signifie : le grade de l'acier.

Tableau II-1: Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique.

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Fe
Teneur	0,23	1,18	0,1	0,01	0,01	0,4	0,4	0,035	0,020	97,595

Le choix et l'importance de ce type d'acier, tiens compte de sa large exploitation dans notre pays, comme étant un Oléoducs (transport des produits pétroliers depuis des gisements de Hassi Messaoud (HM) au sud de l'Algérie, vers les ports pétroliers et zones industrielles au nord)

II.2.2 Milieu électrolytique

Afin d'étudier l'efficacité de l'extrait de *laurier Rose (LR)* sur la protection de l'acier X42 contre la corrosion, une solution contenant de chlorure d'hydrogène (HCl à 0,5M) est préparée à partir d'une solution commerciale de chlorure d'hydrogène et de l'eau distillée. Le volume de la solution considérée est égal à 100 ml.

II.2.3 Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier X42 ont subi, avant chaque expérience, un polissage avec du papier abrasif au carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (allant de grade 120 jusqu'à 1200 grains /cm), en suite, la surface des échantillons est rincée avec de l'eau distillée, puis un dégraissage à l'éthanol.

II.2.4 Préparation de l'extrait (LR)

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est à base d'extrait des feuilles de plante *Laurier Rose (LR)*. Le choix de cette plante est guidé par plusieurs facteurs :

- ✓ Produit naturel.
- ✓ La disponibilité.
- ✓ Non couteuse.

Les feuilles de *Laurier Rose (LR)* ont été cueillies, elles ont été séchées dans une étuve, à température de 40°C pendant 24h afin d'éliminer toutes traces d'eau. Après séchage, les feuilles ont été broyées afin d'obtenir une poudre fine et homogène qui va servir pour la préparation de l'extrait. Ce dernier est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau, en mélangeant 5 g de poudre sèche dans 50 ml d'eau distillée, puis chauffé pendant une heure (Figure II.5). Le reflux sera filtré par la suite afin d'éliminer toute contamination.

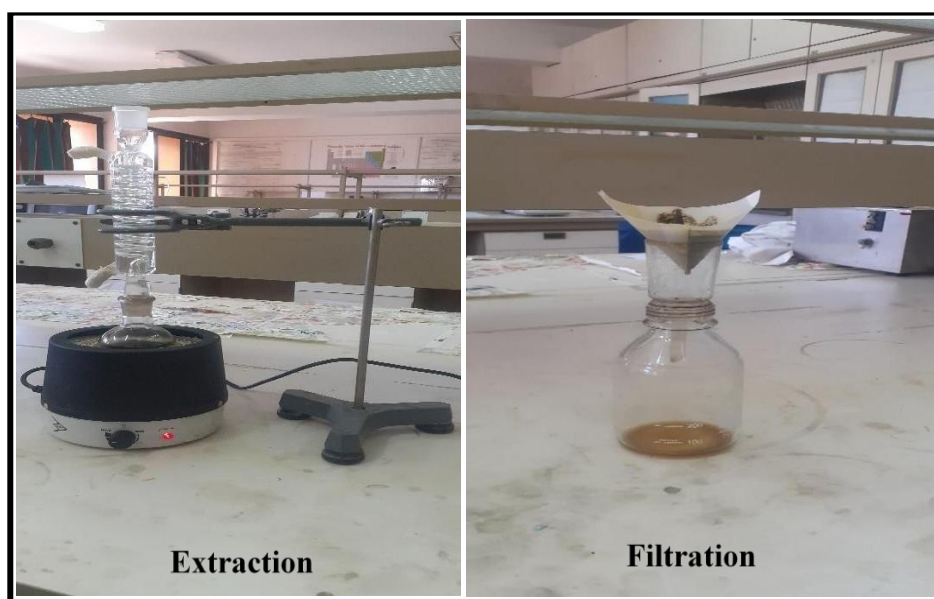


Figure II.5 : Schéma du montage d'extraction à reflux.

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 ml du filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé [15]. Avant chaque expérience, un volume de la solution de HCl 0,5M est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillée afin d'obtenir une solution de HCl à 0,5M et une concentration donnée de l'extrait. Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre 0.052 et 2.6 g.L⁻¹, en vue de déterminer la concentration optimale.

II.2.5 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule cylindrique de contenance d'environ 100 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, ayant une entrée et une sortie pour une éventuelle recirculation de fluide thermostaté. Un montage conventionnel est équipé de trois électrodes (figure II.6) : l'acier au carbone comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCL saturé (ECS) comme électrode de référence (ER). Cette dernière présente un potentiel de + 0.241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ENH) à 25°C. Elle est placée près de l'électrode de travail afin de minimiser l'influence de la chute ohmique [16]. L'électrode de travail, est une plaque en acier (API 5L-X42) de surface active de 1 cm² est enrobée de résine, disposé face à la contre-électrode. La contre électrode c'est une grille en platine qui a pour rôle, d'assurer le passage de courant dans notre cellule.

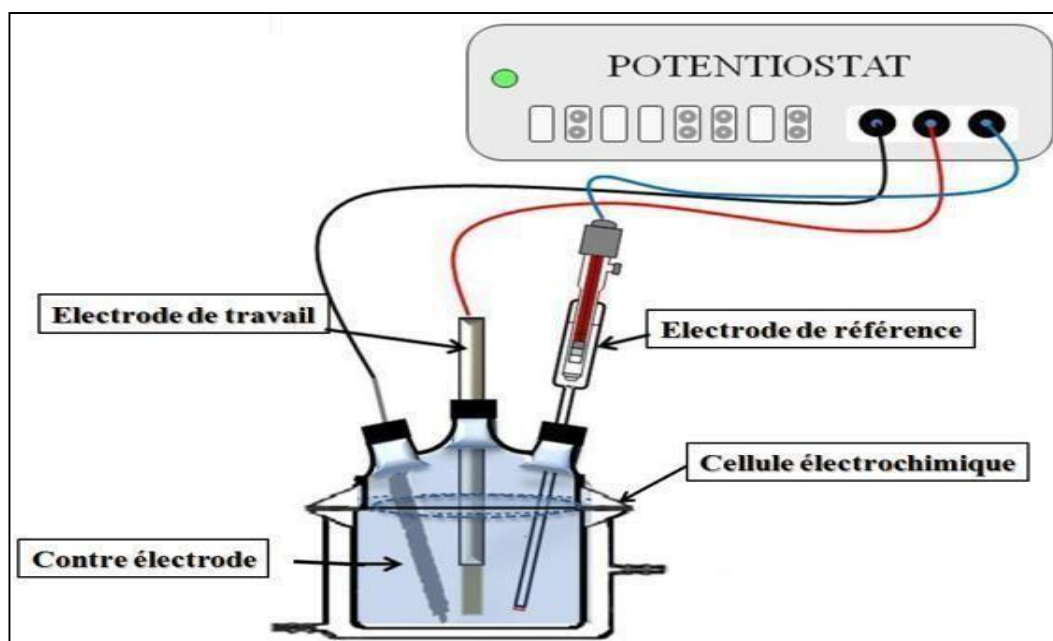


Figure.II.6 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

II.3 Dispositifs expérimentaux

Pour effectuer nos expérimentations, nous avons utilisé deux montages énumérés ci-dessous :

II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique

Schématisé par la figure II.7, ce montage est constitué de :

- **Une cellule de mesure** : décrite précédemment, elle comporte essentiellement la cellule en verre, l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode ;
- **Un bain marie** : c'est un petit réservoir de stockage d'eau, mené d'une pompe ayant un système de régulation de température. Cette eau nous servira du fluide thermostat pour maintenir la température de l'électrolyte à une valeur voulue ;
- **Un potentiostat** : de type PGP 201 assisté par un **micro-ordinateur** : il permet la réalisation de plusieurs mesures électrochimiques (potentiostatique, chronopotentiométrie, galvanostatique, saut de potentiel, etc.). Ce potentiostat est piloté par un logiciel volta master 4 permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.

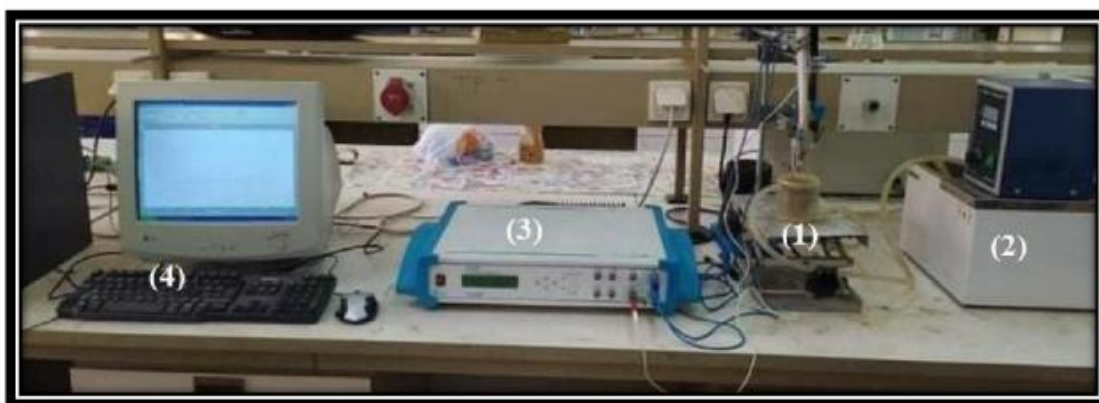


Figure II.7: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique

II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont effectuées grâce à un montage constitué essentiellement d'un impédance mètre de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat. Cet analyseur de fréquence est piloté par un logiciel (Nova 1.9) permettant d'effectuer des mesures d'impédance. La gamme d'amplitude, des perturbations sinusoïdales, préconisée par le constructeur va de 0,01 à 0,35V. Les fréquences de mesures et le nombre de points sont ajustés automatiquement (Figure II.8).

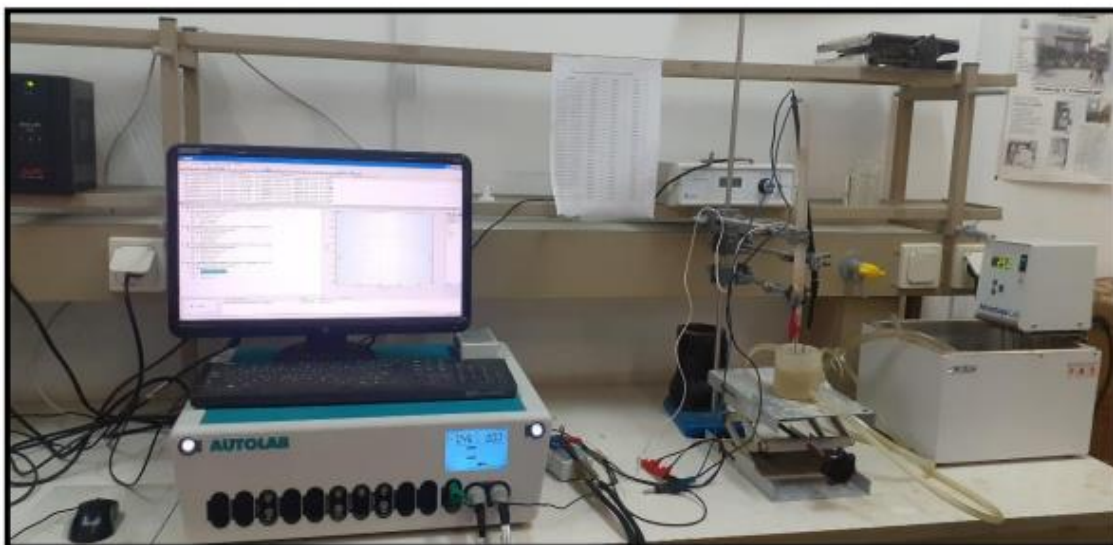


Figure.II.8 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.

II.4 Protocoles expérimentaux

II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse

Cette technique a été utilisée afin d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur. Des mesures de perte de masse ont été effectuées après chaque 24h pendant 15 jours, dans une solution corrosive de HCl 0.5 M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur laurier rose. Les expériences sont effectuées à une température de 25°C à l'air atmosphérique.

II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques

II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique pour différentes concentrations de l'extrait (*LR*) et pour différentes températures. Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement de -900 mV à -200 mV à la vitesse de balayage de 1 mV.s⁻¹

II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion a été suivi en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (*LR*) pendant deux heures à la température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$).

II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel de corrosion, pour différentes concentrations de l'inhibiteur (*LR*). Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz et avec une amplitude de 10 mV.

II.4.3 Analyse de surface

II.4.3.1 Angle de contact

Les essais ont été réalisés par la méthode de la goutte posée. La méthode consiste à déposer une goutte du solvant (eau) de 5 μl sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une micro seringue. Les échantillons sont constitués de plaques rectangulaires en acier X42. Les échantillons polis, rincés et séchés ont été immergés pendant 2 h dans HCl 0,5M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (*LR*) à une température de 25°C à l'air atmosphérique. Ensuite, ils sont retirés de la solution et séchés avant d'être placés sur la platine du goniomètre G10 de KRÜSS® (Figure II.9).

Le profil de cette goutte déposée sur la surface à étudier, est alors observé juste après le dépôt de la goutte. L'image de la goutte est prise via une caméra vidéo, et l'angle de contact est mesuré automatiquement par le logiciel de l'appareil ADVANCE®. Une moyenne des mesures de l'angle de contact est effectuée sur trois gouttes d'eau déposées à des endroits différents de la surface

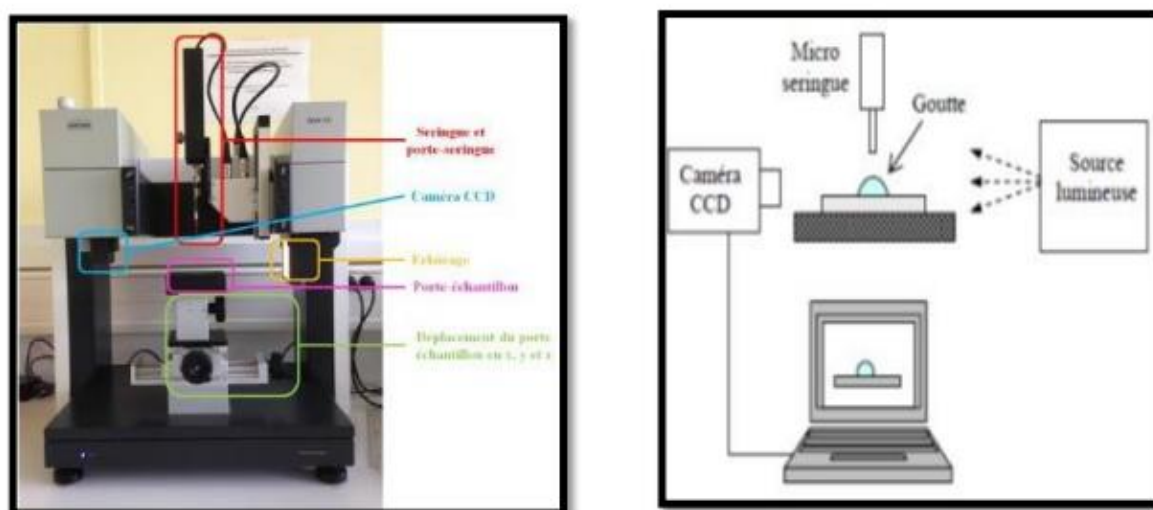


Figure II.9: Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure de l'angle de contact.

II.4.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure cristalline d'un matériau cristallin ou semi-cristallin. Cette méthode permet d'obtenir des informations à l'échelle de l'atome. En effet, elle résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, avec le milieu périodique de la matière cristallisée [8].

Cette méthode permet une analyse qualitative et quantitative. Elle permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique). Les positions et les intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux ont été étudié et son répertoriés dans des bases de données. La composition d'un diffractomètre expérimentales avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans notre cas, La diffraction des rayons X se voit comme l'un des outils les plus utilisés pour déterminer la nature des composés formés sur la surface de l'électrode.

L'appareil utilisé pour l'analyse par un diffractomètre de type Panalytical Empyrean® série 3 (Figure II.10). L'analyse est effectuée en mode Gonio, avec l'introduction d'un monochromateur sur le préfix coté diffracté afin d'éviter le phénomène de fluorescence du fer, Sous une tension d'accélération de 45 kV et une intensité de 40 mA avec anode en cuivre. Le pas angulaire d'enregistrement est de 0.0260 degré (2θ) et un temps de 20 secondes/pas. L'analyse est faite après immersion des échantillons d'acier X42 dans une solution de HCl 0.5M en absence et en présence d'extrait (LR) pendant 24h.



Figure.II.10: Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®

II.5 Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques

Pour les mesures intensité-potentiel (courbes de polarisation) et chronopotentiométrie (E_{corr} en fonction de temps), notre chaîne d'acquisition repose essentiellement sur le logiciel voltmaster qui permet l'acquisition et le stockage des signaux électriques des différentes expérimentations dans des fichiers ayant une extension CRV. Ces signaux sont ensuite transférés et traités sous le logiciel MATLAB[®]. Pour les mesures d'impédance électrochimique, l'analyseur de fréquence est contrôlé par une carte graphique FRA qui permet de visualiser et d'enregistrer les mesures d'impédance sous différentes formes à savoir les plans de Nyquist et de Bode. Une fois les signaux enregistrés dans des fichiers ayant une extension pfr; ce logiciel permet leur conversion en format txt pour être traités ensuite sous le logiciel MATLAB[®] et ZsimpWin[®].

Références bibliographiques

- [1] B. Laidi, « Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin ». Mémoire de Magister, Université de SKIKDA, 2008
- [2] M. Lebrini, « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », PhD Thesis, Lille 1, 2005.
- [3] B. W. Rossiter et J. F. Hamilton, *Physical methods of chemistry*. 1986.
- [4] E. L. Liening, « Electrochemical Corrosion Testing Techniques », *Natl. Assoc. Corros. Eng. Process Ind. Corros. Theory Pract.*, p. 85-122, 1986.
- [5] B. Assouli, « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [6] E. L. Din-Stirbu, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2005.
- [7] A. Zaabar, « Electrodéposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) », *Appl. L'extrait À Corros. Dr. Thesis Univ. Bejaia*, 2015.
- [8] V. G. Levich, « Physicochemical hydrodynamics », 1962.
- [9] M. Bilel, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2011.
- [10] M. Faustin, « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », PhD Thesis, Antilles-Guyane, 2013.
- [11] C. M. Brett, I. A. Gomes, et J. P. Martins, « The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions », *Corros. Sci.*, vol. 36, n° 6, p. 915-923, 1994.
- [12] R. Rosset, P. Sok, G. Poindessous, M. B. Amor, et K. Walha, « Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie », *Comptes Rendus Académie Sci. -Ser. IIC-Chem.*, vol. 1, n° 12, p. 751-759, 1998.
- [13] D. Landolt, « Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux », Press. Univ. Polytech. Romaines, 1993.

[14] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2005.

[15] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, et M. Saadawy, « The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 5, p. 1038-1042, 2009.

[16] W. Neil, C. Garrard, « The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride », *Corros. Sci.*, vol. 36, n° 5, p. 837-851, 1994.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Sommaire

III.1- Etude gravimétrique.....	44
III.2 Etude électrochimique.....	46
III.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	46
III.2.2- Courbes de polarisation.....	47
III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	50
III.3- Isotherme d'absorption.....	53
III.4- Effet de température.....	56
III.5 Analyse de surface.....	59
III.5.1- Analyse par diffraction des rayons.....	59
III.5.2- Angle de contact.....	60
Références bibliographiques.....	61

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de plante de Laurier Rose, du nom scientifique « Nerium Oleander », sur la corrosion de l'acier X42 en milieu acide chlorhydrique (0,5M HCl). L'efficacité de cet inhibiteur a été évaluée en utilisant la gravimétrie suivie d'une caractérisation électrochimique et physico-chimique plus approfondie. L'extrait de Laurier Rose (LR) est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau. Nous avons choisi l'eau comme solvant d'extraction pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

III.1- Etude gravimétrique

Les mesures de la perte de poids sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important [1].

Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont : 1,2cm x 1,2cm x 0.7cm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur (LR). Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée après chaque 24 heures d'immersion pendant 15 jours, à la température ambiante (25 ± 1 °C).

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation III.1 ci-dessous :

$$\eta(\%) = \left[\frac{W - W_{inh}}{W} \right] * 100 \quad \text{(III.1)}$$

Où W et W_{inh} sont les valeurs de la perte de masse de l'acier après immersion sans et avec inhibiteur (LR), respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus de la perte de masse et de l'efficacité inhibitrice) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait (LR) dans la solution HCl 0,5M sont présentés sur la Figure III.1.

L'analyse des résultats de la Figure III.1 montre clairement que l'augmentation de la concentration de l'extrait (LR) conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice (η), même à faible concentration en inhibiteur (LR). Cette diminution est peut-être due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur (LR) sur la surface de l'acier X42. Ainsi on constate que , l'efficacité inhibitrice (η) est presque constante,

au-delà de la concentration $C \geq 0,78 \text{ g/L}$, et est égale à 84,59%, donc, nous considérons la concentration $0,78 \text{ g/L}$ comme la valeur optimale de cet inhibiteur.

D'après les résultats de la perte en poids, on peut conclure que, l'extrait (*LR*) possède d'excellentes propriétés inhibitrices contre la corrosion de l'acier X42 en milieu acide chlorhydrique.

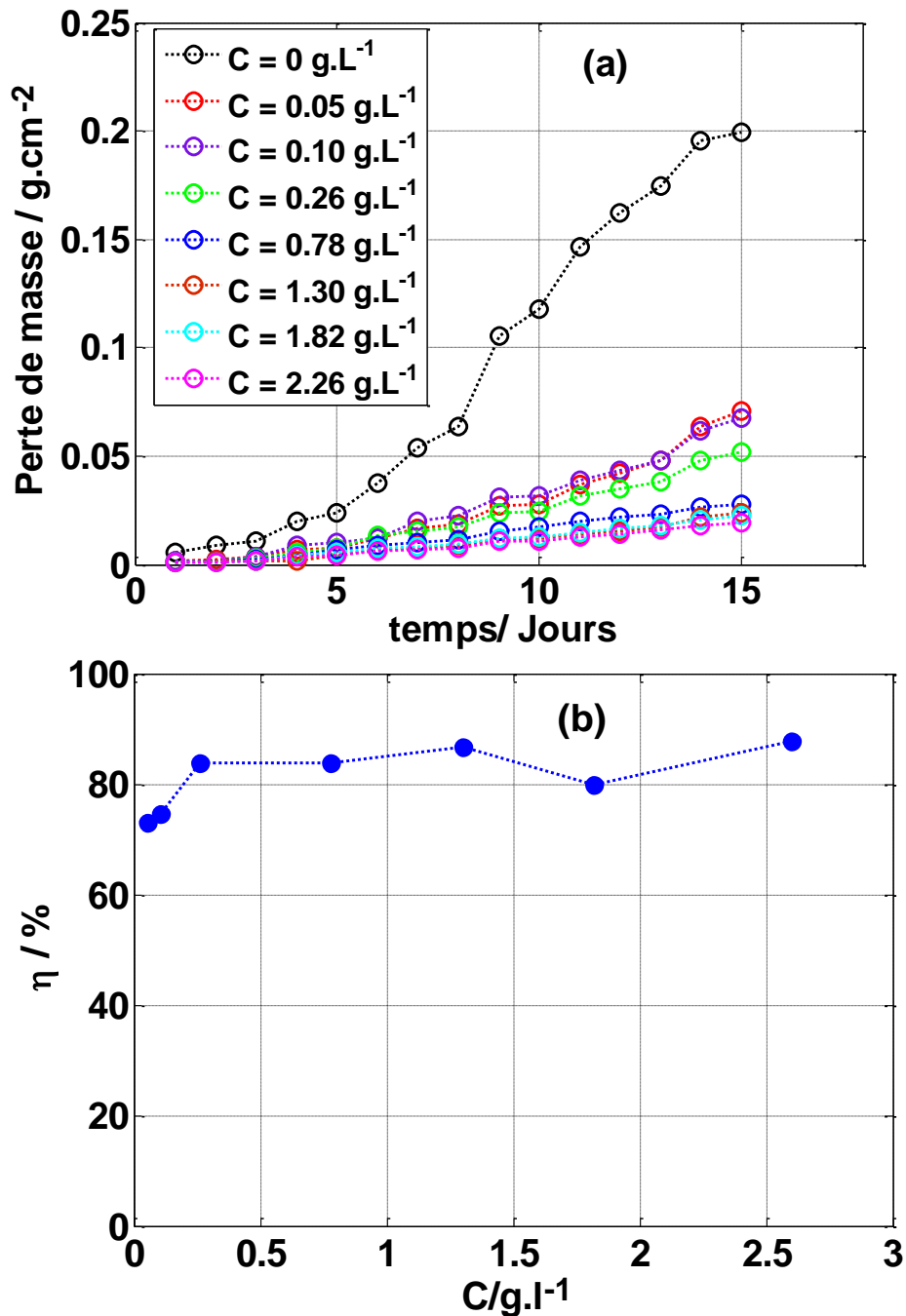


Figure III.1. (a) Variation de la perte en poids en fonction de temps (b) l'efficacité inhibitrice, déduite après 1 jours d'immersion, en fonction de la concentration en inhibiteur vert (*LR*) dans 0,5M HCl.

III.2 Etude électrochimique

L'étude de la corrosion par la méthode gravimétrique, ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, bruit électrochimique...etc.) constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques permet d'accéder à la vitesse de corrosion, au type de corrosion, les différentes étapes élémentaires de la réaction électrochimique (diffusion, transfert d'électron, adsorption et désorption) et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge...etc.).

III.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

Avant d'étudier de manière approfondie le comportement de l'acier X42 contre la corrosion, il est très intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre qui est le potentiel de corrosion, elle ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [2].

Les courbes obtenues pour une durée d'immersion de 2 heures et pour différentes concentrations en inhibiteur (*LR*) sont représentées sur la Figure III.2

D'après la Figure III.2, nous observons que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives (cathodiquement) avec l'addition de l'extrait (*LR*). Ce déplacement du potentiel de corrosion peut-être expliqué par l'adsorption des molécules de l'inhibiteur (*LR*) sur la surface de l'acier X42. Ainsi, on remarque que le potentiel de corrosion se stabilise après 2000s d'immersion pour toutes les concentrations.

D'après ces résultats, on peut conclure que l'action de cet inhibiteur est de type mixte, car la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) sans et avec inhibiteur est inférieur à 85 mV ($\Delta E < 85 \text{ mV}$) [3, 4].

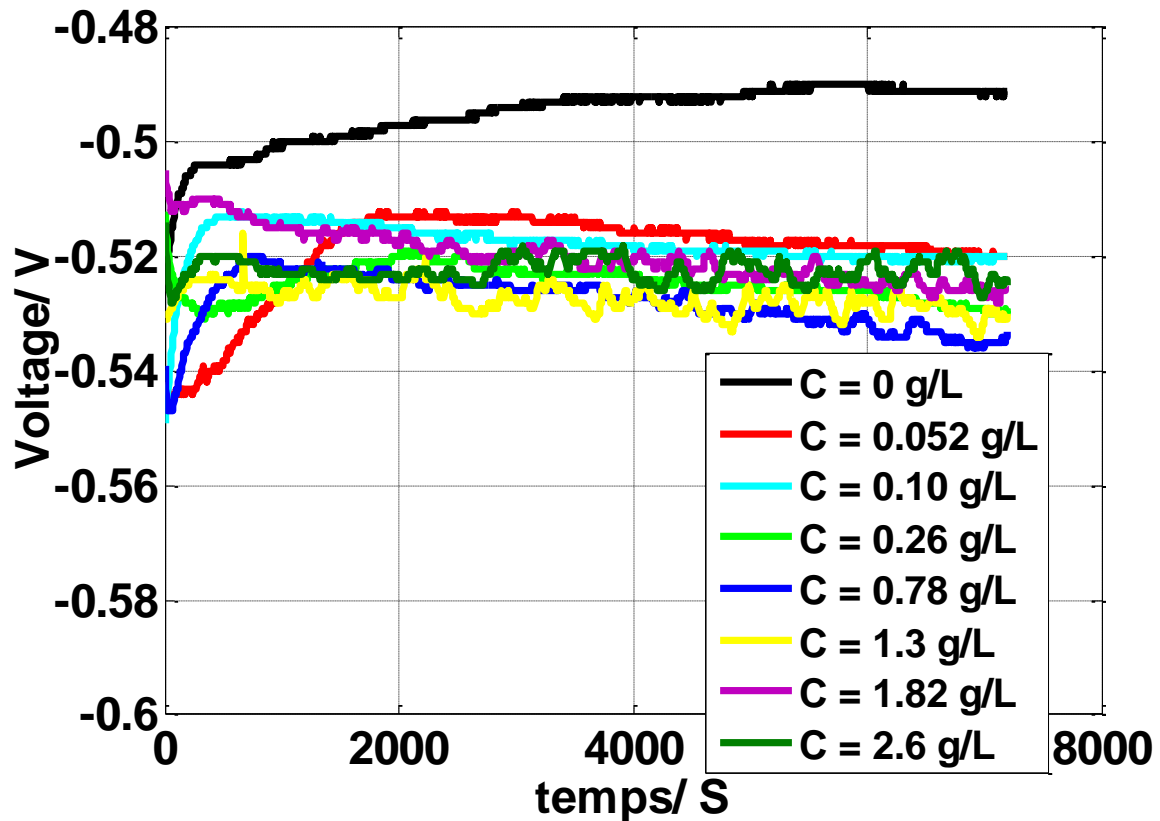


Figure III.2. Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode de l'acier X42 en fonction du temps dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur (LR).

III.2.2- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation (Tafel) sont obtenus avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en partant du potentiel plus négatif ($-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$) vers des potentiels plus positifs ($-0,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$).

La Figure III.3 montre les courbes de Tafel, enregistrées après 20 min d'immersion, en absence et en présence de l'extrait (LR), à différentes concentrations, en milieu HCl à 25°C .

D'après les résultats obtenus (Figure III.3), nous pouvons remarquer que les branches anodiques et cathodiques sont affectées par l'addition de l'extrait de plante (LR), c'est-à-dire l'ajout de l'inhibiteur(LR) induit la diminution de courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal, décrite par la réaction : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e^-$ et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton : $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

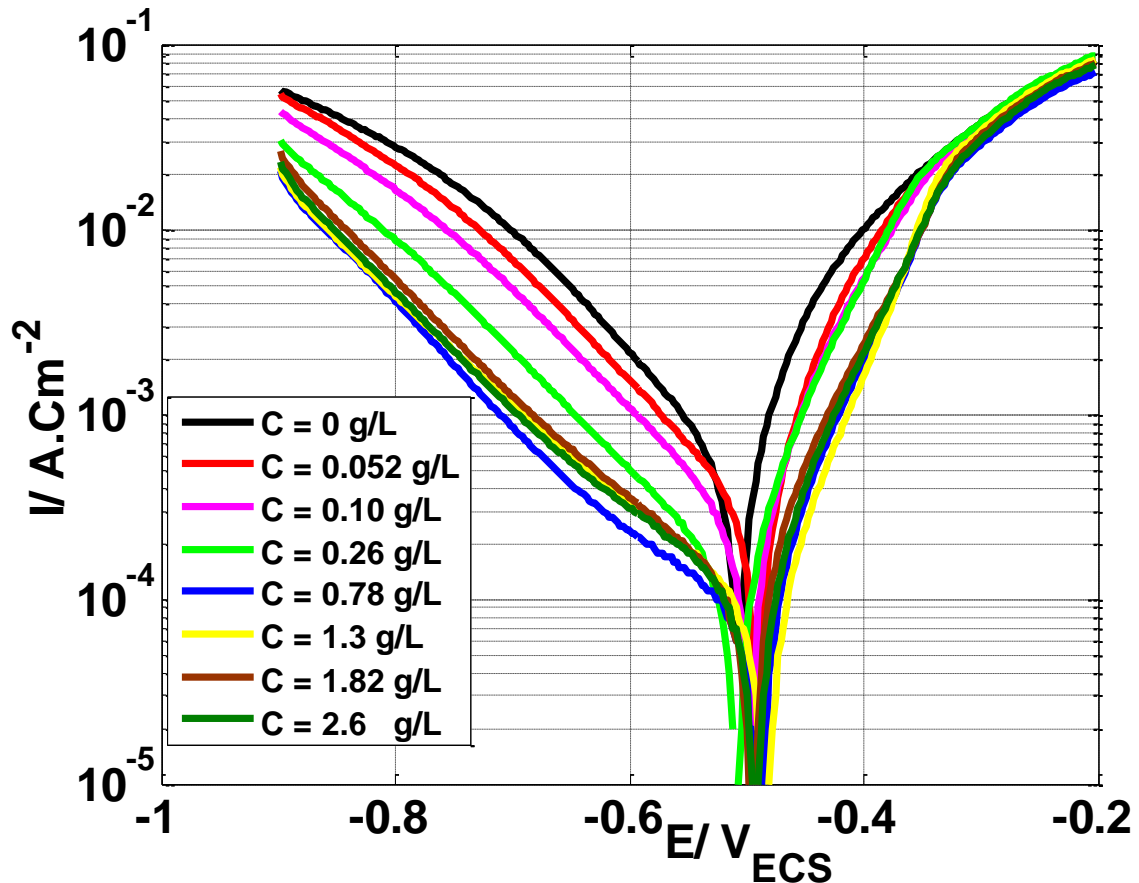


Figure III.3 : Courbes de Tafel de l'acier X42 dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur (*LR*), $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'exploitation des courbes de tafel (figure III.3) nous a permis d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5M, en absence et en présence de l'inhibiteur (*LR*).

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}) obtenus par extrapolation des droites de Tafel, le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), l'efficacité d'inhibition (EI) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl 0,5 M sont reportées dans le tableau III.1.

La valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ), est définie par la relation suivante [5] :

$$\theta = \left[1 - \frac{i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right] \quad (\text{III.2})$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les densités de courant sans et avec inhibiteur respectivement, déterminés par extrapolation des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice (EI) est déterminée par la relation suivante [1, 6]

$$\eta(\%) = \theta * 100 \quad (\text{III.3})$$

Tableau III.1. Paramètres de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur (LR), calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de l'inhibiteur IV (g.L ⁻¹)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	b_a (mV.dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV _{ECS})	R_p (Ω.cm ²)	η (%)
0	0,8166	85	154,1	516,1	28,16	-
0,052	0,2812	59,10	144,4	499,3	61,01	65,56
0.10	0,2465	68,9	155,2	505,9	81,40	69,81
0,26	0,1406	64,7	159,9	517	135,75	82,78
0,78	0,0800	61,2	231	498,3	263,47	90,20
1,3	0,0929	66,5	205,8	492,3	235,85	88,62
1,82	0,1027	65,1	188,5	504,4	192,57	87,42
2,6	0,0992	66,9	210	501	217,01	87,85

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par la relation de Stern-Geary [7] :

$$R_p = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c) i_{corr}} \quad (\text{III.4})$$

Les résultats obtenus par les courbes de Tafel montrent que le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace vers des valeurs plus négatives (valeurs cathodiques) avec l'ajout de l'inhibiteur dans le milieu corrosif (HCl) et ce déplacement est peut-être dû à l'adsorption de l'inhibiteur (LR) sur la surface de l'acier X42. Ceci confirme les résultats obtenus par les courbes du suivi du potentiel de corrosion (Figure III.1). A partir de ces résultats, on peut conclure que l'action d'inhibiteur (LR) est de type mixte, car la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) sans et avec inhibiteur est inférieur à 85 mV ($\Delta E = 23 \text{ mV}_{ECS}$) [8-9]. Ainsi, les résultats obtenus montrent que :

- La densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue alors que la résistance de polarisation (R_p) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- L'addition de l'inhibiteur (LR) provoque la modification des pentes cathodiques (b_c), des droites de Tafel, ce qui indique l'influence de l'inhibiteur (LR) sur la cinétique de réduction de l'hydrogène [10].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 90,20% pour la valeur optimale de 0,78 g.L⁻¹ en inhibiteur (LR).

III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) devient alors indispensable [11].

Pour caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier X42 dans le milieu 0,5HCl en absence et en présence de l'inhibiteur (LR), les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon (E_{corr}), après 20 min d'immersion, en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de $\Delta E = 10$ mV sur un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme des diagrammes de Nyquist.

Les spectres d'impédance obtenus dans le milieu HCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (LR) sont représentés dans la Figure III.4. Pour plus de clarté, le diagramme de Nyquist pour la solution témoin (sans inhibiteur) a été présenté sur la Figure III.5.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (Figure III.4) montrent la présence d'une seule boucle capacitive, caractéristique de la relaxation de la double couche en parallèle avec le transfert de charge [12]. Il est bien clair, d'après la Figure III.4, que l'ajout de l'inhibiteur (LR) provoque une augmentation de la taille des boucles capacitives (diamètre des boucles), donc une résistance croissante à la corrosivité du milieu. Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur (LR) sur la surface de l'acier X42 [13, 14].

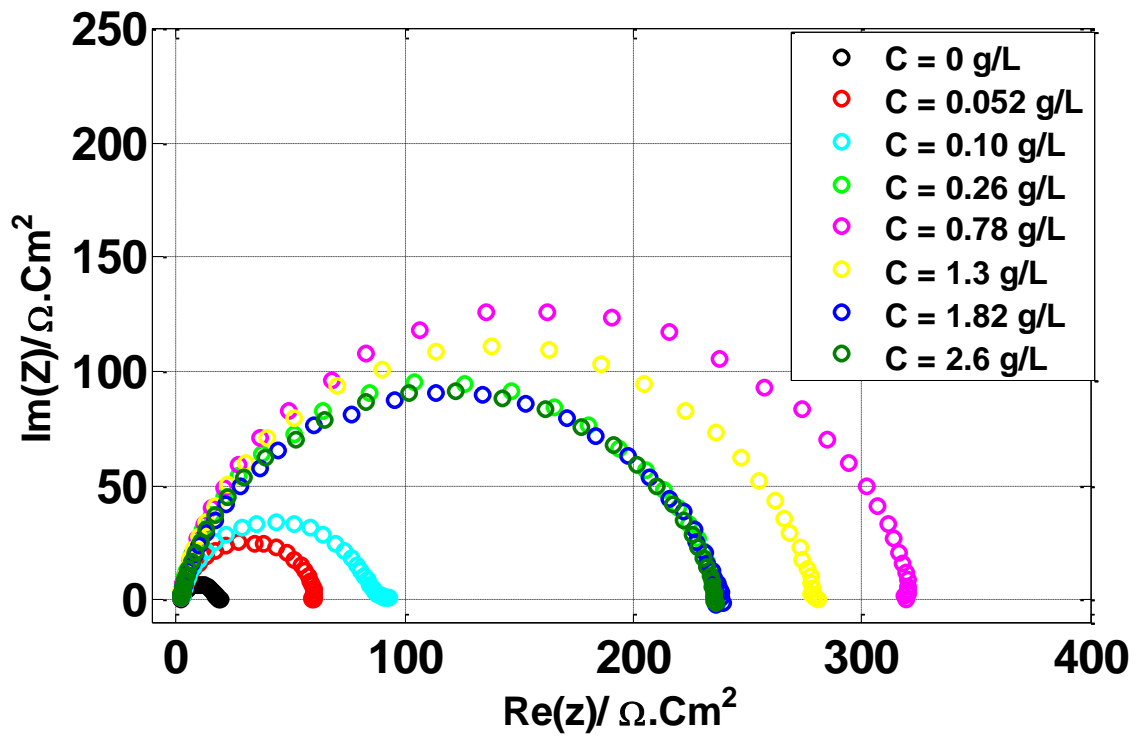


Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait(LR) à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

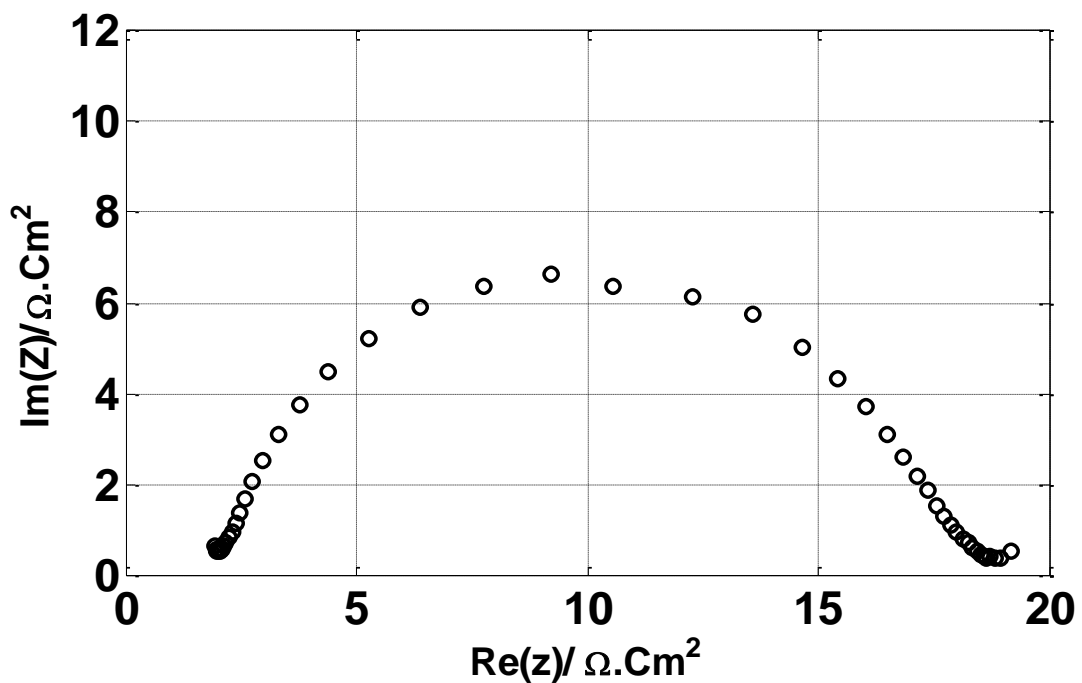


Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence de l'inhibiteur (LR) à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La forme semi-circulaire (la présence d'une seule boucle capacitive) des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un circuit électrique simple afin d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique métal/électrolyte

En utilisant le logiciel de simulation électrique ZsimpWin®, une modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (Figure III.6), composé d'une résistance de transfert de charge (R_{tc}) en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution (R_s). Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.

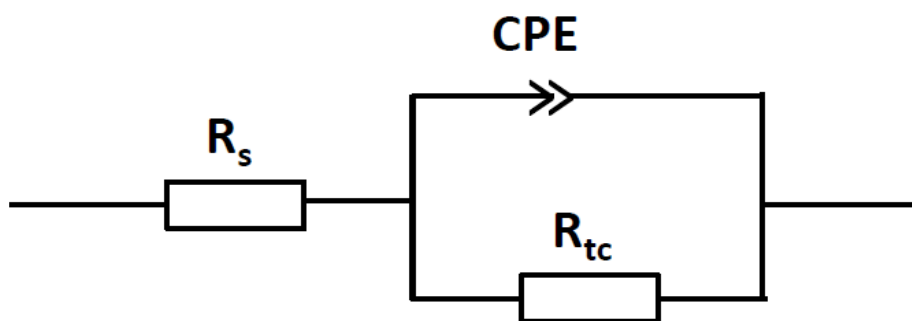


Figure III.6 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.

Les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) sont calculées par la relation de Brug [15, 16, 17] :

$$C_{dl} = [Q \cdot R_{tc}^{n-1}]^{\frac{1}{n}} \quad \text{(III.5)}$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}^{inh}} * 100 \quad \text{(III.6)}$$

Où R_{tc}^{inh} et R_{tc}° représentent, respectivement les valeurs de la résistance de transfert de Charge en présence et en absence de l'inhibiteur (LR).

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit électrique équivalent sont Regroupées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur(LR).

Concentration de l'inhibiteur IV (g.L ⁻¹)	Re (Ω.cm ²)	Q (s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	Cdl (F.cm ⁻²)	Rtc (Ω.cm ²)	η (%)
0	1,979	0,0004466	0,8549	1,3281.10 ⁻⁴	16,36	
0,052	1,934	0,0001144	0,8705	3,2556.10 ⁻⁵	60,3	72.86
0,10	2,156	0,0001409	0,8689	4,1358.10 ⁻⁵	85,4	80.84
0,26	1,834	7,124.10 ⁻⁵	0,8678	1,8220.10 ⁻⁵	235,6	93.05
0,78	1,781	5,831.10⁻⁵	0,8563	1,2498.10⁻⁵	320,2	94.89
1,3	1,714	6,925.10 ⁻⁵	0,8574	1,5385.10 ⁻⁵	278,7	94.12
1,82	1,825	9,257.10 ⁻⁵	0,8353	1,6673.10 ⁻⁵	237,5	93.11
2,6	1,891	8,143.10 ⁻⁵	0,8451	1,6268.10 ⁻⁵	235,2	93.04

D'après ce Tableau, nous constatons que l'ajout de l'inhibiteur (LR) fait diminuer la valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) et augmente celle de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur (LR) à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice [18, 19].

Le tableau III.3, montre aussi que l'efficacité d'inhibition est proportionnelle avec la concentration de l'inhibiteur (LR) et atteint une valeur maximale de 94,84 % pour la valeur optimale 0,78 g.L⁻¹.

A titre de comparaison, l'efficacité d'inhibitrice calculée à partir des résultats de l'impédance électrochimique, montre la même tendance que celles obtenues par les droites de Tafel et la perte en poids.

III.3- Isotherme d'adsorption

Pour déterminer l'isotherme d'adsorption le plus adéquat à notre cas d'étude, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figure III.7).

La forme linéaire des isothermes d'adsorption est sous la forme suivante [15, 20, 21] :

- **Langmuir** : $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$ (III.7)

- **Temkin** : $\theta = \frac{\ln(k)}{a} + \frac{\ln(c)}{a}$ (III.8)

- **Frumkin** : $\theta = \frac{\ln(k)}{a} + \frac{1}{a} \ln\left[\frac{\theta}{c(1-\theta)}\right]$ (III.9)

Où (a) est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, (K) est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (C) est la concentration de l'inhibiteur (LR) dans la solution.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur (LR), ont été calculées à partir des mesures d'impédance électrochimique (équation III.7) :

$$\theta = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}^{inh}} \quad (III.10)$$

Les Figures (III.7a-III.7b et III.7c), montrent les différents modèles d'isotherme d'adsorption de l'inhibiteur (LR) sur la surface de l'acier X42 à $T = 25$ °C. Le choix d'un modèle adéquat dépend de la valeur du coefficient de corrélation R^2 .

La courbe C/θ en fonction de la concentration C de l'extrait (LR) est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation égale à 0.9957 ($R^2 = 0,9957$, Figure III.7a), ce qui montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La constante d'adsorption (constante d'équilibre) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire C/θ , K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'Equation (III.8) [22]:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{R.T}\right) \quad (III.11)$$

Où R est la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température en K , la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution exprimée en mole. L^{-1} . L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) peut donc être calculée. Les valeurs de ΔG_{ads}° donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption (physique, chimique ou mixte). La valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° proches de -20 kJ.mol^{-1} ou inférieures sont liées à

des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) ; alors que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique), si cette

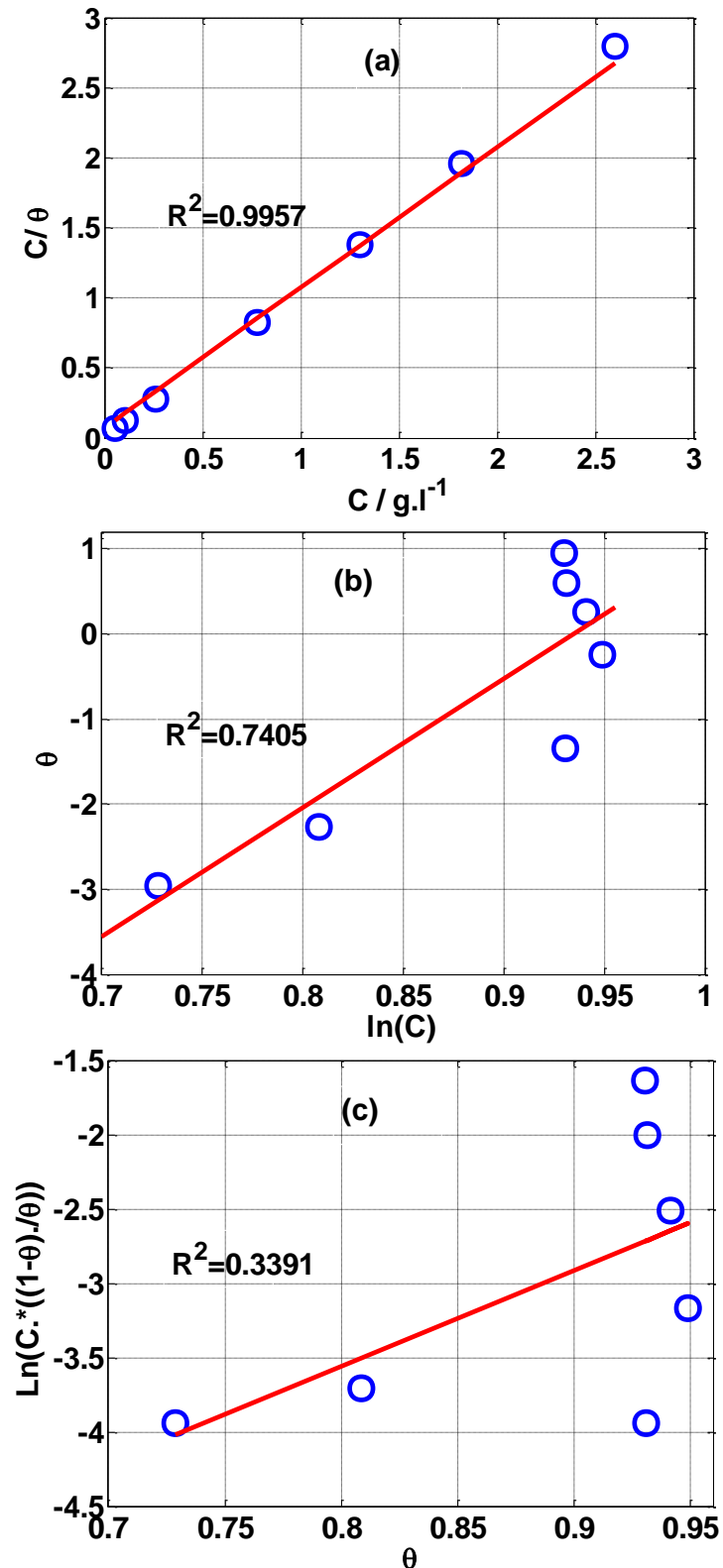


Figure III.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier X42 dans HCl 0,5M en présence de l'extrait (LR).

valeur est comprise entre -20 et -40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'adsorption peut se faire via l'adsorption mixte [23, 24, 25].

Pour notre cas étude, la valeur de ΔG_{ads}° est égale à $-16,41$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔG_{ads}° est négative et proche en valeur absolue à 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui indique que les molécules de l'inhibiteur (*LR*) s'adsorbent spontanément sur la surface de l'acier X42 par des interactions physiques (physisorption).

III.4- Effet de température

La température est en effet l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur [26].

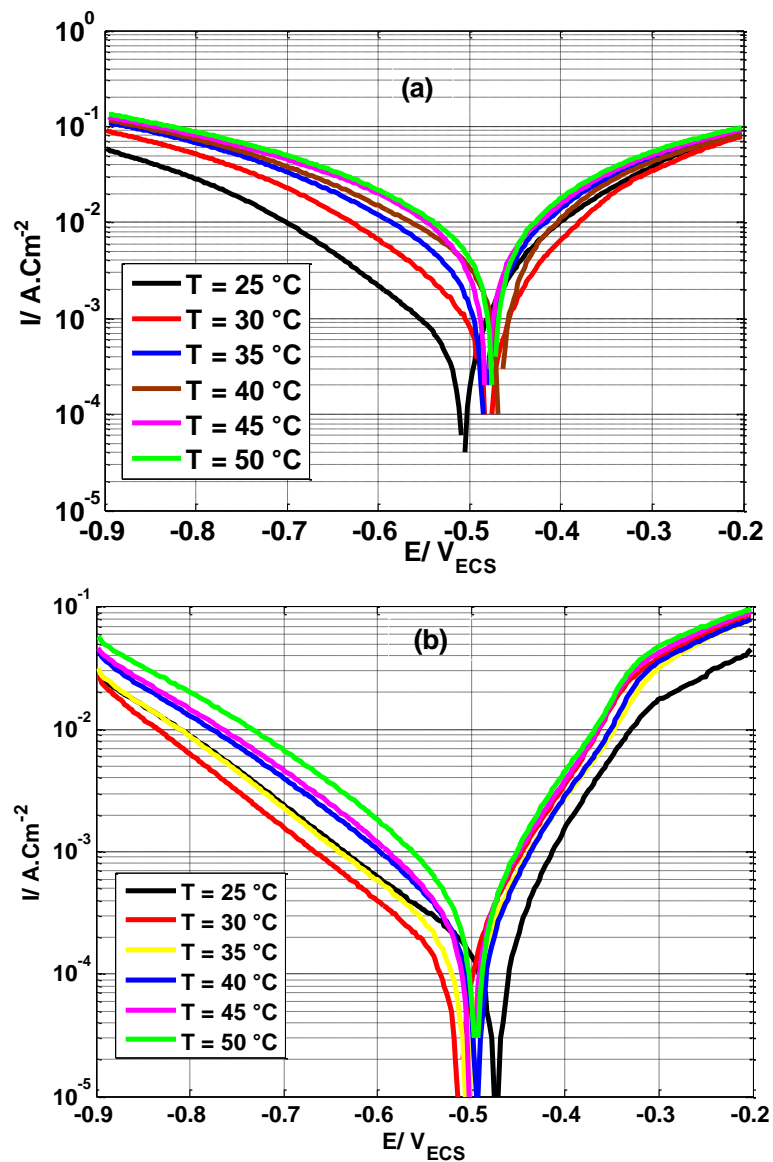


Figure.III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5 M (a) absence de l'extrait *LR* et (b) contenant $0,78$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'extrait (*LR*), $v_b=1$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Afin de déterminer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait (*LR*), nous avons effectué des mesures électrochimiques (courbes de polarisation) dans l'intervalle de température 25 à 50°C.

Les courbes de polarisation sont illustrées dans les Figures III.8a et III.8b, en absence et en présence de 0,78 g.L⁻¹ de (*LR*), respectivement, dans le milieu HCl 0,5 M.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), du potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice (EI) en fonction de la température sont données dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M sans et avec 0,78 g.L⁻¹ de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Températures (°C)	Concentrations (g.L ⁻¹)	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	η (%)
25	Blanc	516,1	0,8166	-
	0,78	498,3	0,0800	90,20
30	Blanc	486,7	1,0327	-
	0,78	512,2	0,1435	86,10
35	Blanc	491,5	2,5878	-
	0,78	512,4	0,1624	93,72
40	Blanc	474,2	2,6633	-
	0,78	502,1	0,2144	91,94
45	Blanc	488,8	3,5770	-
	0,78	508,5	0,2561	92,84
50	Blanc	481,6	3,6861	-
	0,78	503,2	0,3526	90,43

D'après le Tableau III. 3, nous remarquons que la densité du courant de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température que ce soit, pour la solution témoin (sans inhibiteur) ou celle avec inhibiteur (*LR*), ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius (Equation III.9), mais cette variation est peu marquée quand l'inhibiteur est présent dans la solution. Ainsi l'efficacité inhibitrice (η) varie légèrement avec l'augmentation de la température par conséquent, cet inhibiteur peut être juger efficace même à haute température.

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation (équation III.9)

$$i_{corr} = K \cdot \left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (\text{III.9})$$

Où E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, est la constante d'Arrhenius et T est la température absolue.

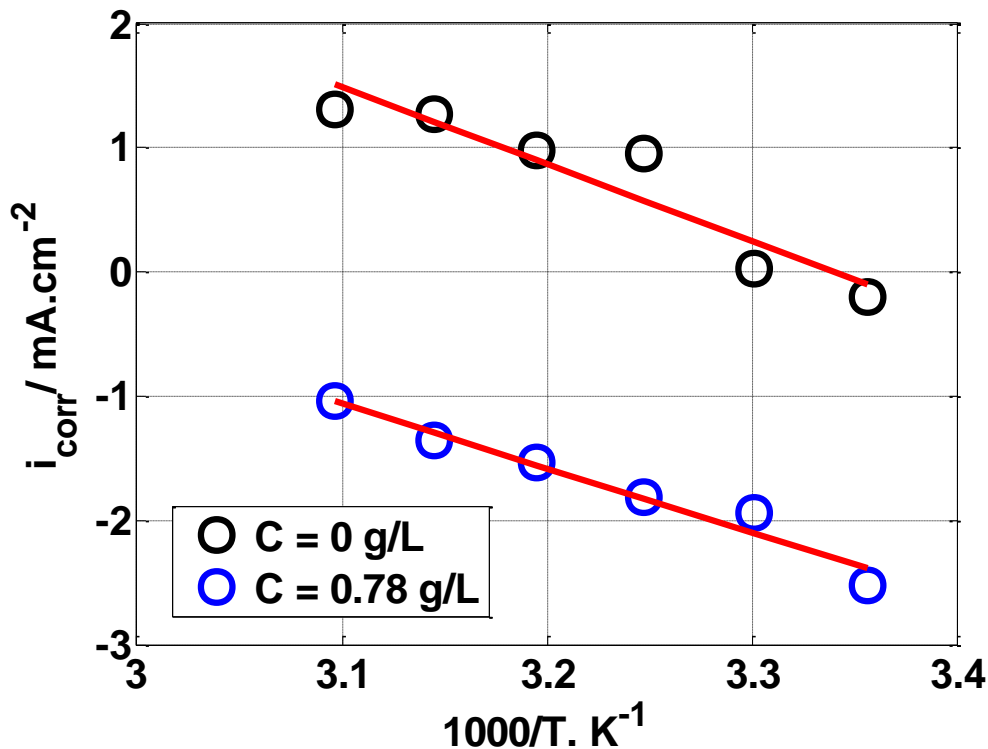


Figure III.9: Variation de $\ln i_{corr}$ en fonction de $1/T$ dans HCl 0,5 M en absence et en présence de $0,78 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait (LR).

La Figure III.9 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette variation de $\ln i_{corr}=f(1/T)$ est linéaire.

A partir des droites obtenues, nous pouvons calculer l'énergie d'activation. La valeur de l'énergie d'activation est estimée à $25,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la solution exempte d'inhibiteur et à $31,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour celle contenant $0,78 \text{ g.L}^{-1}$ en inhibiteur (LR). L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur (LR) est typique à la physisorption c'est-à-dire les molécules de cet inhibiteur s'adsorbent sur la surface de l'acier X42 par des liaisons de nature électrostatiques [27, 28].

III.5 Analyse de surface

III.5.1- Analyse par diffraction des rayons

La méthode DRX a été utilisée à titre qualitatif pour confirmer les résultats obtenus précédemment (elle permet de déterminer la nature du film formé à la surface de l'électrode).

La caractérisation DRX a été réalisée sur les électrodes d'acier X42 ayant immergé pendant 24h dans HCl 0,5 M en absence et en présence de 0,78 g.L⁻¹ de l'inhibiteur (*LR*) et à la température ambiante (25 ± 1 °C) (Figure.III.10).

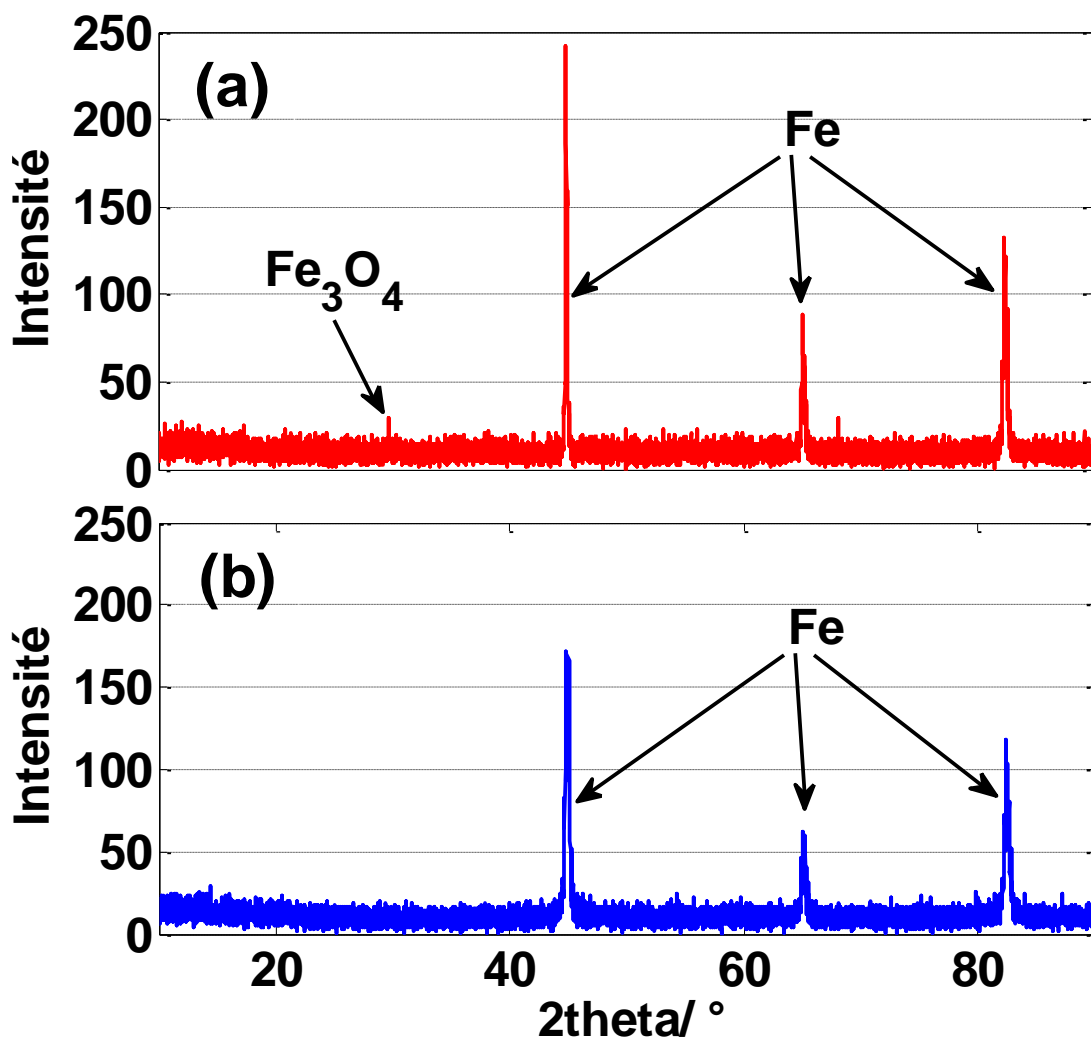


Figure III.10: Spectres DRX de la surface d'acier X42, (a) après 24h d'immersion en Absence de L'extrait (*LR*) (b) Après 24h d'immersion en présence de L'extrait (*LR*).

D'après la Figure III.10a, le spectre de l'échantillon d'acier sans inhibiteur présente trois pics caractéristiques du fer distingués à $2\theta = 44,90^\circ$, $65,39^\circ$ et à $82,82^\circ$, ainsi qu'un quatrième

pic qui apparaît à $2\theta = 29,70^\circ$ attribué à l'oxyde de fer (produit de corrosion), ce qui confirme que l'échantillon est attaqué par la solution HCl. Par contre, l'échantillon immergé dans la solution HCl contenant $0,78 \text{ g. L}^{-1}$ de l'inhibiteur (*LR*) (Figure III.10b), présente uniquement les pics caractéristiques du fer à $2\theta = 44,90^\circ$, $65,39^\circ$ et à $82,82^\circ$. Ces résultats confirment l'effet efficace de l'inhibiteur (*LR*) contre la corrosion de l'acier X42 en milieu acide chlorhydrique.

III.5.2- Angle de contact

Les mesures de l'angle de contact ont été réalisées sur les échantillons de l'acier X42 ayant immergé pendant 2h dans HCl 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (*LR*) et à la température ambiante ($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figure III.11).

D'après la Figure III.11, Nous remarquons que l'addition de l'inhibiteur *LR* dans le milieu HCL a fait augmenter l'angle de contact c'est-à-dire, l'angle de contact accroit avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (la valeur de l'angle de contacte passe de 40° à 90° en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement). Ce résultat indique que l'ajout de l'inhibiteur modifie la surface de l'acier et rendre la surface de l'électrode hydrophobe.

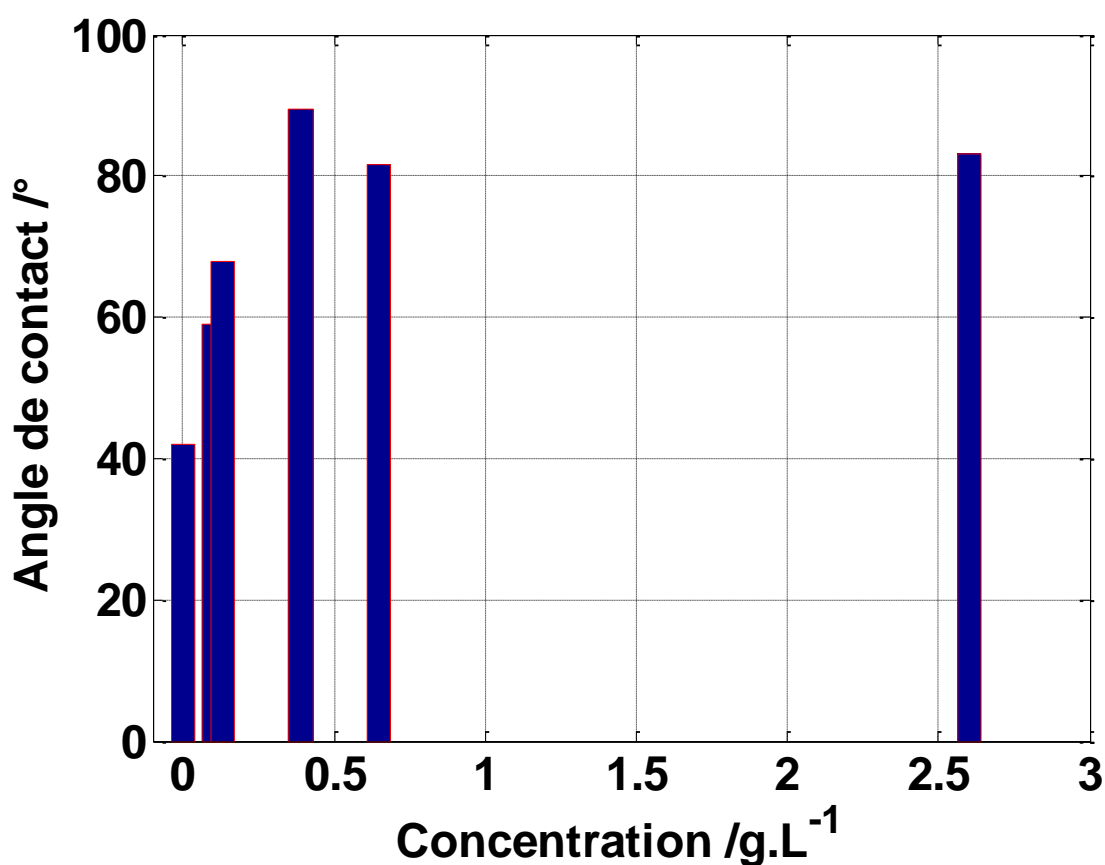


Figure III. 11: Mesures de l'angle de contact dans 0.5 M HCl, après 2h du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait (*LR*).

A partir de ces résultats, On peut conclure que le caractère hydrophobe du film organique formé, sur la surface de l'électrode, est à l'origine de la protection contre la corrosion [29].

Références bibliographiques

[1] Zaabar A., Aitout R., Makhloufi L., Belhamel K., Saidani B, Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts, *Pigment & Resin Technology* 43(3), 127-138, 2014.

[2] O. Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.

[3] F. E. Hajjaji et al., « New imidazolium ionic liquids as ecofriendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid (1 M): Experimental and theoretical approach », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 123, p. 346-362, juin 2021. doi: 10.1016/j.jtice.2021.05.005.

[4] N. Anusuya, J. Saranya, P. Sounthari, A. Zarrouk, et S. Chitra, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic, *Journal of Molecular Liquids*, Vol 225, p 406-417, 2017.

[5] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, et S. Y. Arman, « Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄ », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, p. 318-327, 2015.

[6] A. Zaabar et al., « oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3% nacl solution », *Surf. Rev. Lett.*, p. 2150084, 2021.

[7] A. Zaabar, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) », *Appl. L'extrait À Corros. Dr. Thesis Univ. Bejaia*, 2015.

[8] C. M. Fernandes et al., « *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochimica Acta*, vol. 312, p. 137-148, 2019.

[9] T. K. Chaitra, K. N. S. Mohana, et H. C. Tandon, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media », *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 1026-1038, 2015.

[10] W. Li, Q. He, C. Pei, et B. Hou, « Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media », *Electrochimica Acta*, vol. 52, no 22, p. 6386-6394, 2007.

- [11]] V. F. Lvovich, Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. John Wiley & Sons, 2012.
- [12] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, et S. Y. Arman, « Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media », *Corros. Sci.*, vol. 75, p. 269-279, 2013.
- [13] E. de Britto Policarpi et A. Spinelli, « Application of Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 116, p. 215-222, 2020.
- [14] H. Ashassi-Sorkhabi et E. Asghari, « Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor », *Electrochimica Acta*, vol. 54, no 2, p. 162-167, 2008.
- [15] C. M. Fernandes et al., « *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochimica Acta*, vol. 312, p. 137-148, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.148.
- [16] G. J. Brug, A. L. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, no 1-2, p. 275-295, 1984.
- [17] M. D. D. Ayagou et al., « Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H₂S solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 282, p. 775-783, 2018.
- [18] P. Mourya, S. Banerjee, et M. M. Singh, « Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor », *Corros. Sci.*, vol. 85, p. 352-363, 2014.
- [19] A. Fawzy, M. Abdallah, I. A. Zaafarany, S. A. Ahmed, et I. I. Althagafi, « Thermodynamic, kinetic and mechanistic approach to the corrosion inhibition of carbon steel by new synthesized amino acids-based surfactants as green inhibitors in neutral and alkaline aqueous media », *J. Mol. Liq.*, vol. 265, p. 276-291, 2018
- [20] S. A. Xavier Stango et U. Vijayalakshmi, « Studies on corrosion inhibitory effect and adsorption behavior of waste materials on mild steel in acidic medium », *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 6, no 1, p. 20-29, 2018.

- [21] W. Li, Q. He, C. Pei, et B. Hou, « Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media », *Electrochimica Acta*, vol. 52, no 22, p. 6386-6394, 2007.
- [22] Fouda, A.S., Ellithy, A.S. Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corrosion Science* 51, 868-875, 2009.
- [23] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous *Citrullus lanatus* fruit (CLF) extract », *J. Mol. Liq.*, vol. 279, p. 603- 624, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.010
- [24] V. K. Thomas, J. K. Thomas, V. P. Raphael, K. Ragi, R. Johnson, et R. Babu, « Green corrosion inhibition properties of croton persimilis extract on mild steel in acid media », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 7, no 3, p. 1-19, 2021.
- [25] C. Wang, C. Zou, et Y. Cao, « Electrochemical and isothermal adsorption studies on corrosion inhibition performance of β -cyclodextrin grafted polyacrylamide for X80 steel in oil and gas production », *J. Mol. Struct.*, vol. 1228, p. 129737, mars 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129737.
- [26] Khiati Z., Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, 2013.
- [27] R. Idouhli, Y. Koumya, M. Khadiri, A. Aityoub, A. Abouelfida, et A. Benyaich, « Inhibitory effect of *Senecio anteuphorbium* as green corrosion inhibitor for S300 steel », *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 10, no 2, p. 133-143, 2019.
- [28] M. Larif et al., « An investigation of carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by an environmentally friendly green inhibitor », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, no 6, p. 2663-2677, 2013.
- [29] M. Yeganeh, I. Khosravi-Bigdeli, M. Eskandari, et S. R. Alavi Zaree, « Corrosion inhibition of l-methionine amino acid as a green corrosion inhibitor for stainless steel in the H₂SO₄ solution », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, no 6, p. 3983-3994, 2020.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 dans l'acide chlorhydrique à 0,5M par l'extrait de *laurier rose* biodégradable et respectueux de l'environnement.

La démarche suivie pour étudier l'efficacité inhibitrice de l'extrait (*LR*) est basée sur l'utilisation de plusieurs techniques telles que : la perte en poids, les méthodes électrochimiques et physico-chimiques.

Les principaux résultats de cette étude auxquels nous ont abouti peuvent être résumés comme suit :

- L'étude gravimétrique montre que l'ajout de l'inhibiteur (*LR*) provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 84,60% à 0.78 g/L.
- Les droites de Tafel ont montré que la présence de l'extrait (*LR*) dans le milieu HCl affecte les courants cathodiques et anodiques et fait varier le potentiel Cathodiquement.
- Les courbes du potentiel de corrosion montrent que l'extrait (*LR*) suit un mécanisme d'action mixte.
- Les mesures par impédance électrochimique montrent que l'ajout de l'inhibiteur (*LR*) diminue la valeur de la capacité de double couche (C_{dl}) et augmente la résistance de transfert de charge (R_{tc}).
- Les tracés des isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin) ont montré que l'adsorption de l'extrait (*LR*) obéit à l'isotherme de Langmuir.
- L'étude de l'effet de la température montre que le pouvoir inhibiteur de l'extrait (*LR*) est stable même à des températures élevées.
- Les tracés d'Arrhenius montrent que le processus d'adsorption de l'inhibiteur (*LR*) sur la surface de l'acier X42 est typique à la physisorption.
- Les résultats de l'analyse de surface par la diffraction des rayons X ont montré qu'aucun produit de corrosion a été formé sur la surface de l'acier X42 en présence de l'inhibiteur (*LR*).
- L'angle de contact accroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (*LR*). Ceci confirme la formation d'un film hydrophobe qui protège la surface de l'acier X42 contre la corrosion.

Les résultats de cette étude sont encourageants et nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait (*LR*).
- Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.
- Il serait donc intéressant de compléter cette étude par d'autres méthodes électrochimiques non-invasives tel que le bruit électrochimique.
- Il serait très utile de compléter cette étude par une simulation dynamique

Résumé

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans cette optique que notre travail s'inscrit. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *laurier rose* en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier X42 dans le milieu acide chlorhydrique 0,5M. L'efficacité inhibitrice de *laurier rose* a été étudiée par plusieurs techniques (perte en poids, techniques électrochimiques et analyse de surface).

Les résultats obtenus montrent que l'extrait *LR* inhibe efficacement la corrosion de l'acier X42 dans la solution corrosive. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur *LR* est proportionnelle avec sa concentration et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 94,89% à 0,78 g.L⁻¹. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les interactions à l'interface acier/extrait *LR* est typique à la physisorption. Les résultats de la caractérisation de surface de l'acier confirment la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier X42.

Mots-clés :

Corrosion, inhibiteur *LR*, milieu acide, méthodes électrochimiques, techniques d'analyse de surface, acier X42

المخلص

يعد الحفاظ على البيئة هو التحدي الذي يشجعه العلماء. وعملنا يتناسب مع هذا المنظور. الهدف من هذه الدراسة هو اختبار الفعاليك الثبطة لمستخلص الدفلى كمثبط لتآكل الفولاذ X42 في وسط حمض الهيدروكلوريك 0,5M. تمت دراسة الفعالية المثبطة للدفلى من خلال عدة تقنيات (فقدان الوزن، التقنيات الكهروكيميائية والتحليل السطحي). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن مستخلص *LR* يمنع بشكل فعال التآكل بما يتناسب مع تركيزه وتقدم كفاءة تثبيطية أفضل تبلغ 94,89% عند 0,78 جم/لتر.

يتميز هذا المثبط *LR*/بخاصية تثبيط مختلطة ويتبع تساوي درجة حرارة لانجميور لامتزاز. تعتبر التفاعلات في واجهة استخراج الفولاذ X42 نموذجية للامتصاص الفيزيائي. تؤكد نتائج التوصيف السطحي للفولاذ تكوين طبقة واقية على سطح الفولاذ.

الكلمات الدالة

التآكل، المانع، البيئة الحمضية، الطرق الكهروكيميائية، تقنيات تحليل الأسطح، الفولاذ X42.