

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun de Tiaret

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie Mécanique



MÉMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie Mécanique

Parcours : Master /Startup

Spécialité : Construction Mécanique

Thème

In-house Green Anti-Corrosion Inhibitor to Protect from Hydrogen Embrittlement Effect on the Structural Integrity of API 51 Steel Pipeline

Préparé par :

ADDA Hamza & BENBRIKE Farouk

Soutenu publiquement le : 27 / 06 / 2024, devant le jury composé de :

M. MOULGADA A.	Professeur (Université de Tiaret)	Président
M. ZAGANE M.E.S	Maître de Conférences "A" (Université de Tiaret)	Examineur
M. BENARIBA B.	Maître de Conférences "A" (Université de Tiaret)	Examineur
Mme MAKHFI S.	Maître de Conférences « A » (Université de Tiaret)	Encadreur
M. HADJ MELIANI M.	Professeur (Université de Chlef)	Co-encadreur
M. ABOSHIGHIBA H.	Maître de Conférences « A » (Université de Tiaret)	Co-encadreur
M. ADDA Ahmed	Professeur (Université de Tiaret)	Invité

Année universitaire : 2023 - 2024

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun de Tiaret

Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie Mécanique



MÉMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie Mécanique

Parcours : Master /Startup

Spécialité : Construction Mécanique

Thème

Inhibiteur Anti-Corrosion Vert Interne pour Protéger de l'Effet de
Fragilisation par l'Hydrogène sur l'Intégrité Structurelle
du Pipeline en Acier API 51

Préparé par :

ADDA Hamza & BENBRIKE Farouk

Soutenu publiquement le : 27 / 06 / 2024, devant le jury composé de :

M. MOULGADA A.	Professeur (Université de Tiaret)	Président
M. ZAGANE M.E.S	Maître de Conférences "A" (Université de Tiaret)	Examineur
M. BENARIBA B.	Maître de Conférences "A" (Université de Tiaret)	Examineur
Mme MAKHFI S.	Maître de Conférences « A » (Université de Tiaret)	Encadreur
M. HADJ MELIANI M.	Professeur (Université de Chlef)	Co-encadreur
M. ABOSHIGHIBA H.	Maître de Conférences « A » (Université de Tiaret)	Co-encadreur

Année universitaire : 2023 - 2024

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A mes chers parents pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, À mes chères sœurs ... pour leurs encouragements constants et leur soutien moral,

À mon cher frère (Mohamed) ... pour son soutien et ses encouragements,

À toute ma famille pour les soutenir tout au long de ma carrière

universitaire, A mon ami Bouricha Mohamed Khalil et tous mes

amis sans exception

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à le comprendre de ce travail.

Hamza

Je dédie ce travail à :

A ma chère mère pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, À mes chers frères ... pour son soutien et ses encouragements,

À toute ma famille pour les soutenir tout au long de ma carrière

universitaire, A mon ami Bouricha Mohamed Khalil et tous mes

amis sans exception

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à le comprendre de ce travail.

Farouk

Remerciement

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux.

Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans ce manuscrit, mais par
Ce que les gens à qui s'adressent nos remerciements les méritent vraiment.

Tout d'abord nous souhaitons avant tout remercier notre encadrant **Mme MAKHFI Souâd** de
nous avoir donné le privilège de diriger nos travaux, elle nous a fait des suggestions et des
critiques pendant cette période.

Aussi, nous tenons également à remercier le professeur **M. HADJ MELIANI Mohammed** de
l'Université de Chlef et le Docteur **M. ABOSHIGHIBA Hicham** pour leur bonne intention à
notre égard.

Le Docteur **M. GUEMMOUR Mohamed Boutkhal**, représentant de l'incubateur de
l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Nous tenons présenter nos remerciements munis d'expression de reconnaissance et de
considération à tous les professeurs et aux cadres administratifs du:

- Laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux université Hassiba Benbouali de Chlef.
- Laboratoires de Génie Physique et de Synthèse et Catalyse université Ibn Khaldoun de Tiaret.
- Au Professeur **M. ADDA Ahmed**, Laboratoire de d'Agro-biotechnologie et de Nutrition en Zones Semi-arides, Équipe Génétique et Amélioration des Plantes de la Faculté des Sciences de la Nature et la Vie - Université Ibn Khaldoun de Tiaret.
- ALFON (Algérienne des Fonderies d'Oran) du groupe industriel FONDAL (Fonderies Algériennes).
- Laboratoires de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) au Département des Mines et Métallurgie.
- Laboratoires de la Direction Centrale Recherche et Développement DCRD Sonatrach de Boumerdes.

Avec tout nos remerciements et notre appréciation aux directeurs des directions locales :

- À Monsieur le Directeur de la Direction des Services Agricoles de la Wilaya de Tiaret.
- À Monsieur le Directeur de la Direction de commerce de la Wilaya de Tiaret.
- À Monsieur le Directeur de la Direction de l'industrie et des mines de la Wilaya de Tiaret.

Enfin, nous tenons à témoigner toute notre gratitude à tous ceux qui soutiennent ou aident dans ce travail.



Table des matières



Remerciements

Dédicace

Nomenclature

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur la corrosion

I.1	Introduction	3
I.2	Définition de la corrosion	3
I.3	Causes de la corrosion	3
I.4	Diagramme potentiel-pH du fer.....	3
I.5	Formes de la corrosion	4
	I.5.1 Corrosion uniforme.....	4
	I.5.2 Corrosion par piqûres	5
	I.5.3 Corrosion caverneuse.....	6
	I.5.4 Corrosion galvanique.....	7
	I.5.5 Corrosion intergranulaire	8
	I.5.6 Sélective corrosion.....	9
	I.5.7 Corrosion par érosion ou abrasion	10
	I.5.8 Corrosion sous contrainte.....	11
I.6	Types de corrosion.....	12
	I.6.1 Corrosion chimique (Sèche)	12
	I.6.2 Corrosion électrochimique (Humide)	12
	I.6.3 Corrosion biochimique (Bactérienne).....	13
I.7	Facteurs de corrosion.....	13
	I.7.1 Facteurs métallurgiques	13
	I.7.2 Facteurs mécaniques	14
	I.7.3 Facteurs biologiques.....	14
I.8	Vitesse de corrosion	15
	I.8.1 Expression de la vitesse de corrosion.....	15

I.8.2 Paramètres influençant la vitesse de corrosion	15
I.9 Mécanismes de la corrosion.....	17
I.10 Principe de la corrosion.....	17
I.11 Prévention et lutte contre la corrosion. . .	18
I.11.1 Mesures préventives	19
a) Prévention par un choix judicieux des matériaux	19
b) Protection par une forme adaptée des pièces	20
I.11.2 Protection par moyens	22
a) Protection par revêtements	22
b) Protection par Galvanisation	23
c) Protection électrochimique	23
d) Attaque chimique	24

Chapitre II : Généralités sur l'inhibiteur de la corrosion

II.1 Introduction.....	26
II.2 Historique	26
II.3 Définition d'inhibiteur.....	26
II.4 Propriétés des inhibiteurs Utilisations	27
II.5 Domaines d'utilisation.....	27
II.6 Efficacité des inhibiteurs de corrosion. . .	27
II.7 Classification des inhibiteurs	28
II.7.1 Selon le mécanisme d'action électrochimique (ou réaction partielle).....	28
II.7.1.1 Inhibiteurs anodiques.....	28
II.7.1.2 Inhibiteurs cathodique.....	29
II.7.1.3 Inhibiteurs mixtes.....	29
II.7.2 selon le domaine d'application. . .	29
II.7.2.1 Inhibition en milieu acide.....	29
II.7.2.2 Inhibition en milieu neutre	30
II.7.2.3 Inhibiteurs pour peintures	31
II.7.2.4 Inhibition en phase gazeuse	31
II.7.3 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur	32
II.7.3.1 Inhibiteurs minéraux.....	32
II.7.3.2 Inhibiteurs organiques.....	32
II.7.4 Selon mécanisme réactionnel	33

II.7.4.1	Inhibition par adsorption.....	33
II.7.4.2	Inhibition par passivation.....	33
II.7.4.3	Inhibition par précipitation... ..	33
II.7.4.4	Inhibition par élimination de l'agent corrosif	34
II.8	Types d'adsorption.....	34
II.8.1	Adsorption physique	35
II.8.2	Chimisorption.....	35
II.9	Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	35
II.9.1	Langmuir	36
II.9.2	Temkin... ..	36

Chapitre : Matériaux, techniques et résultats expérimentaux

III.1	Introduction.....	44
III.2	Protocole expérimental.....	44
III.2.1	Matériaux utilisés	44
III.2.1.1	Caractérisation structurale des aciers.....	45
A.	Observation par microscopie optique.....	45
a)	Préparation de l'échantillon	46
b)	Polissage.....	46
c)	Attaque chimique	47
III.2.2	Matériaux végétaux.....	48
III.2.2.1	Techniques de caractérisation	49
III.2.2.2	Extraction de la matière végétal.....	59
III.2.2.3	Etude de l'effet d'inhibition sur la corrosion de l'acier.....	63
III.2.2.4	Méthodes d'évaluation de la corrosion	63
III.2.2.5	Résultats et discussion.....	64

Conclusion générale

References bibliographique



Nomenclature



Δm : perte de poids après exposition de l'échantillon,

S : surface de l'échantillon,

t : temps d'exposition.

n : nombre d'électrons correspondant à l'ionisation de chaque atome métallique,

F : constante de Faraday (96500 C/mol).

+: Bonne résistance

m : Résistance moyenne

-: Mauvaise résistance

u_0 : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs ;

u : est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.

θ : est le taux de recouvrement,

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur,

b : coefficient d'adsorption

b : désigne le coefficient d'adsorption et

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

V_{Corr} : Vitesse de corrosion en $g/cm^2 \cdot h$.

S : Surface de l'échantillon en cm^2 .

t : durée du test en h.

m_i : Masse de l'échantillon avant immersion.

m_f : Masse de l'échantillon après immersion.

V_{HCl} : Vitesse de corrosion en milieu acide sans inhibiteur.

V_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

UV : UltraViolet

IR : InfraRouge

DRX : Diffraction des Rayons X



Liste des figures



Figure I-1: Diagramme potentiel-pH du fer (T = 25°C). La concentration des espèces ioniques dissoutes, CFe^{2+} et CFe^{3+} vaut 10^{-6} mol/l	4
Figure I.2 : Exemples de corrosion uniforme	5
Figure I.3 : Quelques exemples de corrosion par piqûres	6
Figure I.4 : Corrosion caverneuse.....	7
Figure I.5: Corrosion galvanique.....	8
Figure I.6 : Corrosion intergranulaire	9
Figure I.7 : Principe de la corrosion sélective.....	10
Figure I.8 : Exemples de corrosion sélective.....	10
Figure I.9 : Corrosion-érosion d'un tuyau	11
Figure I.10 : Corrosion sous contrainte.....	11
Figure I.11: Illustration de différentes mesures de protection contre la corrosion.....	18
Figure I.12: Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) bon	20
Figure I.13: Aspect de corrosion sous contraintes d'un boulon.....	21
Figure I.14: Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) correct	21
Figure I.15: Différents types de raccords isolants	22
Figure I.16: Protection par Galvanisation	23
Figure I.17: Principe de la protection cathodique.....	24
Figure II.1 : Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur cathodique, anodique ou mixte.....	29
Figure II.2 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide ...	30
Figure II.3 : Un inhibiteur organique de corrosion	33
Figure II.4 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	35
Figure III.1 : Échantillons du X52 et X60 pour l'examen de métallographie.....	46
Figure III.2 : Pré-polissage des échantillons	47
Figure III.3 : Séchage des échantillons	47
Figure III.4 : Polissage de finition des échantillons.....	47
Figure III.5 : Échantillons obtenus.....	48
Figure III.6 : Examen micrographie	48
Figure III.7 : Microstructure des deux aciers	49
Figure III.8 : Plantes médicinales locales A et B adoptées	50
Figure III.9 : Grains de la plante A (tube N°1), feuilles de la plante A (tube N°2), feuilles de la plante B (tube N°3), grains de la plante B (tube N°4)	51
Figure III.10 : Echantillons pour le spectrophotomètre	51

Figure III.11 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux	52
Figure III.12 : Emplacement de l'échantillon dans le spectrophotomètre	52
Figure III.13 : Résultat d'absorbance de l'échantillon N°1 avec la reproductibilité de l'essai en trait de couleur vert	53
Figure III.14 : Spectre UV-Visible de l'échantillon N°1	54
Figure III.15 : Préparation des pastilles	55
Figure III.16 : Emplacement de la pastille avec support sur le spectrophotomètre	55
Figure III.17 : Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR-8400	56
Figure III.18 : Résultat de la transmittance de l'échantillon N°1 avec le spectrophotomètre FT-IR	56
Figure III.19 : Région infrarouge moyen et bandes définitives liaison	57
Figure III.20 : Spectre FT-IR de l'échantillon N°1	57
Figure III.21 : Diffractogramme DRX	58
Figure III.22 : DRX de type RX MiniFlex 600 W (Rigaku) utilisée	59
Figure III.23 : Diffractogramme DRX de l'échantillon N°2	59
Figure III.24 : Dispositif d'hydrodistillation	61
Figure III.25 : hydrolats des feuilles (a) et des fleurs (b)	65
Figure III.26 : Efficacité inhibitrice à différentes concentrations d'inhibiteur des plantes A et B	66
Figure III.27 : Effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition à différentes concentrations d'inhibiteur de B	67
Figure III.28 : Effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition à différentes concentration d'inhibiteur de A	68
Figure III.29 : Variation de l'efficacité de l'inhibition en fonction des niveaux de pH	68
Figure III.30 : Mélange tri-phasique de la nature de la terre [34]	69
Figure III.31 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone immergé dans le milieu d'essai en présence de l'inhibiteur de corrosion bio de DCRD en fonction du temps	70



Liste des tableaux



Tableau I.1 : Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux	20
Tableau II.1 Effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans différents milieux acides.....	37
Tableau III.1 : Composition chimique des aciers (% massique).....	45
Tableau III.2 : Caractéristiques de l'échantillon N°1 données par DRX	60
Tableau III-3 : composition chimique de l'eau de gisement	70

Résumé

La corrosion est la détérioration progressive du matériau causée par une réaction chimique et/ou électrochimique avec l'environnement. C'est un processus naturel qui convertit le métal en une forme chimique stable. Ce phénomène cause de graves dommages dans l'industrie. L'utilisation d'inhibiteurs est considérée comme l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion des métaux dans divers environnements. Un inhibiteur est un composé chimique ajouté en petites quantités au système pour diminuer le taux de corrosion des matériaux. Les inhibiteurs ont la capacité de former une barrière protectrice sur la surface métallique contre les agents corrosifs. L'objectif de notre étude est basé sur une première caractérisation de deux plantes médicinales Algériennes toxiques, vis-à-vis l'inhibition de la corrosion des aciers, le API 5L-X52 et le API 5L-X60 des pipelines. Afin d'explicitier le caractère inhibiteur de ces plantes, nous avons fait primitivement des analyses de UltraViolet (UV), InfraRouge (IR), Diffraction des Rayons X (DRX) sur les feuilles et les grains de ces plantes, l'extraction de la matière végétale dont le but d'avoir un produit synthétisé à partir des ces plantes, en termes d'application en inhibition de la corrosion et une étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur par les deux (02) inhibiteurs verts est réalisée. Les résultats préliminaires de l'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont très satisfaisants

Mots clés : corrosion, inhibiteur, plante médicinale, toxique, caractérisation.

ملخص

التآكل هو التدهور التدريجي للمواد الناتج عن تفاعل كيميائي و/أو كهروكيميائي مع البيئة. إنها عملية طبيعية تحول المعدن إلى شكل كيميائي مستقر. هذه الظاهرة تسبب أضراراً جسيمة في مجال الصناعة. يعتبر استخدام المثبطات من أكثر الطرق العملية و الأكثر فعالية لحماية ضد تآكل المعادن في بيئات مختلفة. المثبط هو مركب كيميائي يضاف بكميات صغيرة إلى النظام لتقليل معدل تآكل المواد. المثبطات لديها القدرة على تشكيل حاجز حماية على سطح المعدن ضد العوامل المسببة للتآكل. الهدف من دراستنا هو بناء على التوصيف الأولي لاثنتين من النباتات الطبية الجزائرية السامة، فيما يتعلق بمنع تآكل الفولاذ، API 5L-X52 و-API 5L بناءً لخطوط الأنابيب. ومن أجل شرح الطبيعة المثبطة لهذه النباتات، قمنا في البداية بصنع تحليل الأشعة فوق البنفسجية (UV)، والأشعة تحت الحمراء (IR)، وحيود الأشعة السينية (XRD) على أوراق وحبوب هذه النباتات، واستخلاص المواد النباتية التي تهدف إلى الحصول على المنتج الذي يتم تصنيعه من هذه النباتات، من حيث التطبيق في تثبيط التآكل ودراسة سلوك التآكل وتقييم القوة الوقائية بواسطة المثبتين (02) الأخضرين يتم تنفيذهما. النتائج الأولية للتقييم فعالية مثبط التآكل مرضية للغاية.



Introduction générale



La corrosion d'un métal correspond à une destruction lente, progressive et spontanée des matériaux lors de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu agressif.

On estime que la corrosion est responsable de la destruction du quart de la production annuelle mondiale en acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an, ou encore cinq tonnes par secondes [1].

Vu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de corrosion sont souvent délicat à résoudre. L'usage des inhibiteurs chimiques est l'un des moyens les plus pratiques, permettant d'assurer une protection convenable. Cependant, en dépit de leur efficacité, ils présentent l'inconvénient d'être fortement toxiques [2], réfractaires et nuisibles à l'environnement. Par conséquent, des produits de substitution appropriés ayant des propriétés attirantes en termes d'efficacité inhibitrice, non toxicité et biodégradabilité se sont prouvés très recherchés.

Dans cette perspective, de nombreuses études, en particulier, une variété d'extraits de plantes en termes d'efficacité d'inhibition vis-à-vis de la corrosion de différents métaux ont été considérées. Les premiers brevets, dans ce cadre, concernent des produits naturels tels que la farine et la levure, comme inhibiteurs de corrosion du fer en milieu acide [3].

L'objectif visé initialement par le projet de cette étude est de concevoir, développer et évaluer un inhibiteur vert de corrosion des métaux hautement efficace, respectueux à l'environnement et économiquement durable, en utilisant des composés d'extraits de plantes locales, afin de fournir une alternative écologique et durable aux inhibiteurs de corrosion conventionnels.

Le deuxième objectif par le projet est d'économiser les ressources pétrolières et gazières et étendre la solution à d'autres applications industrielles.

Dans un premier temps, une caractérisation des aciers des pipelines est effectuée, ensuite, dans un deuxième temps, la sélection, la caractérisation et l'extraction de la matière végétale est évoquée et en dernier temps, l'étude de l'effet inhibiteur vert sur la corrosion des aciers de pipelines est examinée.

Ainsi, le présent manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion et lutte contre la corrosion des aciers.

Dans le deuxième chapitre, une brève revue concernant l'inhibition de corrosion.

Dans le troisième chapitre, nous allons présenter la démarche adoptée, matériaux, dispositifs expérimentaux et différentes analyses utilisées afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives relatives à la poursuite du travail.



CHAPITRE I



Généralités sur la corrosion

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous discuterons des généralités sur la corrosion. On commence par la définition, puis les causes, les formes, les types, les facteurs...etc.

Ensuite la protection contre la corrosion, qui comprend deux méthodes : les mesures préventives et la protection par des moyens.

I.2 Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple, considérée comme une réaction de corrosion [4].

I.3 causes de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes conduisent à interactions chimiques et/ou physiques entre un matériau et son environnement.

Les paramètres provoquant la corrosion des matériaux sont :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, concentration, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [5].

I.4 Diagramme potentiel-pH du fer [6]

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes potentiel-pH, aussi appelés diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible. Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. (La figure I-2) montre le diagramme potentiel-pH du fer. On y tient compte de deux oxydes : le Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 , (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6}mol/l , on remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxydes.

Ce comportement correspond aux observations pratiques : en milieu acide et neutre, l'acier non protégé se corrompt facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le béton, il résiste bien.

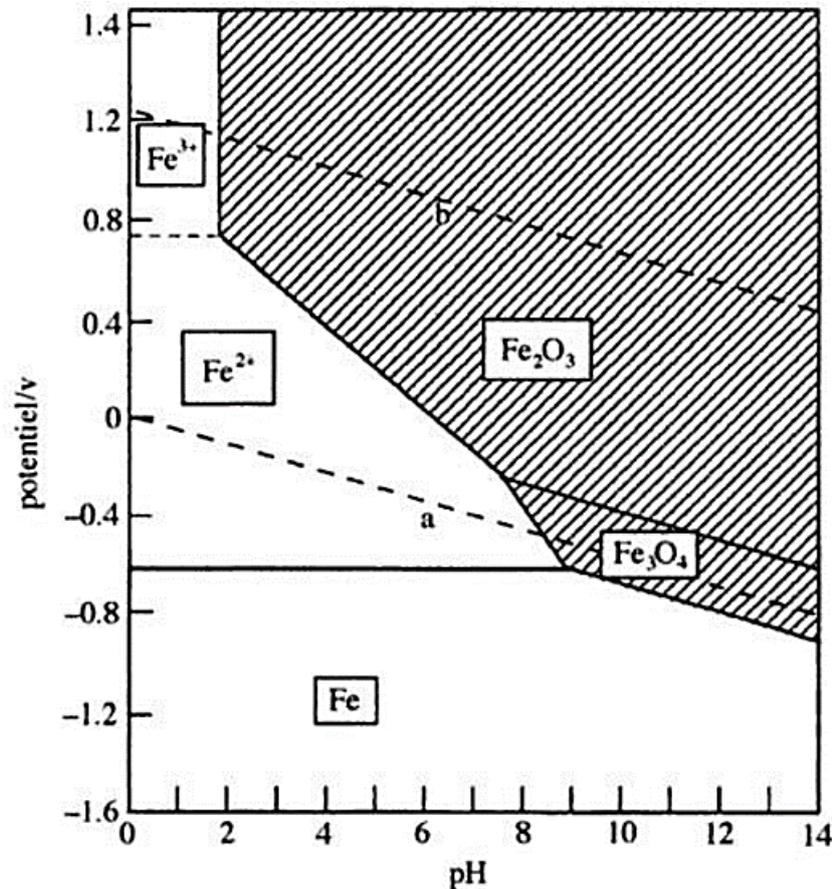


Figure I.3: Diagramme potentiel-pH du fer ($T = 25^{\circ}\text{C}$). La concentration des espèces ioniques dissoutes, $C_{\text{Fe}^{2+}}$ et $C_{\text{Fe}^{3+}}$ vaut 10^{-6} mol/l.

I.5 formes de la corrosion

Il y a plusieurs types de la corrosion, nous citons les plus importants, lesquels :

I.5.1 corrosion Uniforme

La corrosion uniforme se produit lorsque la corrosion est répartie de manière assez uniforme sur la surface, conduisant à une réduction d'épaisseur relativement uniforme. Les métaux sans tendance significative à la passivation dans l'environnement réel, comme le fer, sont sujets à cette forme. La corrosion uniforme est considérée comme la forme de corrosion la plus courante et responsable de la majeure partie des pertes de matière. Cependant, il ne s'agit pas d'une forme de corrosion dangereuse car la prédiction du taux de réduction d'épaisseur peut être effectuée au moyen de tests simples. Par conséquent, la tolérance de corrosion correspondante peut être ajoutée, en tenant compte des exigences de résistance et de durée de vie [7].



Figure I.2 : Exemples de corrosion uniforme [8].

I.5.2 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est l'un des types de corrosion les plus observés pour l'aluminium et l'acier, et c'est le plus gênant dans des conditions de pH proche de la neutralité avec des anions corrosifs, tels que Cl^- ou SO_4^{2-} , présents dans le milieu. Il se caractérise par des fosses étroites avec un rayon d'ampleur égale ou inférieure à la profondeur. Les piqûres sont initiées par l'adsorption d'anions agressifs, tels que les halogénures et les sulfates, qui pénètrent à travers le film passif au niveau des irrégularités de la structure de l'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde. On ne sait pas pourquoi la panne se produit localement. Dans la structure hautement désordonnée d'une surface métallique, les anions agressifs favorisent la dissolution de l'oxyde passivant. De plus, l'adsorption des ions halogénures provoque une forte augmentation de la conductivité ionique dans le film d'oxyde, de sorte que les ions métalliques de la surface métallique peuvent migrer à travers le film. Ainsi, des concentrations localement élevées d'anions agressifs le long avec des valeurs de pH de solution faibles favorisent fortement le processus de piqûre. Initiation. Avec le temps, un amincissement local de la couche passive conduit jusqu'à sa rupture complète, ce qui entraîne la formation d'une fosse. Les piqûres peuvent croître de quelques nanomètres jusqu'au micromètre. Gamme de mètres. Au stade de la propagation, les cations métalliques de la réaction de dissolution diffuse vers l'embouchure du puits ou crevasse (dans le cas de corrosion caverneuse), où ils réagissent avec Ions

OH^- produits par la réaction cathodique, formant du métal des dépôts d'hydroxydes qui peuvent recouvrir la fosse à des degrés divers.

Les produits de corrosion recouvrant les piqûres facilitent une corrosion plus rapide car ils empêchent l'échange de l'intérieur et de l'extérieur électrolyte, conduisant à des conditions très acides et agressives dans la fosse. Les aciers inoxydables ont une haute résistance à l'amorçage de piqûres. Par

conséquent, assez peu de piqûres se forment, mais lorsqu'une piqûre s'est formée, il peut croître très rapidement en raison de la grande zone et un mince film d'oxyde qui a des propriétés électriques considérables conductance. A l'inverse pour plusieurs alliages d'aluminium, pic l'initiation peut être acceptée dans de nombreuses circonstances. De nombreuses piqûres se forment et que l'oxyde est isolation et a, par conséquent, une faible activité cathodique. Ainsi, la corrosion le taux est sous contrôle cathodique. Cependant, si la réaction cathodique peut se produire sur un métal différent en raison de la connexion galvanique. Quant au dépôt de Cu sur la surface de l'aluminium, piqûres le taux peut être très élevé. Par conséquent, la nature des éléments d'allégements est très importante [7].



Figure I.3 : Quelques exemples de corrosion par piqûres [8].

I.5.3 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse se produit sous les dépôts et dans les crevasses étroites qui obstruent l'approvisionnement en oxygène. Cet oxygène est initialement nécessaire à la formation du film passif, puis à la Réactivation et à la réparation. La corrosion caverneuse est une corrosion localisée concentrée dans des crevasses dans lesquelles l'espace est suffisamment large pour que le liquide puisse pénétrer dans la crevasse mais trop étroit pour que le liquide puisse s'écouler. Une forme particulière de corrosion caverneuse qui se produit sur l'acier et l'aluminium sous un film protecteur de métal ou de phosphate, comme dans les boîtes de conserve exposées à l'atmosphère, est appelée corrosion filiforme. À condition que la crevasse soit suffisamment étroite et profonde, l'oxygène est transporté plus lentement dans la crevasse qu'il est consommé à l'intérieur. Lorsque l'oxygène a été complètement consommé, OH^- ne peut plus y être produit. À l'inverse, la dissolution du métal à l'intérieur de la crevasse se poursuit, entraînée par la réduction de l'oxygène à l'extérieur de la crevasse. Ainsi, la concentration d'ions métalliques augmente et, en l'absence de production de OH dans la crevasse, la

neutralité électrique est maintenue par la migration d'ions négatifs, tels que Cl^- , dans la crevasse. De cette façon, une quantité croissante de chlorures métalliques ou d'autres sels métalliques est produite dans la crevasse. Les sels métalliques réagissent avec l'eau et forment des hydroxydes métalliques, qui se déposent, et des acides comme l'acide chlorhydrique, qui provoquent une réduction progressive du pH jusqu'à des valeurs comprises entre 0 et 4 dans la crevasse, tandis qu'à l'extérieur, il est de 9 à 10, où réduction de l'oxygène se déroule. Ce processus autocatalytique conduit à un état de corrosion critique. Ainsi, la réduction des ions hydronium s'effectue dans des conditions très acides en plus de la réaction cathodique primaire qu'est la réduction de l'oxygène [7].

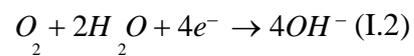
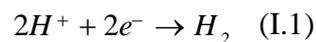


Figure I.4 : Corrosion caverneuse [8].

I.5.4 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit lorsqu'un contact métallique s'établit entre un métal plus noble et un métal moins noble. Une condition nécessaire est qu'il existe également une condition électrolytique entre les métaux, de sorte qu'un circuit fermé soit établi. Le rapport de surface entre cathode et anode est très important. Par exemple, si le métal cathodique le plus noble a une grande surface et que le métal le moins noble a une surface relativement petite, une réaction cathodique importante doit être équilibrée par une réaction anodique d'importance correspondante concentrée sur une petite surface, ce qui entraîne une réaction anodique plus élevée. Cela conduit à un taux de dissolution ou de corrosion du métal plus élevé. Par conséquent, le rapport entre la surface cathodique et la surface anodique doit être maintenu aussi bas que possible. La corrosion galvanique est l'un des problèmes pratiques majeurs de corrosion de l'aluminium et des alliages d'aluminium. Puisque l'alu-

minium est thermodynamiquement plus actif que la plupart des autres matériaux structurels courants et que l'oxyde passif, qui protège l'aluminium, peut facilement être décomposé localement lorsque le potentiel est élevé en raison du contact avec un matériau plus noble. Notamment le cas lorsque l'aluminium et ses alliages sont exposés dans des eaux contenant des chlorures ou d'autres espèces agressives.

La série de potentiels de réduction standards de divers métaux peut être utilisée pour expliquer le risque de corrosion galvanique ; cependant, ces potentiels expriment des propriétés thermodynamiques, qui ne prend pas en compte les aspects cinétiques. De plus, si la différence de potentiel entre deux métaux dans un couple galvanique est trop grande, le métal le plus noble ne participe pas au processus de corrosion avec ses propres ions. Ainsi, dans cette condition, le potentiel de réduction du métal le plus noble ne joue aucun rôle. Par conséquent, l'établissement d'une série galvanique pour des conditions spécifiques devient crucial. Par exemple, une nouvelle série galvanique de différents matériaux dans l'eau de mer à 10°C et à 40°C a été établie par le Sea Grant Advisory Grant Program de l'Université du Delaware, et une autre plus détaillée par l'Army Missile Command. Selon ces données galvaniques série, l'alliage d'aluminium 6061-T6 est plus actif que l'alliage 7075-T6, qui est plus actif que l'alliage 2024-T4. Dans ce schéma, l'acier doux occupe un rang inférieur aux alliages d'aluminium. Cet ordre peut être opposé à l'ordre d'affinité à la corrosion dans différentes circonstances, comme dans le cas des avions [7].



Figure I.5 : Corrosion galvanique [8].

I.5.5 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une attaque localisée se propageant dans la structure du matériau sans corrosion majeure sur les autres parties de la surface. La cause principale de ce type de corrosion est la présence d'éléments galvaniques dus à des différences de concentration d'impuretés ou d'éléments d'alliage. Dans la plupart des cas, il existe une zone de métal moins noble au niveau ou

dans les joints de grains, qui agit comme une anode, tandis que d'autres parties de la surface forment la cathode. Le rapport de surface entre la cathode et l'anode est très important et, par conséquent, le taux de corrosion peut être élevé. L'exemple le plus connu de corrosion intergranulaire est celui des aciers austénitiques. Une forme particulière de corrosion intergranulaire dans les alliages d'aluminium est la corrosion par exfoliation. Elle est plus courante dans les alliages *alclad*, mais elle est également observée dans d'autres alliages d'aluminium ne contenant pas de cuivre. La corrosion par exfoliation et d'autres types de corrosion intergranulaire sont efficacement évitées grâce à un revêtement d'un alliage d'aluminium plus résistant, tel qu'un alliage *alclad* ou commercialement pur. L'aluminium c'est la raison pour laquelle l'alliage *alclad* 2024-T3 est utilisé dans la plupart des avions modernes [7].



Figure I-6 : Corrosion intergranulaire [8].

I.5.6 corrosion Sélective

La corrosion sélective ou la lixiviation sélective se produit dans les alliages dans lesquels un élément est nettement moins noble que les autres. En raison de cette forme de corrosion ; le métal le moins noble est retiré du matériau, conduisant à un matériau poreux avec une résistance et une ductilité très faible. Cependant, les régions sélectivement corrodées sont parfois recouvertes de produits de corrosion ou d'autres dépôts. Ainsi le composant garde exactement la même forme, ce qui rend la corrosion difficile à découvrir [7].

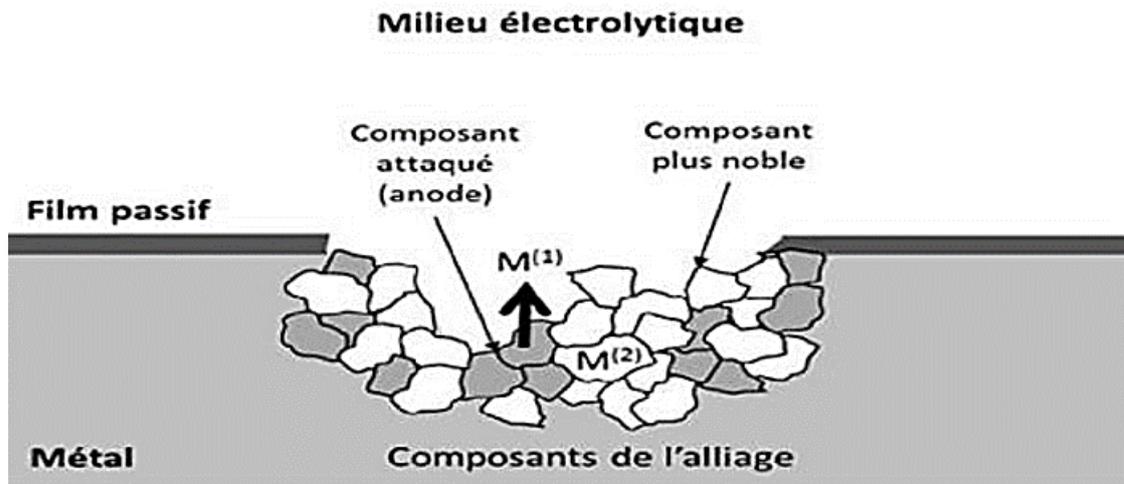


Figure I.7 : Principe de la corrosion sélective [8].

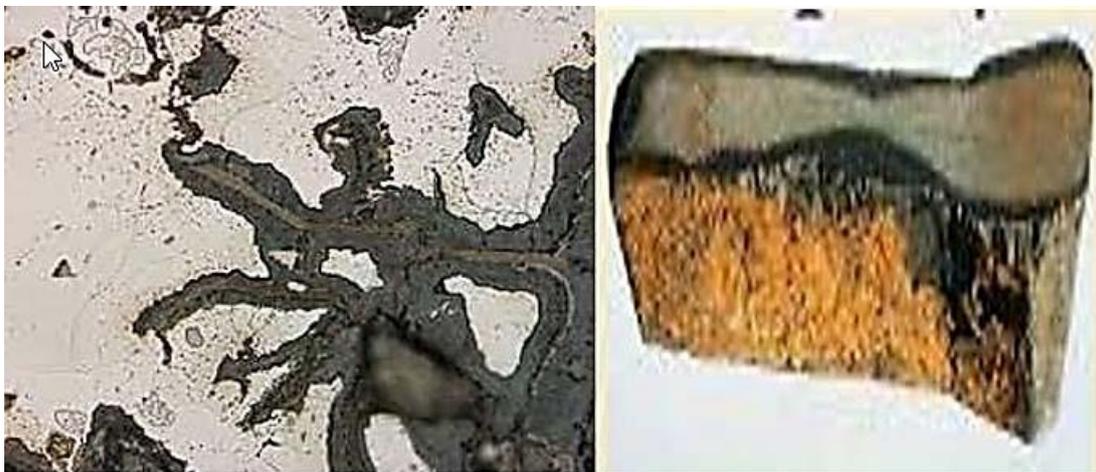


Figure I.8 : Exemples de corrosion sélective [8].

I.5.7 Corrosion par érosion ou abrasion

L'érosion ou la corrosion par abrasion se produit lorsqu'il y a un mouvement relatif entre un fluide corrosif et un matériau métallique qui y est immergé. Dans de tels cas, la surface du matériau est exposée à une usure mécanique, conduisant à des surfaces métalliquement propres, ce qui entraîne une plus grande usure. Métal actif. Les matériaux les plus sensibles sont ceux normalement protégés par des couches d'oxyde passives ayant une résistance et une adhérence inférieures au substrat, comme le plomb, le cuivre, l'acier et certains alliages d'aluminium. Lorsque les particules d'usure se déplacent parallèlement à la surface du matériau, la corrosion est appelée corrosion par abrasion. D'autre part, la corrosion par érosion se produit lorsque les particules d'usure se déplacent selon un angle par rapport à la surface du substrat [7].



Figure I-9 : Corrosion-érosion d'un tuyau [8].

I.5.8 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) désigne la fissuration prématurée d'un matériau soumis à l'action conjointe d'un environnement chimique et à des contraintes mécaniques constantes ou lentement variables. Lorsque les contraintes sont cycliques, elles sont désignées sous le nom de fatigue par corrosion (FC). Cet endommagement concerne plusieurs types de matériaux (métaux et alliages mais aussi le verre, la céramique, les composites, etc.) dans des milieux variés (solution aqueuse, gaz, métaux liquides, solides, etc.). Ce type de corrosion, particulièrement insidieuse et dangereuse pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation perpendiculairement à la contrainte la plus élevée. Si l'intégrité de la structure résulte du contrôle de l'initiation de la fissure, la connaissance des grandeurs liées à leur propagation est également essentielle [8].



Figure I-10 : Corrosion sous contrainte [8].

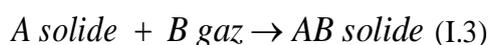
I.6 Types de corrosion [9]

I.6.1 Corrosion chimique (Sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux H_2S etc.)

ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 . On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire.

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans CCl_4) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température.

I.6.2 Corrosion Electrochimique (Humide)

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif.

Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions. Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles).

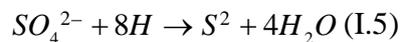
Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales.

I.6.3 Corrosion Biochimique (Bactérienne)

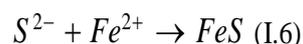
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

- Chimique par production de substances corrosives telles que $CO_2, H_2S, H_2SO_4, NH_3$ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

- Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



- L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.

I.7 Facteurs de corrosion [10]

Les phénomènes de corrosion dépendent de nombreux facteurs et peuvent être classés en quatre grandes catégories :

I.7.1 Facteurs métallurgiques

Le meilleur exemple de l'effet métallurgique est donnée par la corrosion inter granulaire des aciers inoxydables austénitiques, elle est constatée au niveau des joints de grains ou à lieu un phé-

nomène de précipitation de carbures de chrome laissant ainsi, celles adjacentes appauvries en ce der-

nier et donc sans protection. La susceptibilité de ce phénomène vient suite à une opération de sou - dage ou de traitement thermique dans une plage de température ou la formation et précipitation des carbures de chrome sont favorisées. La solution à ce problème peut être métallurgique par l'addition d'éléments comme : (Ti-Nb) plus avides pour le carbone que le chrome. On peut citer encore le cas de présence d'impuretés (MnS) la présence de ces sulfures altèrent considérablement la résistance à la corrosion des aciers.

I.7.2 Facteurs mécaniques

L'impact de ce facteur est très important dans les parties d'équipement soumises à des contraintes résiduelles (traitement thermiques, écrouissage, soudage...) si l'alliage est susceptible, il apparaît alors un phénomène de fissuration sous tension connu aussi sous le terme « corrosion sous contrainte ». Dans le cas des contraintes cycliques, le phénomène de fatigue corrosion est observé.

I.7.3 Facteurs biologiques

La pression dans les sols, le produit de pétrole, les bactéries (thioacides) du type qui réduisent le soufre ou les composés soufrés pouvant de ce fait produire de l'acide sulfurique, ce dernier est le produit de l'activité biochimique, qui est responsable de la corrosion.

I.7.4 Facteurs liés aux conditions d'emploi

- **Etat de surface**

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement.

- **Etat structurale**

Il s'agit du type de structure à l'échelle du réseau, de la grosseur du grain (plus le grain fin l'attaque est faible).

- **Composition chimique**

Les impuretés du métal constituent des centres d'attaque privilégiés. La vitesse d'attaque dépend de leur état. Dans un métal contenant des atomes étrangers s'attaquent plus rapidement dans un réactif chimique donné que le même métal pris à un degré de pureté.

- **La température**

L'élévation de la température favorise en générale la corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions.

- **PH du milieu**

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du PH de la solution. L'agressivité des milieux corrosifs augmente généralement quand leurs PH s'écarte de la neutralité, particulièrement du côté acide. Pour Baix a établi des diagrammes potentiel-PH qui délimitent différents domaines dans lesquels métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou dans un domaine stable immunité.

I.8 Vitesse de corrosion [7]

I.8.1 Expression de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, la vitesse de dissolution d'un matériau en raison d'une action chimique, est un paramètre important à cet égard. Ce terme désigne la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. Le taux de corrosion est calculé comme suit :

$$V_c = \frac{\Delta m}{S * t} \quad (I.7)$$

Δm : perte de poids après exposition de l'échantillon,

S : surface de l'échantillon,

t : temps d'exposition.

La vitesse de corrosion peut aussi être exprimée en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité du courant électrique (j,) soit le courant par unité de surface corrodée. Pour calculer le taux de corrosion, on utilise l'équation suivante :

$$V_c = \frac{1}{n * F} \quad (I.8)$$

n : nombre d'électrons correspondant à l'ionisation de chaque atome métallique,

F : constante de Faraday (96500 C/mol).

I.8.2 Paramètres influençant la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de la température et du pH. Ces deux paramètres influent directement sur le taux de corrosion et indirectement sur la phase aqueuse. Les paramètres affectant la Vitesse de corrosion sont :

➤ Effet de la température

En général, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, parce qu'elle réduit les zones de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'ampleur de son influence varie selon le milieu corrosif dans lequel le matériau est présent. En règle générale, l'augmentation de la température augmente considérablement la vitesse de corrosion.

Ce phénomène s'explique par l'activation thermique des processus anodiques et cathodiques. Le courant d'échange ainsi produit, qui représente la vitesse de corrosion, augmente avec la température. En pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20 °C fait doubler le taux de corrosion lorsqu'on est en situation de corrosion active. Dans un milieu aéré, ce phénomène est également significatif, puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur de courant limite. Toutefois, la solubilité de l'oxygène baisse, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Ceci explique la différence dans le comportement des systèmes ouverts et fermés.

➤ **Effet de l'acidité**

La sensibilité du matériau à la corrosion varie selon le pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente à mesure qu'on abaisse le pH du milieu.

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport de réactifs à l'interface ainsi que de produits de réaction à l'électrolyte est susceptible de modifier la cinétique des réactions électrochimiques en modifiant la concentration de l'espèce ainsi que le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les taux de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, C'est ce qui explique l'importance de l'agitation électrolytique dans les essais de corrosion de laboratoire.

➤ **Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, entraînant souvent une corrosion localisée. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale entraîne une acidification du milieu et, d'autre part, la salinité influe sur la conductivité du milieu aqueux.

➤ **Influence de l'oxygène**

L'oxygène joue un rôle essentiel dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages dans les environnements aérés. Dans l'eau de mer aérée, la concentration d'oxygène dissous varie fortement parce qu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges au niveau de l'interface air/océan, diffusions et mélanges dans la masse d'eau, phénomènes de photooxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est soumise aux lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène baisse avec l'augmentation de la température et de la salinité, mais augmente avec l'augmentation de la pression. La solubilité de l'oxygène est de $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20°C en eau

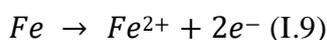
pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20 °C pour une salinité de 0,35%. En général, la concentration d'oxygène dissous varie de 0 à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

I.9 Mécanismes de la corrosion

La corrosion est un phénomène très complexe que l'on ne connaît pas encore parfaitement. Toutefois, en général, la corrosion provient du fonctionnement de piles électriques microscopiques qui se forment entre diverses parties non identiques du métal. Une pile est un générateur d'électricité constitué de deux lames métalliques plongeant dans un électrolyte. Ces deux lames ayant des potentiels de dissolution différents ; l'anode se dissout, tandis que la cathode, l'électrode dont proviennent les anions, n'est pas attaquée. Dans le circuit externe, un courant d'électrons passe de l'anode à la cathode (étant donné que l'anode est neutre sur le plan électrique) ; le courant passe ainsi de manière conventionnelle de la cathode vers l'anode (qui est le pôle négatif). Les exemples les plus connus sont les modifications chimiques des métaux dans l'eau, notamment la rouille du fer et de l'acier. Toutefois, la corrosion est un domaine beaucoup plus vaste qui affecte toutes sortes de matériaux dans des environnements variés. L'étude de base des phénomènes de corrosion est essentiellement électrochimique. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comprend à la fois la chimie et la physique (physicochimie). Dans le monde, à chaque seconde, près de 5 tonnes d'acier se transforment en oxydes de fer.

I.10 Principe de la corrosion

La corrosion se manifeste de manière similaire à l'utilisation d'une cellule électrochimique : L'anode est l'électrode où se produisent les cations et où se produit la dissolution du métal. La cathode est l'électrode d'où proviennent les anions et qui reste protégée de l'attaque. La dégradation d'un métal tel que le fer, lorsqu'il est utilisé comme anode, est le résultat d'un processus qui peut être représenté par l'équation chimique suivante :



Cette explication indique que, lors d'un processus de corrosion, les atomes de métal (Fe) se convertissent en ions positifs (Fe^{2+}), quittant ainsi le métal pour entrer dans le milieu. Ce passage d'un état solide à un état ionique s'accompagne de la libération d'électrons ($2e^-$ dans le cas du fer). Afin de préserver la neutralité électrique, les électrons libérés par la réaction anodique doivent être absorbés par une réaction opposée à la cathode :



La réaction secondaire (10 ou 11) est associée à l'environnement en contact avec le matériau (l'électrolyte). Cette réaction provient de la décomposition chimique de l'électrolyte.

I.11 Prévention et lutte contre la corrosion

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques. La prévention de 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 [11].

La prévention de 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 [12].

La lutte contre la corrosion englobe plusieurs méthodes :

- Mesures préventives.
- Protection par moyens.

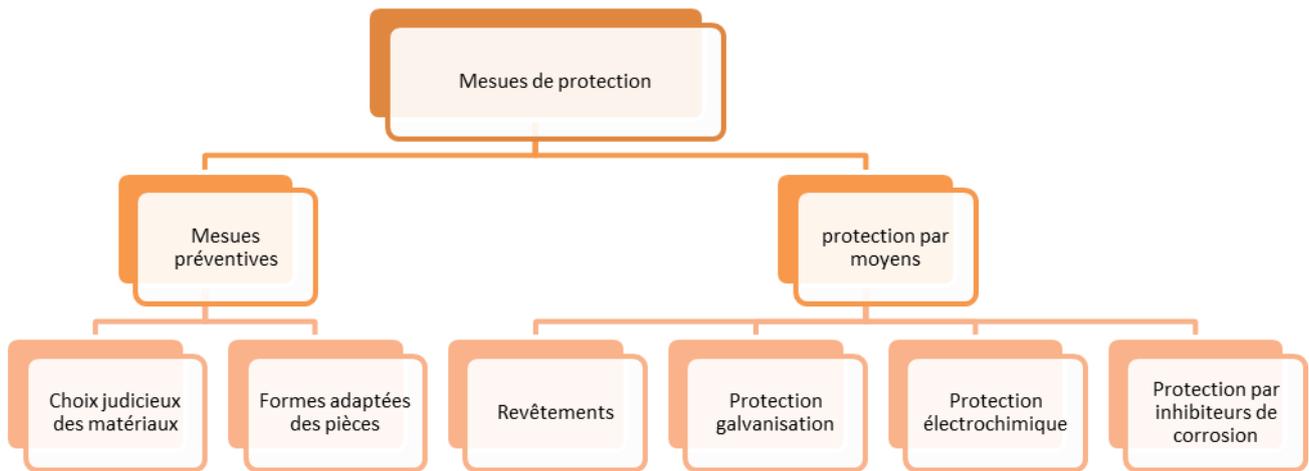


Figure I.11: Différentes mesures de protection contre la corrosion.

I.11.1 Mesures préventives

La protection anticorrosion active a pour objet de prévenir la corrosion ou au moins d'en diminuer la vitesse de réaction et cela sans frais supplémentaires [13] :

- Choix des matériaux ;
- Conception et choix d'une forme adaptée des pièces.

a) Prévention par un choix judicieux des matériaux

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

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation ;
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques ;
- Traitements sélectionnés ;
- Prix et disponibilité des matériaux ;

Tableau I.1 : indique la résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux. [9]

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide +Cl	-	+	m	-	-	-	m	+
Base +O	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-
+ : Bonne résistance m : Résistance moyenne - : Mauvaise résistance								

b) Protection par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

- Élimination des zones humides

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (Figure I.12). Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation.

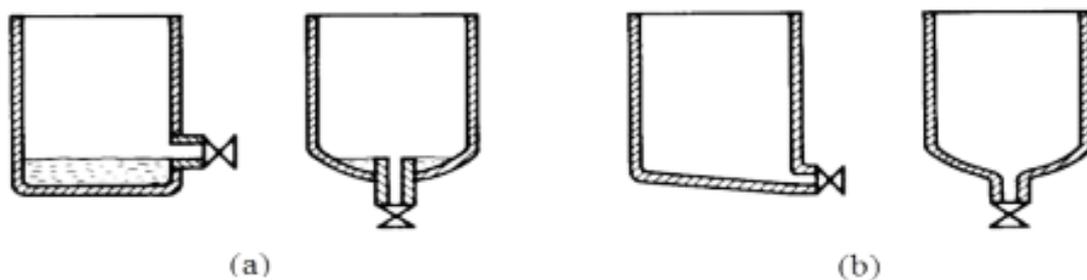


Figure I.12: Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) bon

- Contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon pour une telle application, évite la concentration des contraintes (Figure I.13).



Figure I.13: Aspect de corrosion sous contraintes d'un boulon.

- Écoulement des fluides

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Figure I.14).

dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements.

- Ceux plus nobles que le substrat cathodique,
- Ceux moins nobles que le substrat anodique.

➤ **Revêtements non métalliques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles :

- Revêtements organiques
- Les revêtements en bitume
- Les revêtements polymériques
- Les peintures et les vernis

➤ **Revêtements inorganiques**

- Les couches de conversion
- Les couches étrangères aux substrats

b) Protection par Galvanisation [15]

La méthode à utiliser détermine l'épaisseur de la couche à appliquer et finalement la résistance à la corrosion.

Les couches de zinc peuvent être appliquées sur l'acier selon les sept méthodes ci-dessous (Figure I.16)

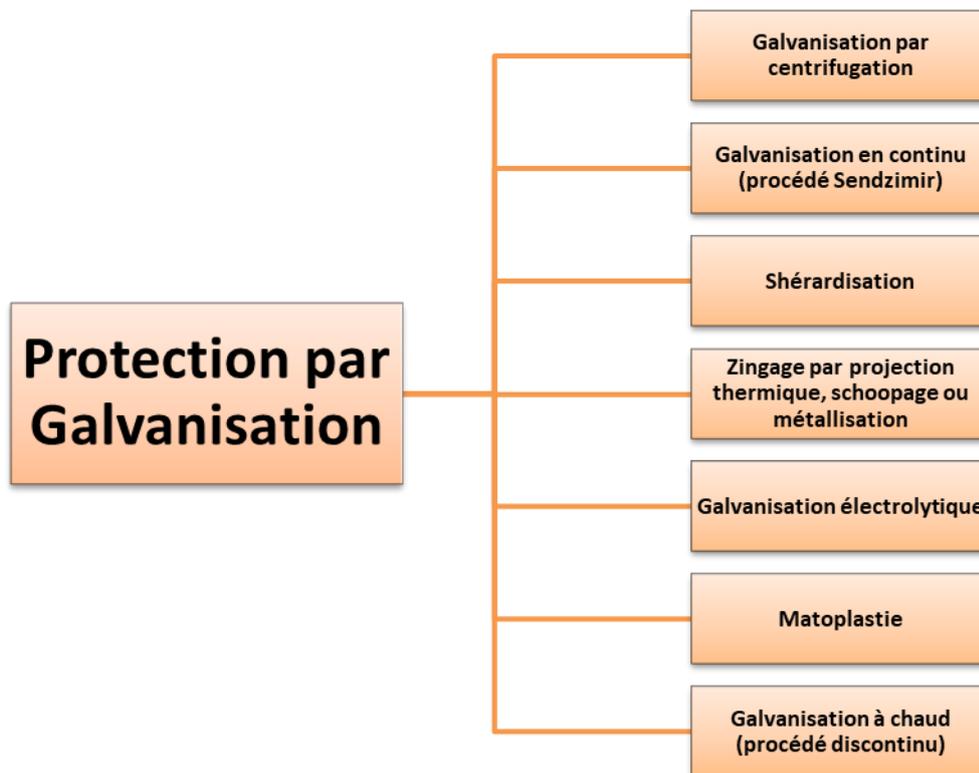


Figure I.16 : Protection par Galvanisation.

c) Protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité (diagramme de Pourbaix). On parle alors de protection cathodique ou anodique. [16]

➤ Protection cathodique [14]

La Protection cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne Thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne Peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet Mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée.

Le principe de la protection cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas.

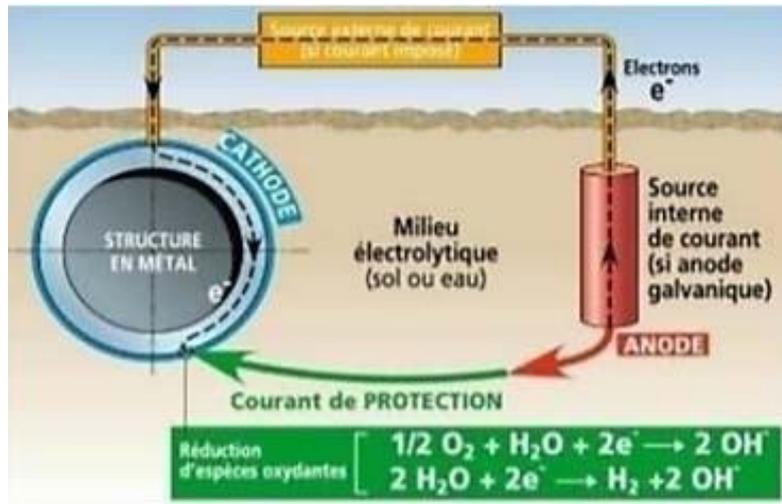


Figure I.17 : Principe de la protection cathodique.

➤ Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_{\text{passif}}$). 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 [14]

I.12 Conclusion

La corrosion est un phénomène naturel qui se manifeste sous la forme d'une réaction chimique ou électrochimique qui détériore l'état de surface des métaux.

Les méthodes de protection contre la corrosion utilisées sont des procédures qui réduisent la vitesse de corrosion.



CHAPITRE II



Généralités sur l'inhibiteur de la corrosion

II.1 Introduction

Ce chapitre est sur les inhibiteurs de corrosion, nous commencerons par l'historique, puis la définition des corrosions, les propriétés de l'inhibitrice, domaine d'utilisation, efficacité...etc. et ensuite les classifications, à savoir :

- Selon le mécanisme d'action électrochimique.
- Selon le domaine d'application.
- Selon la nature des molécules de l'inhibiteur.
- Selon mécanisme réactionnel.

II.2 Historique [17]

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze : de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17ème siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19ème siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contrario, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plus tôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient, entre autres, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

II.3 Définition d'inhibiteur [18]

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger par formation couche superficielle sur le métal soit direct ou bien indirect. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Les inhibiteurs sont utilisés dans les ateliers de décapage, dans l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie de pétrole (dans les huiles et carburants), les canalisations, l'industrie alimentaire...

II.4 Propriétés des inhibiteurs Utilisations [19]

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage.

II.5 Domaines d'utilisation [20]

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux

II.6 Efficacité des inhibiteurs de corrosion [21]

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

- le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé

$$\tau\% = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100\% \quad (\text{II.1})$$

- Coefficient d'inhibition [26]

$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad (\text{II.2})$$

Où : u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteurs ; u est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.

II.7 Classification des inhibiteurs [22]

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (Adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

II.7.1 Selon le mécanisme d'action électrochimique (ou réaction partielle) [23]

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel, et les solutions acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés.

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide, tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide chlorhydrique. Aussi ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés et les aminoacides sont efficaces dans le même milieu. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons du noyau aromatique et les orbitales d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente dans la structure moléculaire.

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. En général, les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte. Ils se fixent à la surface du métal ; ils agissent soit par formation d'un produit insoluble, soit par formation d'un film d'oxyde ou bien par formation d'un film adsorbé. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

II.7.1.1 Inhibiteurs anodiques

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif

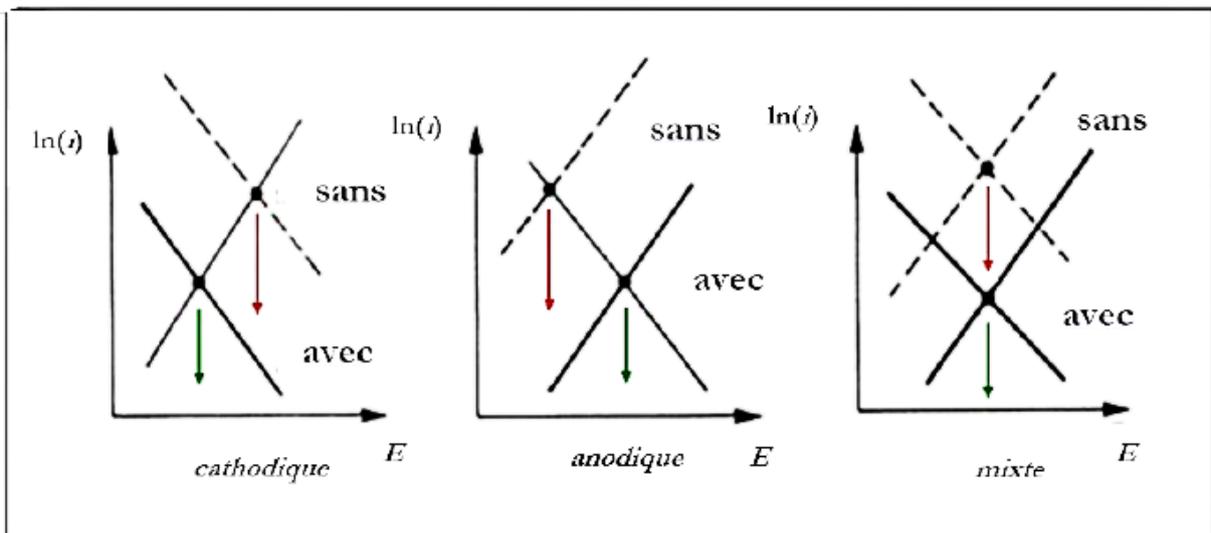


Figure II.1 : Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur cathodique, anodique ou mixte

II.7.1.2 Inhibiteurs cathodique

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

II.7.1.3 Inhibiteurs mixtes

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.

II.7.2 selon le domaine d'application [21]

II.7.2.1 Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisées, et ceci à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorber sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actives. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels. Le groupe fonctionnel participe dans l'adsorption à la surface métallique, alors que la partie non polaire bloque partiellement la surface active, et cette participation du groupe fonctionnel dans l'adsorption peut être une simple attraction des sites polaires ou un partage des électrons par conjugaison. Les autres inhibiteurs forment des complexes relativement insolubles avec les cations métalliques suite à la dissolution partielle du métal. Les complexes formés se précipitent ensuite sur la surface du métal, formant ainsi des couches protectrices superficielles.

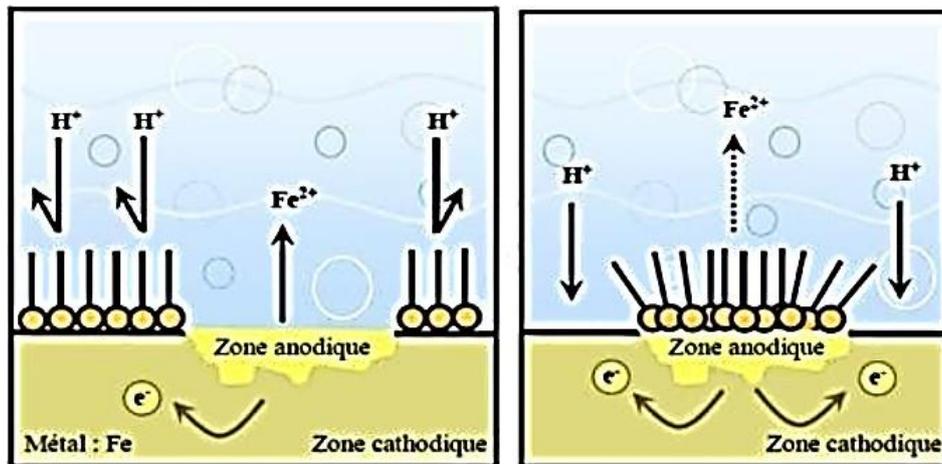


Figure II.2 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.

II.7.2.2 Inhibition en milieu neutre

Les inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Puisque l'oxydation en milieu neutre provient essentiellement d'une attaque par l'oxygène dissous, le métal peut être protégé en réduisant la cinétique de transfert de l'oxygène vers la surface, et ceci diminuera ensuite la cinétique de la réduction cathodique. Il existe d'autres manières pour diminuer le taux de corrosion en jouant sur la passivation du métal ou bien par des molécules aptes à l'adsorption. L'inhibition par précipitation en milieux neutres, se fait par la création des films superficiels qui présentent une barrière de diffusion aux es-

pèces électro-actives migrant vers les sites cathodiques. Exemples de ces inhibiteurs sont les polyphosphates et les organon-phosphates. En ce qui concerne l'inhibition par passivation, son intérêt pratique réside dans la protection de l'acier ou d'autres métaux employés dans un système de refroidissement. Les inhibiteurs oxydants et les agents tampons (assurant le maintien d'un pH élevé) favorisent la formation des oxydes/ hydroxydes peu soluble sont des exemples pour ce cas.

- **Inhibition par passivation**

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal.

- **Inhibition par précipitation**

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates (NaPO_3) n et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

- **Inhibition pour circuits de refroidissement**

L'efficacité d'un inhibiteur dépend de nombreux facteurs, telles que les conditions hydrodynamiques, composition chimique de l'eau, température, microstructure de l'alliage, etc. Donc, pour protéger ces circuits on doit faire des essais. En pratique, on utilise le plus souvent des mélanges d'inhibiteurs afin de combiner plusieurs modes de protection.

II.7.2.3 Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont :

- 1) L'oxyde de plomb Pb_3O_4 ;
- 2) Le chromate de zinc ZnCrO_4 ;

II.7.2.4 Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés orga-

niques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine est utilisé pour préserver l'acier.

II.7.3 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur [20]

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

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

II.7.3.1 Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales se dissocient en solution sous forme des ions et assurent donc les Phénomènes d'inhibition.

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... ce pendant Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- . 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.

Ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces. On distingue 2 types des inhibiteurs minéraux

- **Inhibiteurs non passivant** : (sels d'acide faible et de base forte), Ils agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface.
- **Inhibiteurs passivant** : (nitrites et oxo-anions de type MeO_4^{x-}), Ils agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante.

II.7.3.2 Inhibiteurs organiques

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

- Radicale amine (NH^-),
- Radical mercapto (SH^-),
- Radical hydroxyle (OH^-),
- Radical carboxyle (COOH^-).

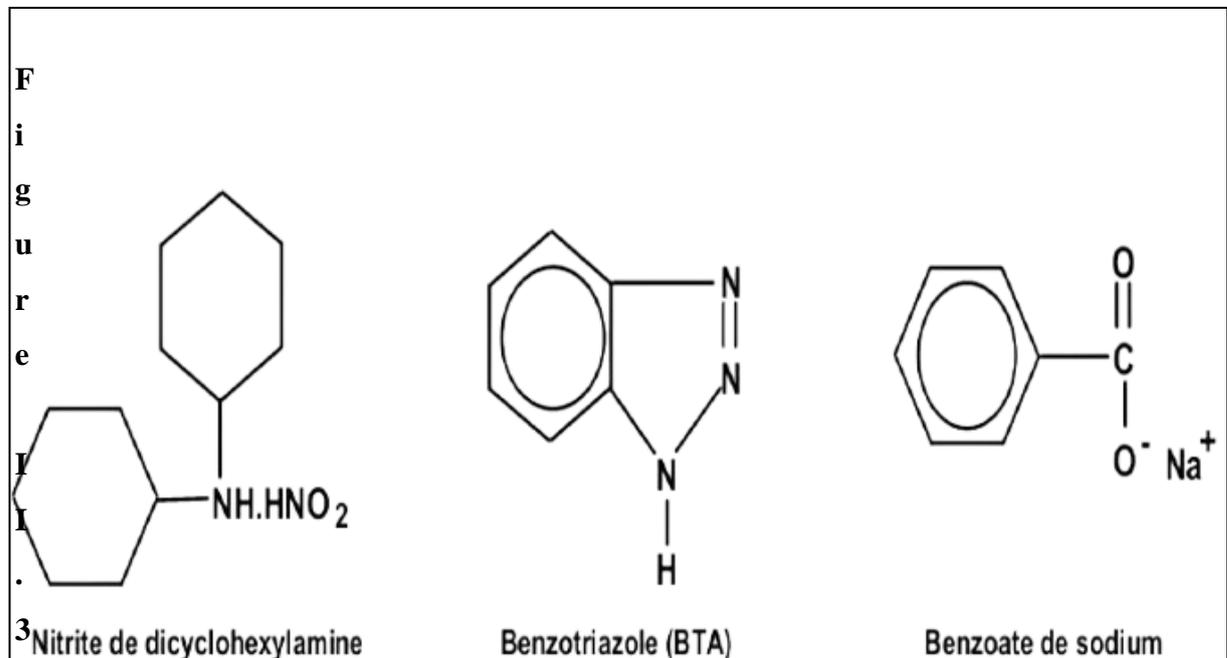


Figure II.: Inhibiteur organique de corrosion.

II.7.4 Selon mécanisme réactionnel [24]

II.7.4.1 Inhibition par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

II.7.4.2 Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique

II.7.4.3 Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

II.7.4.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion. Par exemple, l'ajout d'hydrazine :



II.8 Types d'adsorption [19]

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure II.4.

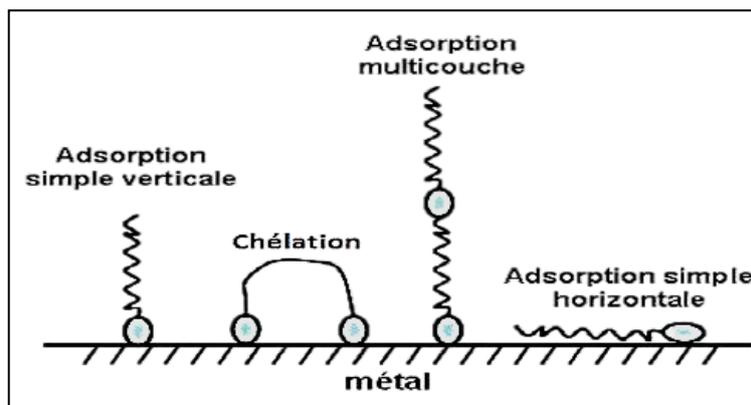


Figure II.4 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

II.8.1 Adsorption physique

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0). Si $E_{\text{corr}} < E_0$ on observe l'adsorption des cations. Si au contraire $E_{\text{corr}} > E_0$ on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

II.8.2 Chimisorption

La chimisorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur.

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons π .

La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide.

Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel, l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue.

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant :



Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que NH_2 (amine), SH (mercapto), OH (hydroxyle), PO (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

II.9 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur [21]

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes : Langmuir et Temkin. Signalons ici, que d'autres types d'isotherme existent.

II.9.1 Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{inh}}{K_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (II.4)$$

Le taux de recouvrement de la surface des donné par la formule

$$\theta = \frac{(b \cdot C_{inh})}{(1 + b \cdot C_{inh})} \quad (II.5)$$

θ : est le taux de recouvrement,

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur,

b : coefficient d'adsorption.

II.9.2 Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$b \cdot C_{inh} = \frac{\exp(\alpha\theta) - 1}{1 - \exp[-\alpha(1-\theta)]} \quad (II.5)$$

Où α est une constante d'interaction entre particules adsorbées,

b : désigne le coefficient d'adsorption,

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.10 Les inhibiteurs verts [25]

Sachant que les inhibiteurs verts font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion.

Un grand nombre, de composés organiques, a été étudié pour examiner leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Toutes ces recherches révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative, la plupart de ces composés sont non seulement couteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme des agents anticorrosifs. De nombreuses substances écologiques inhibitrices de la corrosion

ont été développées, allant des terres rares aux composés organiques.

A ce jour, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs.

Le Tableau I.1, regroupe quelques études faites dernièrement sur l'effet anti corrosion des inhibiteurs verts.

Tableau II.1: Effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans différents milieux acides.

<i>Inhibiteur</i>	<i>Milieu</i>	<i>Métal</i>	<i>Techniques</i>	<i>E (%)</i>	<i>Année</i>
HCl					
<p>OLEA EUROPAEA</p> 	2M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie, PPD, VC	93% à 900ppm	2007
<p>SIPARUNA GUIANENSIS</p> 	0.1M HCl	Acier au carbone	SIE, PPD, SR	<p>Feuilles : 79% à 50mg/L</p> <p>Tiges : 86% à 50mg/L</p>	2011

<p>ARGANIA SPINOSA</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier ordinaire</p>	<p>Gravimétrie, SIE, PPD</p>	<p>97,3% à 5 g/L</p>	<p>2012</p>
<p>ACALYPHA TORTA</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier ordinaire</p>	<p>Gravimétrie, SIE, PPD</p>	<p>91% à 1000ppm</p>	<p>2013</p>
<p><i>GEISSOSPERMUM</i></p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier au carbone</p>	<p>SIE, PPD, MEB</p>	<p>92% à 100 mg/L</p>	<p>2015</p>

<p>PHOENIX DACTYLIFERA</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier au carbone</p>	<p>Gravimétrie, PPD, SIE, MEB.</p>	<p>88.08% à 2g/L</p>	<p>2015</p>
<p>ROLLINIA OCCIDENTALIS</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>acier inoxydable</p>	<p>SIE, PPD, EH</p>	<p>62.15% à 2% (v/v)</p>	<p>2017</p>
<p>THYMUS VULGARI</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier au carbone</p>	<p>Gravimétrie, SIE, PPD, MEB</p>	<p>85.7% à 1g/L</p>	<p>2018</p>

H₂SO₄

CANNON AMURICATA	0.5M H ₂ SO ₄	Acier au carbone	Gravimétrie, PPD, SIE	95.1%	2018
	1M HCl			94.1%	
COMBRETUM BRACTEOSUM LEAVES	H ₂ SO ₄	Acier ordi- naire	Gravimétrie, HE	74.76% à 4g/L	2009
					
RUTA CHALEPENSI	2M H ₂ SO ₄	Acier ordi- naire	HE, gravi- métrie, PPD, SIE, MEB	99.86% à 1.6 10 ⁻¹ (m/v)	2010
					

<p>NAUCLEA LATIFOLIA</p> 	<p>1M H₂SO₄</p>	<p>Acier ordi- naire</p>	<p>Gravimétrie</p>	<p>Feuille : 94.26%</p> <p>Écorce : 91.58%</p> <p>Racine : 75.26% à 0.4 g/l</p>	<p>2013</p>
<p><i>Milieu H₃PO₄</i></p>					
<p>ZENTHOXYLUM ALATUM</p> 	<p>20 %(v/v) 50 %(v/v) 88%(v/v) H₃PO₄</p>	<p>Acier ordi- naire</p>	<p>Gravimétrie, SIE, PPD, FT-IR, XPS</p>	<p>98% à 3200 ppm</p>	<p>2004</p>

<p style="text-align: center;">ARTEMISIA</p>  <p style="font-size: small; text-align: center;">Copyright © Christophe BERNAUD</p>	<p style="text-align: center;">2M H₃PO₄</p>	<p style="text-align: center;">Acier au carbone</p>	<p style="text-align: center;">Gravimétrie, PPD, SIE</p>	<p style="text-align: center;">79% à 6g/l</p>	<p style="text-align: center;">2006</p>
<p style="text-align: center;">RED ONION</p> 	<p style="text-align: center;">0.75M H₃PO₄</p>	<p style="text-align: center;">Acier au carbone</p>	<p style="text-align: center;">HE, gravi- métrie, MEB</p>	<p style="text-align: center;">86.18% à 5 ml</p>	<p style="text-align: center;">2016</p>

Conclusion

Les inhibiteurs sont l'une des méthodes de protection utilisées contre la corrosion et sont considérés comme l'une des méthodes les plus efficaces pour réduire la vitesse de corrosion.



CHAPITRE III



Matériaux, techniques et résultats expérimentaux

III.1 Introduction

Ce chapitre présente les matériaux, les dispositifs expérimentaux et différentes analyses utilisées afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

L'objectif principal de cette partie vise à concevoir, développer et évaluer un inhibiteur vert de corrosion des métaux hautement efficace, respectueux à l'environnement et économiquement viable, en utilisant des composés d'extraits de plantes locales, afin de fournir une alternative écologique et durable aux inhibiteurs de corrosion conventionnels.

III.2 Protocole expérimental

III.2.1 Matériaux utilisés

La présente étude est menée sur deux types de matériaux de l'industrie pétrolière Algérienne, de l'entreprise « Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures, SONATRACH », dont le API 5L-X52 et le API 5L- X60, qui sont des produit dans le plus grand respect des normes de qualité, de référence standard API5L *American Petroleum Institute (API)*. Ces aciers sont conçus pour les systèmes de transport dans les industries du pétrole et du gaz naturel pour le transport du gaz, de l'eau et du pétrole.

Les principales caractéristiques des aciers des pipelines sont leur très haute résistance à la rupture et leur excellente ténacité à très basse température.

Le « X » dans API 5L-X52 et API 5L-X60 signifie « acier pour pipeline », tandis que le chiffre « 52 et 60 » sont les limites d'élasticité minimale en Kilo-livres par pouce carré, c'est-à-dire KSI.

La composition chimique en % massique des deux aciers est faite par *spectrométrie de fluorescence aux rayons X à ALFON (Algérienne des Fonderies d'Oran) du groupe industriel FONDAL (Fonderies Algériennes)*. Les résultats sont présentés dans le tableau qui suit :

Tableau III.1 : Composition chimique des aciers (% massique).

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	Al	Cu
X52	0.08	0.19	1.129	0.021	0.019	0.046	0.068	0.058	0.003	0.031	0.079
X60	0.06	0.27	1.401	0.021	0.019	0.069	0.032	0.058	0.019	0.035	0.035

Elments	Co	B	Ti	V	W	Sn	Pb	Mg	Sb	Zn	Ze	Fe
X52	0.007	0.004	0.013	0.001	0.010	0.000	0.016	0.001	0.054	<0.005	<0.001	98.008
X60	0.009	0.008	0.008	0.053	0.006	0.001	0.016	0.001	0.053	<0.005	<0.001	97.691

- Nous remarquons que les deux matériaux, le X52 et le X60 contiennent des pourcentages massiques de Manganèse dominant de 1.129 et 1.401, respectivement.

La Manganèse amène le métal au maximum de ses caractéristiques mécaniques en augmentant fortement la trempabilité¹. Ce qui valide les principales caractéristiques des aciers des pipelines.

III.2.1.1 Caractérisation structurale des aciers

La caractérisation structurale permet d'observer certains éléments de la microstructure des matériaux jusqu'à une taille de l'ordre de quelques dixièmes de microns : inclusions, solides à structure et composition hétérogènes, taille et forme des grains dans les polycristaux

À cet effet, des examens de métallographie ont été faites au niveau des *laboratoires de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) au Département des Mines et Métallurgie* par la technique d'examen de base la plus pratiquée, à savoir, le microscope optique.

A. Observation par microscopie optique

a) Préparation de l'échantillon :

L'examen s'est porté sur des échantillons des deux aciers découpés (Figure III.1) à froid afin de ne pas modifier la microstructure du métal, soit par un échauffement excessif, soit par une déformation mécanique du métal lors de l'opération.



Figure III.1 : Échantillons du X52 et X60 pour l'examen de métallographie.

b) Le polissage :

Il s'effectue généralement en deux étapes successives :

- Le pré-polissage : polissage mécanique.
- Le polissage de finition.

✓ **Pré-polissage :**

Il consiste à faire passer les échantillons sur des papiers abrasifs dans l'ordre des granulométries de plus en plus fines, allant de 100, 120, 180, 400, 600, 800 jusqu'au 1200 pendant 5 à 7 minutes sous eau (Figure III.2) afin d'éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon et juste après un séchage à l'air chaud (Figure III.3).

¹ La trempabilité : un acier a une bonne trempabilité s'il permet la trempe, même à cœur des pièces massives.



Figure III.2 : Pré-polissage des échantillons.



Figure III.3 : Séchage des échantillons.

✓ **Polissage de finition :**

Il consiste à faire passer l'échantillon sur une polisseuse rotative munie de deux plateaux de travail. Il y a lieu l'addition d'une pate diamantée, pour obtenir une surface lisse exempte de toute trace de rayure (Figure III.4).



Figure III.4 : Polissage de finition des échantillons.

La figure qui suit représente l'état de surfaces obtenues, après le polissage de finition des deux échantillons.



Figure III.5 : Échantillons obtenus.

d) Attaque chimique :

Cette attaque donne des différences de relief ou de coloration entre les différents constituants ou entre les cristaux différemment orientés d'une même phase. Elle peut dans certains cas, révéler des inégalités de concentration de solution solide.

Pour l'examen des structures des aciers, la solution d'attaque utilisée est une solution de Nital de 3% (Figure III.6-a et b), la durée de l'attaque est entre 3 à 5 s à température ambiante et les observations métallographiques ont été faites avec un microscope métallographique en tenant un grossissement de 50x10 (Figure III.6-c).



Figure III.6 : Examen micrographique.

*** Résultats de l'examen micrographique**

Les observations métallographiques, conduites après attaque chimique des échantillons préalablement polis jusqu'à l'état « polis miroir », permettent de mettre en évidence les microstructures induites en surface. Les clichés correspondant à l'observation de la microstructure des échantillons sont représentés en Figure III.7.

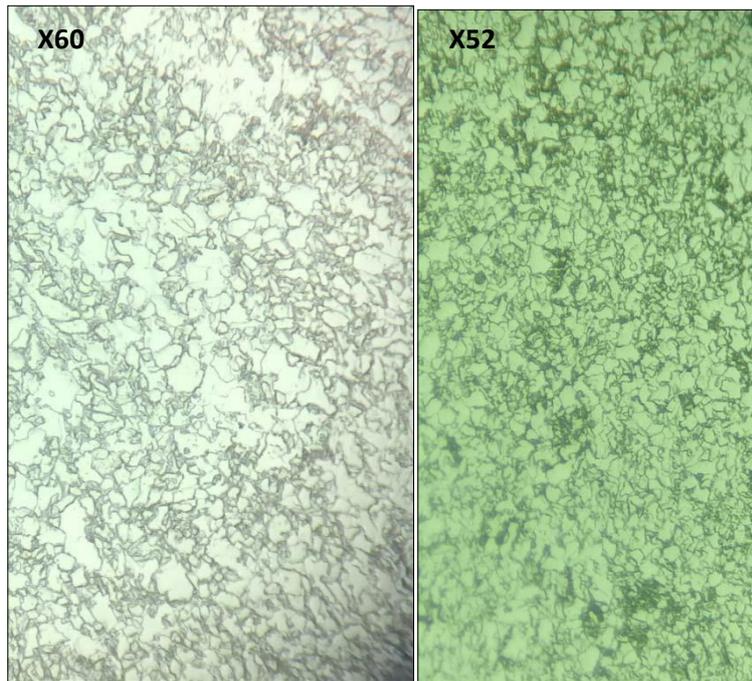


Figure III.7 : Microstructure des deux aciers.

L'examen métallographique par microscopie optique des échantillons réalisés après attaque chimique par le réactif **Nital à 3%**, a mis en évidence des microstructures constituées de ferrite et de perlite de morphologies distinctes, avec une nette différence.

III.2.2 Matériaux végétaux

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour examiner leur potentiel d'inhibition de corrosion. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares aux composés organiques [26].

À cet effet, la sélection de la matière végétale a constitué la première étape, à savoir que, les plantes médicinales choisies sont originaires de la région de l'Algérie.

Une opération de screening nous a permis de sélectionner deux (02) plantes candidates, en fonction du critère d'approvisionnement, ce dernier est apparu éventuellement indispensable qui concerne la disponibilité quantitative de l'espèce afin d'assurer un approvisionnement convenable.

Décidément deux (02) plantes *A* et *B*² ont été donc sélectionnées pour l'exécution de la suite de travail, la Figure III.8 qui suit montre les plantes adoptées.

² Suite à la confidentialité du projet, les plantes choisies sont dénommées *A* et *B*.



Figure III.8 : Plantes médicinales locales *A* et *B* adoptées.

Après la récolte des plantes, les matériaux végétaux ont été nettoyés et débarrassés de ses débris, étalés et laissés à l'air libre pour être séché graduellement à une température ambiante. Une semaine après, les matériaux végétaux ont été complètement déshumidifiés et le changement de la couleur des feuilles facilitaient le déchirage et la séparation des différentes parties. L'ensemble a été réduit en poudre au moyen d'un moulin électrique à usage domestique.

Cette étape a été effectuée au Laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux - Université Hassiba Benbouali de Chlef.

Afin d'expliciter le caractère inhibiteur de ces plantes, nous avons fait primitivement des analyses de UltraViolet (UV), InfraRouge (IR) et Diffraction des Rayons X (DRX) sur les feuilles et les grains de ces plantes.

Cette étape a été effectuée aux Laboratoires de Génie Physique et de Synthèse et Catalyse - Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

III.2.2.1 Techniques de caractérisation

La caractérisation des produits végétaux est faite par l'analyse spectroscopique par UltraViolet (UV) et par InfraRouge (IR) et la Diffraction des Rayons X par poudre (DRX).

*** Préparations des échantillons**

Dans notre étude, nous avons utilisé les grains et les feuilles de ces deux (02) plantes, à savoir, le tube N°1 est les grains de la plante *A*, le tube N°2 est les feuilles de la plante *A*, le tube N°3 est les feuilles de la plante *B* et le tube N°4 est les grains de la plante *B*.



Figure III.9 : Grains de la plante A (tube N°1), feuilles de la plante A (tube N°2), Feuilles de la plante B (tube N°3), grains de la plante B (tube N°4).

* **Spectroscopie UV**

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV - 1650 - PC à double faisceau, afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption ou la transmittance.

* **Process expérimental**

1 - Préparation des produits végétaux dans des substrats en verre (Figure III.10).



Figure III.10 : Echantillons pour le spectrophotomètre.

La figure ci-dessous, représente un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau. Le dispositif est assisté par un logiciel de gestion du dispositif, UV Probe.



Figure III.11 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

2 - Emplacement de l'échantillon avec un substrat en verre sans produit, on dit à blanc, pour l'étalonnage dans le spectrophotomètre.



Figure III.11 : Emplacement de l'échantillon dans le spectrophotomètre.

3 - Résultat d'absorbance obtenu de l'échantillon N°1 avec la reproductibilité de l'essai en trait de couleur vert avec le logiciel de gestion du dispositif, l'UV Probe.

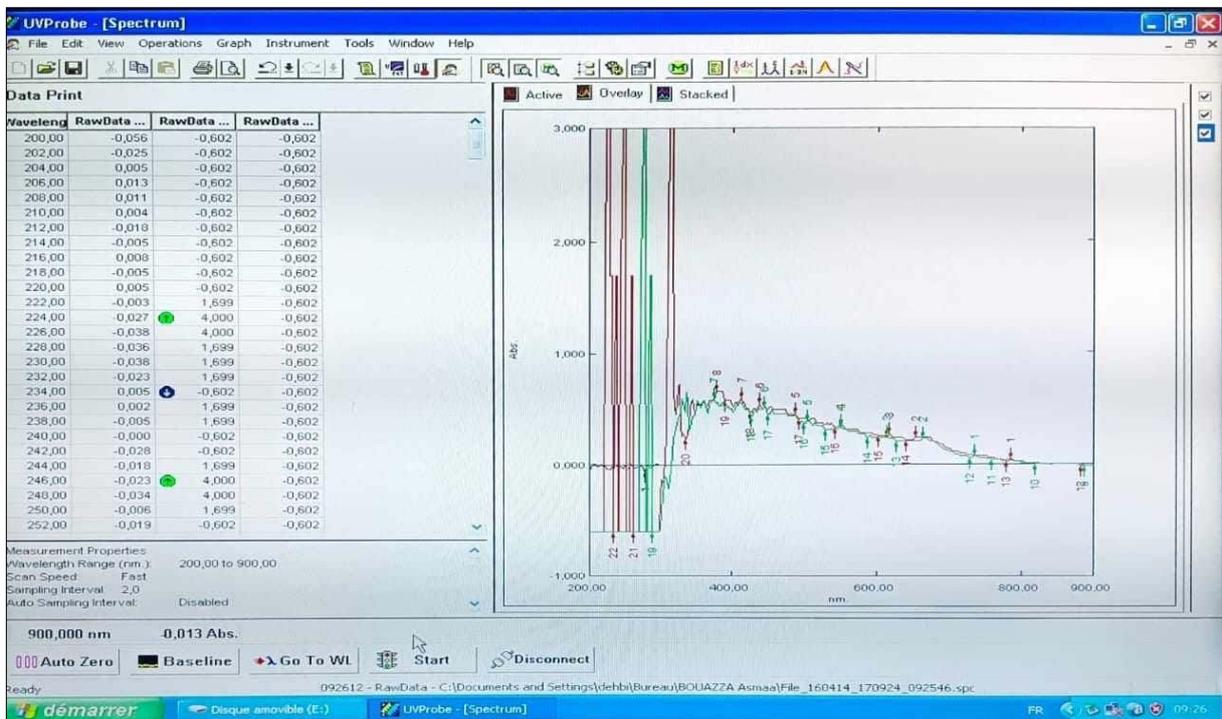
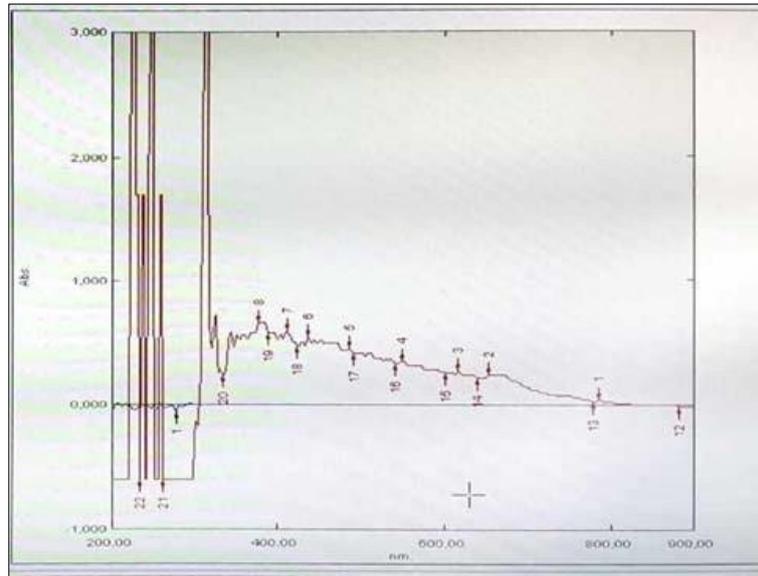


Figure III.12 : Résultat d'absorbance de l'échantillon N°1 avec la reproductibilité de l'essai en trait de couleur vert.

*** Résultats de l'examen UV-Visible**

La figure ci-dessous (Figure III-13) ; représente la variation de l'absorbance UV-Visible en fonction de la longueur d'une fraction importante du spectre de l'échantillon N°1.

La spectroscopie UV-Visible est utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière dans les régions UV (10–400 nm) et Visible (400–800 nm) en fonction de longueur d'onde. L'analyse absorbe la lumière d'une longueur d'onde spécifique (UV et Visible uniquement) et la quantité de rayonnement absorbée par l'analyse est mesurée.

Le spectre de la Figure III-13, montre clairement la présence des bandes d'absorbance localisées avec un pic maximal égale 1620 cm^{-1} . Ces valeurs expriment la présence des groupements carbonyles (C=O) des cétones aux seins de la structure chimique de l'échantillon N°1.

Un composé carbonylé est un composé organique comportant une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'oxygène. La fonction carbonyle a pour rôle essentiel de déstabiliser les liaisons au sein de la chaîne carbonée. L'atome d'oxygène électronégatif a tendance à attirer plus d'électrons que le carbone auquel il est lié au sein du groupe carbonyle.

Dans la littérature, l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteur vert de corrosion des métaux est expliquée par la richesse en molécules ayant des groupements OH, C=O, C=C, etc. dans leurs structures chimiques [29].

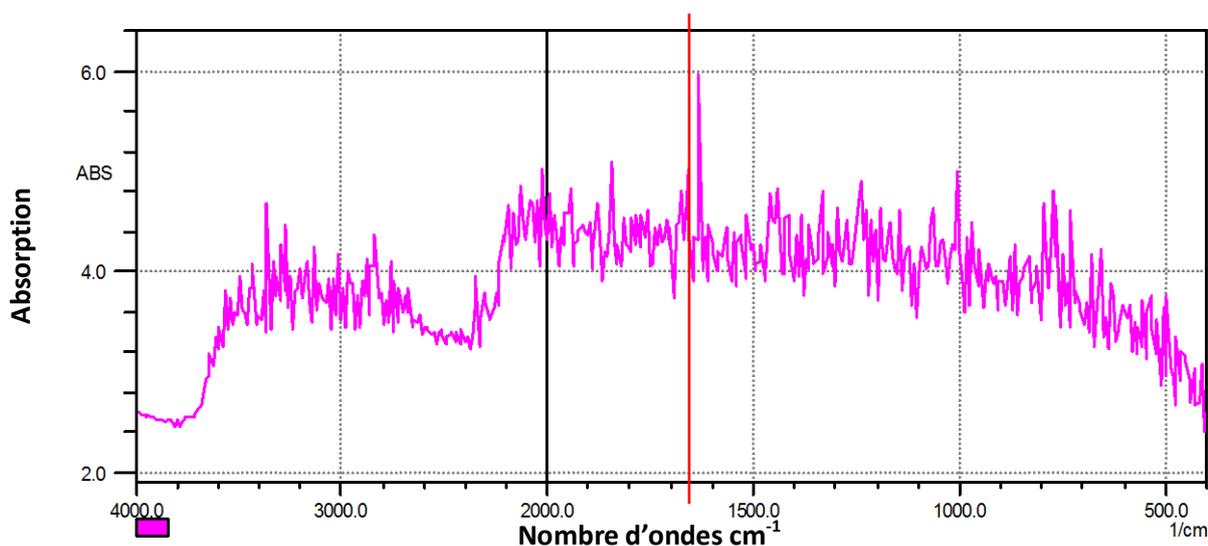


Figure III.13 : Spectre UV-Visible de l'échantillon N°1.

L'analyse UV-Visible est réalisée pour les quatre (04) échantillons mais suite à la confidentialité du projet, nous allons illustrer un seul spectre.

* **Spectroscopie IR**

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de type SHIMADZU FT-IR8400. Elle permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires à savoir l'absorption ou la transmittance.

* **Process expérimental**

1 - Préparation des produits végétaux sur des pastilles de KBr (KALIUMBROMID³ 20 mg), (Figure III.14) et l'immobilisation de la pastille sur un support pour les maintenir en place sur l'appareil (Figure III.15).

³ Le bromure de potassium est un sel de formule chimique KBr, composé des ions potassium et bromure. Il est de couleur blanche ou incolore. On l'utilise dans l'industrie pharmaceutique et photographique. Il peut également être utilisé dans la préparation d'échantillons en analyse chimique.



Figure III.14 : Préparation des pastilles.



Figure III.15 : Emplacement de la pastille avec support sur le spectrophotomètre.

2 - La figure ci-dessous représente le spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR8400, Le dispositif est assisté par un logiciel de gestion du dispositif, SHIMADZU Hyper IR, (Figure III.16).

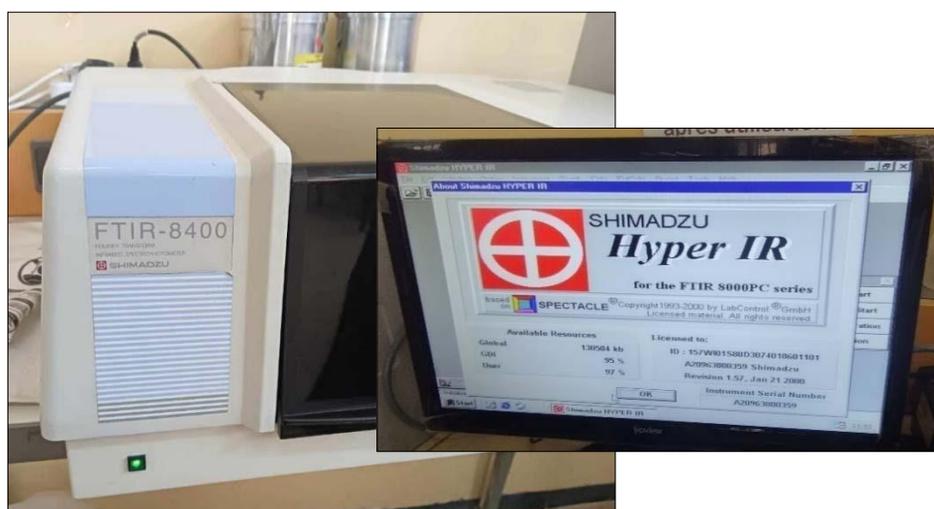


Figure III.16 : Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR-8400.

3 - Résultat obtenu de l'échantillon N°1.

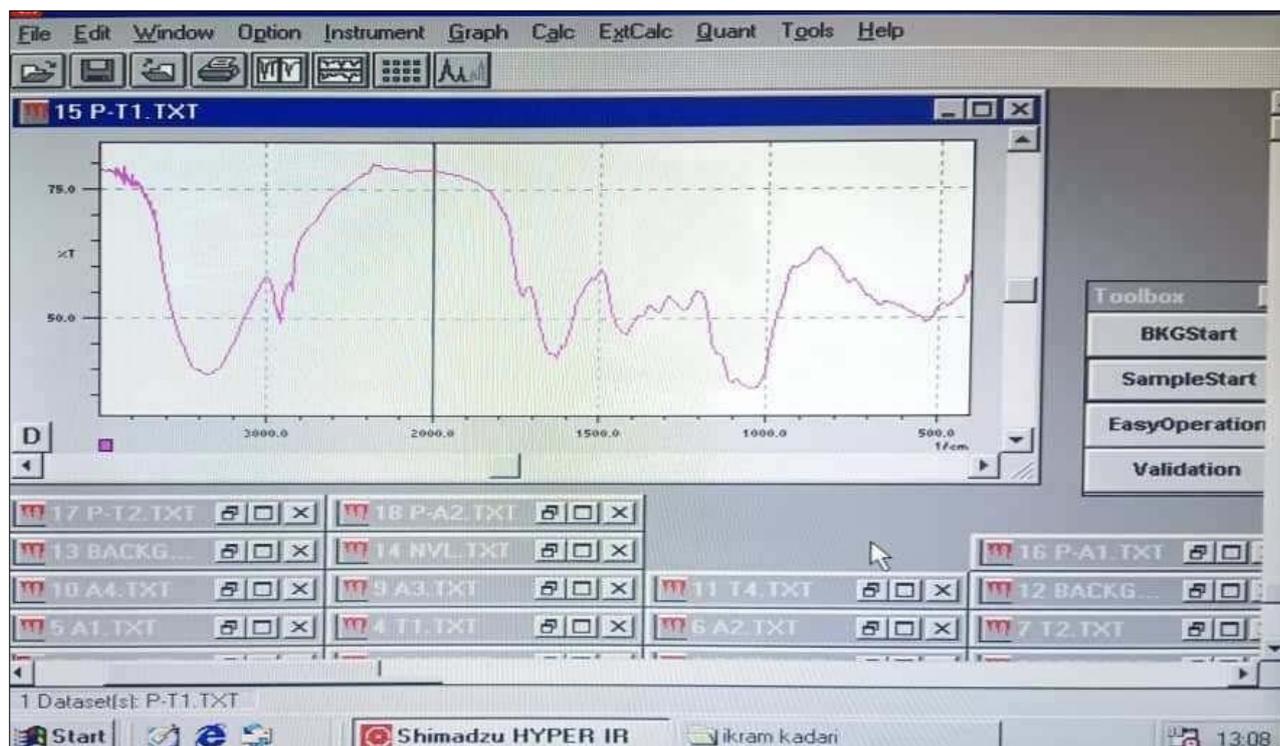


Figure III.17 : Résultat de la transmittance de l'échantillon N°1 avec le spectrophotomètre FT-IR.

*** Résultats de l'examen FT-IR**

De nombreuses applications infrarouges utilisent la région de l'infrarouge moyen, mais les régions infrarouges proches et lointaines fournissent également des informations importantes sur certains matériaux.

Le spectre infrarouge moyen ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) peut être approximativement divisé en quatre régions et la nature d'une fréquence de groupe peut généralement être déterminée par la région dans laquelle il se trouve.

Les régions sont généralisées comme suit : la région d'étirement X-H ($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), la triple liaison ($2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$), la région des doubles liaisons ($2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) et la région des empreintes digitales ($1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$). Cette interprétation est indiquée par la Figure III-18.

Par suite, l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteur vert de corrosion des métaux est expliqué par la richesse en molécules ayant des groupements OH, C=O, C=C, etc. dans leurs structures chimiques [29].

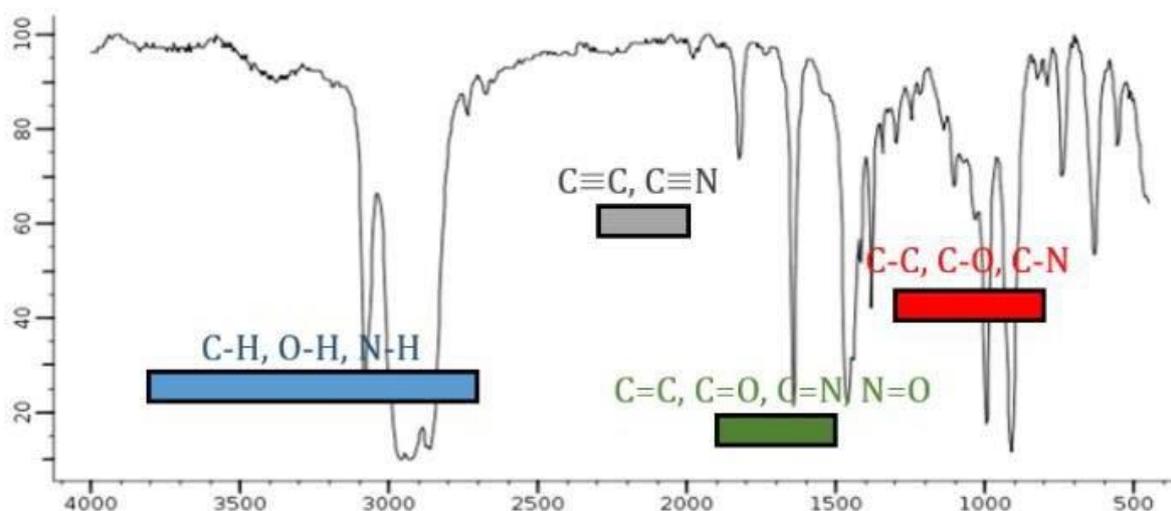


Figure III.18: Région infrarouge moyen et bonds défèrent liaison.

La figure ci-dessous (Figure III.19) ; représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'une fraction importante du spectre de l'échantillon N°1. La transmission est traditionnellement utilisée pour le spectre l'interprétation, tandis que l'absorbance est utilisée pour le travail quantitatif.

L'analyse FT-IR est réalisée pour les quatre (04) échantillons, nous allons doter un seul spectre suite à la confidentialité du projet.

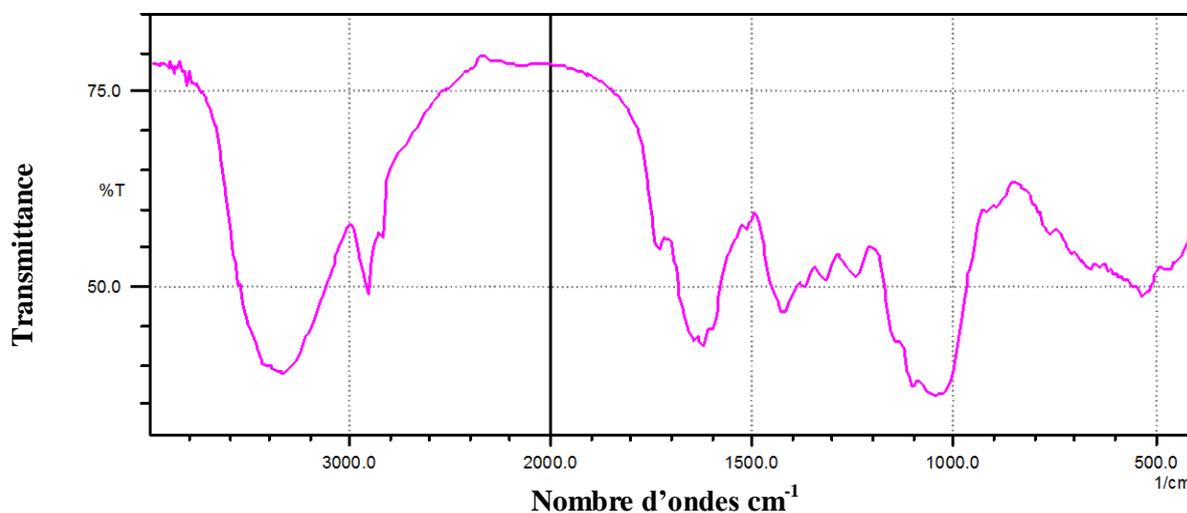


Figure III.19 : Spectre FT-IR de l'échantillon N°1.

Le spectre de l'échantillon N°1, nous a permit de distinguer la présence des bandes de transmittance situées :

- * 3260-3500 : La forme de la bande d'absorption de l'élongation N-H et O-H.
- * 2800-3000 : La forme de la bande d'absorption de l'élongation C-H.
- * 1640 : La liaison C=O.
- * 1410 : La liaison C-H et O-H.

Ces résultats confirment que notre échantillon N°1 peut être utilisé comme inhibiteur vert de corrosion des métaux.

* **Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)**

La diffractométrie de rayons X sur poudre permet de déterminer la structure cristalline. Le principe est basé sur la diffraction par la matière d'un faisceau de rayons X. Lorsque cette matière est cristalline et ordonnée ; elle donne lieu à des interférences produisant un spectre de diffraction. L'angle entre le faisceau transmis ou "direct" et le faisceau diffracté vaut alors 2θ , donc l'angle au sommet d'un cône de rayons diffractés est 4θ , où θ est l'angle de Bragg.

Un diagramme de diffraction des rayons X est arbitrairement divisé deux parties (phases) sous l'hypothèse que l'une d'elles est cristalline et l'autre est amorphe est les zones sous les courbes correspondantes sont calculées [31].

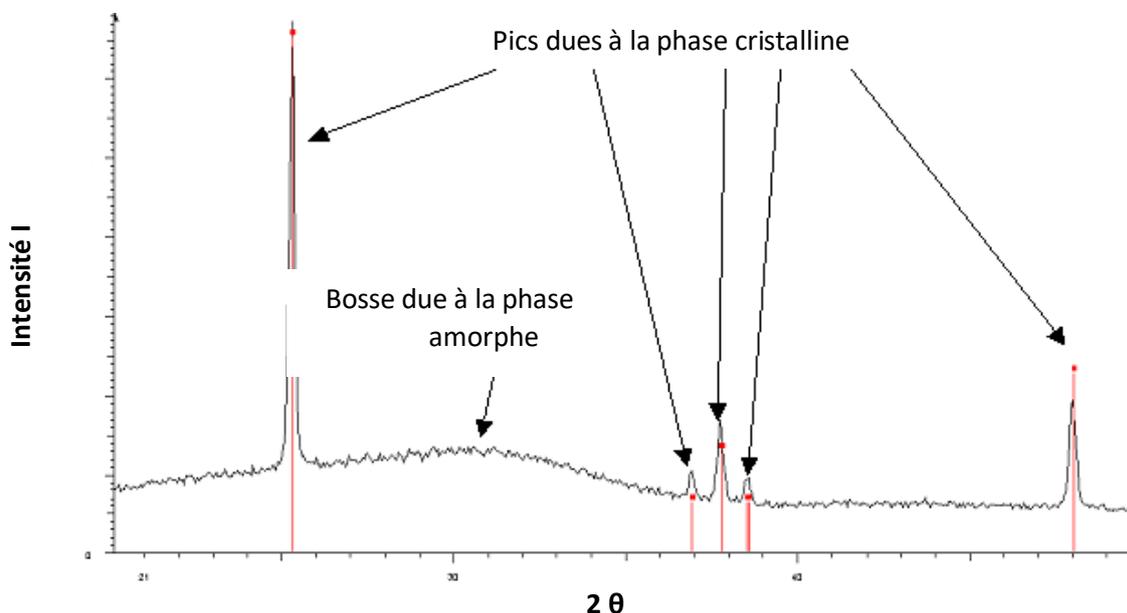


Figure III.20: Diffractogramme DRX.

Afin de voir les propriétés cristallographiques de nos échantillons, nous avons utilisé la technique de diffraction sur poudre (DRX). Les diffractogrammes (la variation de l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle de diffraction) enregistrés à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex 600W Rigaku (Figure III.20).



Figure III.21 : DRX de type RX MiniFlex 600 W (Rugaku) utilisée.

*** Résultats de l'examen DRX**

La Figure III.22 représente diffractogramme de l'échantillon N°1.

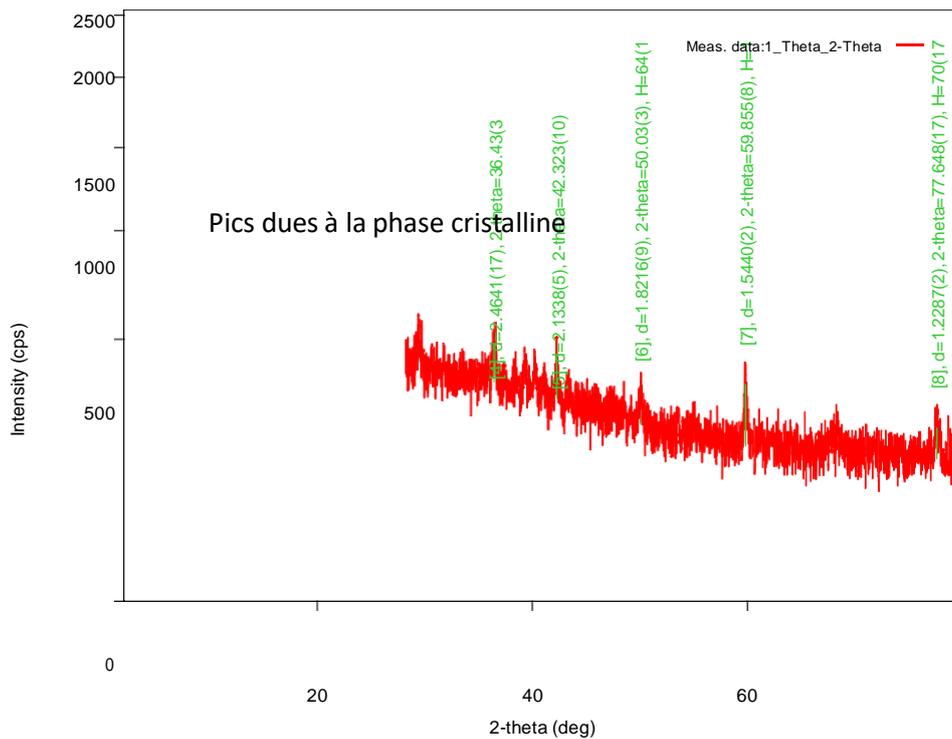


Figure III.22 : Diffractogramme DRX de l'échantillon N°2.

À partir de ce diffractogramme (Figure III.22), on observe que notre échantillon N°1 présente une cristallinité dans les principaux pics et dans certains pics non identifiés dans ce diffractogramme ont été attribués aux impuretés. Le tableau ci-dessous, illustre les caractéristiques du spectre de l'échantillon N°1 données automatiquement par le logiciel.

No.	2-theta (deg)	d(nm)	H (cps) ⁴	FWHM (deg)
1	20.77	4.272	202	1.02
2	23.77	3.740	80	1.0
3	26.420	3.3708	814	0.181
4	36.43	2.4641	126	0.23
5	42.323	2.1338	141	0.15
6	50.03	1.8216	64	0.26
7	59.855	1.5440	164	0.17
8	77.648	1.2287	70	0.26

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'échantillon N°1 données par DRX.

- Thêta (θ) étant l'angle de diffraction,
- d est la taille de particules,
- H est la hauteur du pic principal (Intensité),
- FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic principal.

Ces grandeurs sont des paramètres importants car les tailles des cristaux déterminent si le matériau est mou (petits cristallites), ainsi que le comportement thermique et de diffusion.

III.2.2.2 Extraction de la matière végétale

Dans cette partie d'étude, l'extraction de la matière végétale a été effectuée au **Laboratoire de d'Agro-biotechnologie et de Nutrition en Zones Semi-arides, Équipe Génétique et Amélioration des Plantes de la Faculté des Sciences de la Nature et la Vie - Université Ibn Khaldoun de Tia-ret.**

Le but de l'extraction est d'avoir un produit synthétisé à partir des plantes médicinales locales, en termes d'application en inhibition de la corrosion.

➤ **Procédé d'extraction**

Il existe différentes techniques pour extraire les plantes naturelles. Notre choix était adapté en fonction de la matière végétale à traiter et aux connaissances expérimentales de l'équipe du laboratoire. Nous avons utilisé l'extraction d'hydrolat.

* **Extraction d'hydrolat**

Les extraits de la plante A ont été obtenus à partir des feuilles et des fleurs. Le procédé d'extraction a été réalisé par la méthode d'hydrodistillation (Figure III.23). Le matériel végétal collecté a été séché à l'air libre et à l'abri de la lumière pendant 25 jours. Les feuilles et les fleurs ont été broyées séparément pour préparer la poudre végétale ou substrat d'extraction. Pour chacun des deux

⁴Le coup par seconde, ou choc par seconde, de symbole c/s ou cps, est une unité de mesure d'émissions radioactives. Ces émissions se mesurent avec un icromètre.

types d'organes, feuilles et fleurs, deux dispositifs d'extraction ont été montés. Pour les feuilles un échantillon de 30g a été mélangé dans 600ml d'eau distillée et le temps d'extraction a duré deux (02) heures. Pour les fleurs, un poids de 14g de poudre a été ajouté à 280ml d'eau distillée et le procédé d'extraction a duré pendant 1h 30mn. Les hydrolats des feuilles et des fleurs de volumes respectifs de 480ml et 75ml ont été récupérés dans des bécchers en verre fermés et stockés à l'abri de la lumière à une température de 4°C jusqu'à leur utilisation.

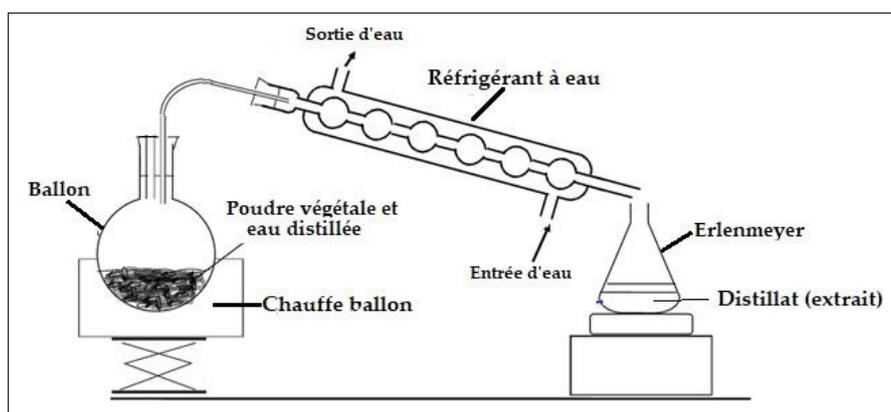


Figure III.23 : Dispositif d'hydrodistillation.

L'extrait récupéré constitue la solution mère qui servira par la suite à préparer, par dilution dans une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCL 1M), des solutions à différentes concentrations.

➤ **Process expérimental**

✓ **Extraction des feuilles de la plante A**

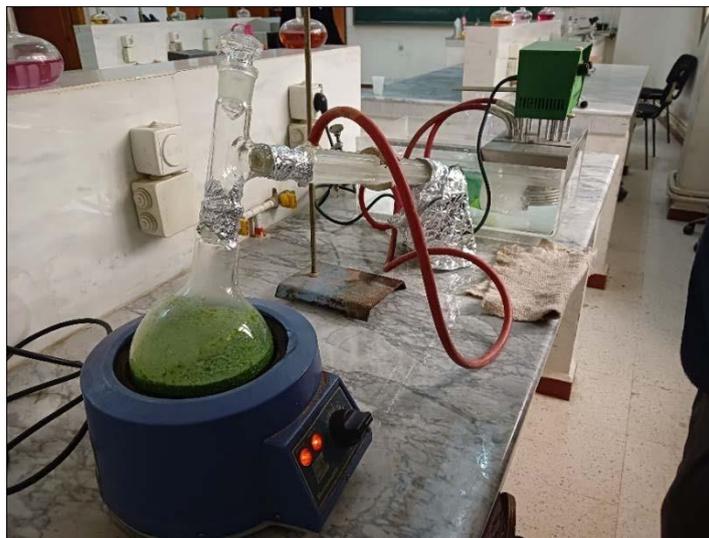
* **Étapes de broyage**



- * **Préparation du mélange, poudre végétale et l'eau distillée.**



- * **Processus d'hydrodistillation.**



- ✓ **Extraction des fleurs de la plante A**

- * **Étapes de broyage**



* **Préparation du mélange, poudre végétale et l'eau distillée.**



* **Processus d'hydrodistillation.**



La figure qui suit représente, les extractions (hydrolats) en feuilles (Figure III.24,a) et en fleurs (Figure III.24,b) de la plante A. Ces extraits sont placés dans un récipient hermétiquement fermé recouvert de papier d'aluminium pour éviter toute dégradation par la lumière du soleil. Le même processus est effectué pour la plante B.



Figure III.24 : hydrolats des feuilles (a) et des fleurs (b).

III.2.2.3 Etude de l'effet d'inhibition sur la corrosion de l'acier

Cette étape est réalisée dans les **laboratoires de la Direction Centrale Recherche et Développement DCRD Sonatrach de Boumerdes.**

Cette partie examine, l'étude de l'efficacité d'inhibition de l'acier API 5L-X52 dans un milieu HCL 1M en utilisant les extrait des plantes A et B.

I. Méthodes d'évaluation de la corrosion

L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur ont été réalisées par :

➤ Test de corrosion par la méthode de perte de masse

La méthode de perte de masse est un test simple qui peut être effectué, mais elle présente quelques inconvénients par rapport à d'autres tests. Premièrement, cela nécessite une durée de test plus longue.

Deuxièmement, il peut être moins précis en raison d'erreurs potentielles causées par des facteurs humains ou des instruments lors de la pesée de l'échantillon avant et après le test [27]. Afin d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur, une technique a été utilisée qui impliquait l'immersion d'échantillons pesés dans une solution corrosive, avec et sans l'inhibiteur à des concentrations variables. Après une période de temps spécifiée, les échantillons ont été retirés, rincés, séchés et pesés à nouveau pour évaluer tout changement de masse.

1. La vitesse de corrosion est calculée à partir de (III.1) [28] :

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

V_{Corr} : Vitesse de corrosion en $\text{g/cm}^2 \cdot \text{h}$.

S : Surface de l'échantillon en cm^2 .

t : durée du test en h.

2. La différence de masse, (III.2) :

$$\Delta m = m_i - m_f \quad (\text{III.2})$$

m_i : Masse de l'échantillon avant immersion.

m_f : Masse de l'échantillon après immersion.

3. L'effet inhibiteur est donné par la relation suivante :

$$IE(\%) = \frac{(V_{HCL} - V_{inh})}{V_{HCL}} \cdot 100 \quad (\text{III.3})$$

V_{HCl} : Vitesse de corrosion en milieu acide sans inhibiteur.

V_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

➤ Effet de la température

La température est en effet l'un des facteurs pouvant modifier à la fois le comportement de l'acier en milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur. L'augmentation de la température peut avoir un impact significatif sur la formation du film inhibiteur.

En effet, l'élévation de la température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés ou complexes organiques formés, entraînant un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier.

Liu et Weyers ont montré que l'élévation de la température, fait augmenter la vitesse de la corrosion [30].

➤ **Effet du pH**

Le pH d'une solution est de la plus haute importance pour influencer le comportement à la corrosion de l'acier. Cela affecte non seulement le processus de corrosion, mais a également un impact significatif sur la stabilité de l'adsorption des inhibiteurs et sur le mécanisme d'inhibition [30].

Les études de Hernandez et al. [31] révèlent que le pH est le principal facteur influençant la vitesse de corrosion de l'acier en présence d'inhibiteurs.

L'efficacité de l'inhibition de la corrosion dans l'acier est directement liée à la valeur du pH, des valeurs de pH plus élevées produisant des effets inhibiteurs plus importants.

Pour tout cela, une série d'expériences est réalisée, en incorporant des inhibiteurs de corrosion, pour identifier la concentration optimale qui assure une protection maximale à l'acier, à différents degrés de température et niveaux de pH.

III Résultats et discussion

Nous avons utilisés deux protocoles expérimentaux :

➤ **Protocole 1**

a. Extraits préparés :

Les extraits des feuilles des plantes A et B constituent les solutions mères qui serviront par la suite à préparer, par dilution dans des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) 1M, des solutions à différentes concentrations.

b. Préparation de solution corrosive :

L'environnement corrosif utilisé dans cette étude, appelé solution à blanc, comprenait une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M. La solution de HCl a été méticuleusement préparée en diluant du HCl de qualité analytique de haute pureté (37 %) avec de l'eau distillée, garantissant une concentration précise.

c. préparation de la solution inhibitrice :

La solution inhibitrice a été préparée en prélevant 50 ml de la solution d'extrait puis diluée avec HCl 1M à différentes concentrations (v/v).

✓ Tests gravimétriques

La Figure III.25 représente l'effet d'inhibition à différentes concentrations d'inhibiteur des feuilles des plantes A et B.

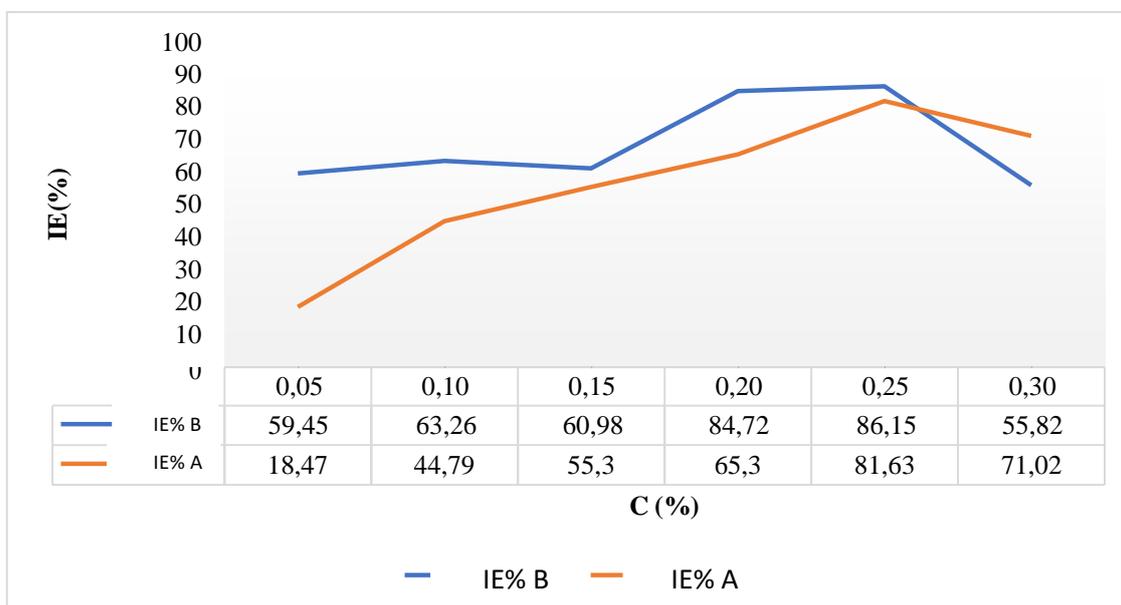


Figure III.25 : Efficacité inhibitrice à différentes concentrations d'inhibiteur des plantes A et B.

Les mesures de perte de masse sont souvent utilisées comme approche initiale dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont de 1cmx1cmx1cm, ces échantillons sont immergés dans une solution d'HCl 1 M, avec ou sans ajout de différentes concentrations d'inhibiteur.

La corrosion étant un processus lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée toutes les 6 heures d'immersion [32] à température ambiante. Les échantillons ont été pesés par une balance analytique avec quatre précisions décimales avant et après exposition.

L'examen des résultats présentés dans la Figure III-25 fournit une preuve claire des propriétés remarquables d'inhibition de la corrosion présentées par les deux inhibiteurs lorsqu'ils sont appliqués à l'acier dans une solution de HCl 1M. Différentes concentrations d'inhibiteurs, allant de 5 à 30 %, ont été évaluées. Il est à noter que l'efficacité de l'inhibition augmente proportionnellement à la concentration de l'inhibiteur, lorsqu'une concentration de 25 % est utilisée. Par la suite, une légère baisse de l'efficacité inhibitrice est observée au-delà de cette concentration (résultat de 30 %). Par conséquent, la concentration de 25 % est considérée comme la valeur optimale dans cette étude.

✓ Effet de la température

Les figures qui suivent, montrent les effets des températures à différentes concentration de l'inhibiteur et la variation de la température.

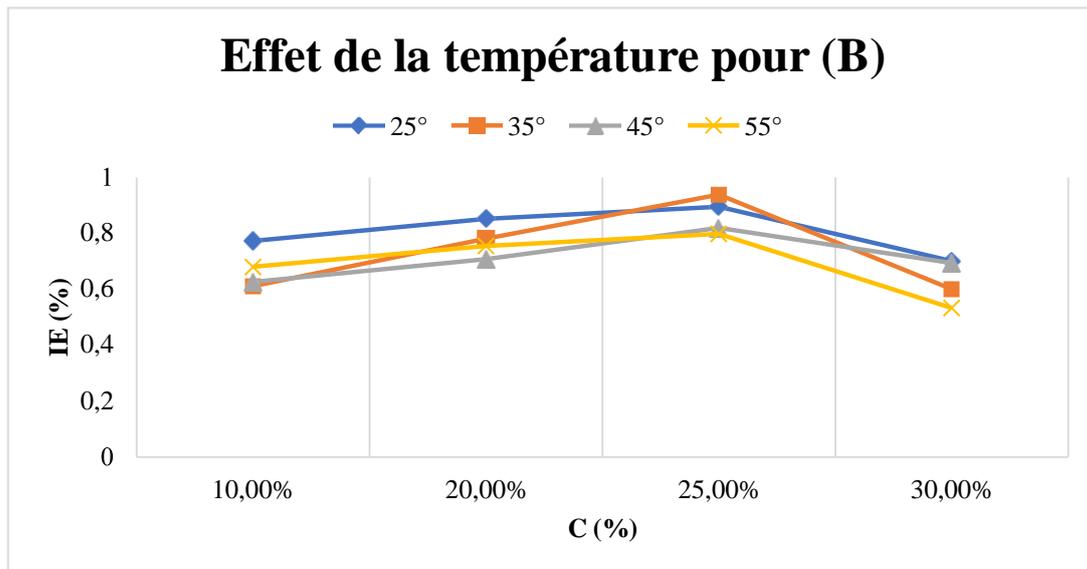


Figure III.26 : Effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition à différentes concentrations d'inhibiteur de B.

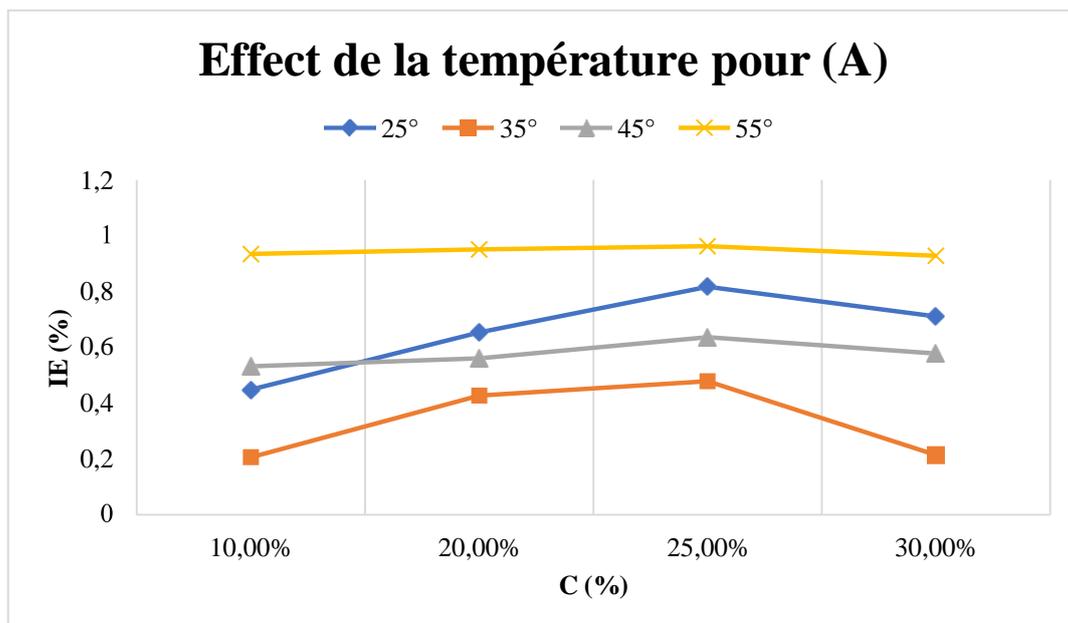


Figure III.27 : Effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition à différentes concentrations d'inhibiteur de A.

La Figure III.26 montre que l'efficacité inhibitrice (IE %) de l'inhibiteur B atteint sa valeur la plus élevée de 93 % à une température de 35°C. Cependant, au-delà de cette température, on observe une diminution ultérieure du % IE, indiquant une corrélation négative entre la température et l'efficacité inhibitrice.

Les Figures III.26 et 27, relatives à l'inhibiteur A illustrent qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation correspondante de l'efficacité inhibitrice (IE %). La valeur IE% la plus élevée de 96 % est atteinte à une température de 55 °C, indiquant une corrélation positive entre la température et l'efficacité inhibitrice.

✓ Effet du PH

Pour réaliser cette étude, les échantillons ont été immergés dans des solutions avec différents niveaux de pH (0,7, 2, 7 et 12) à température ambiante, les solutions ont été préparées en préparant des solutions à différents niveaux de pH en utilisant des solutions acides et basiques.

La perte de masse des échantillons a été mesurée après 6h à l'aide d'une balance de précision. Les tests sont menés à différents niveaux de pH pour son effet sur la cinétique d'inhibition, les résultats sont présentés dans la Figure III.28.

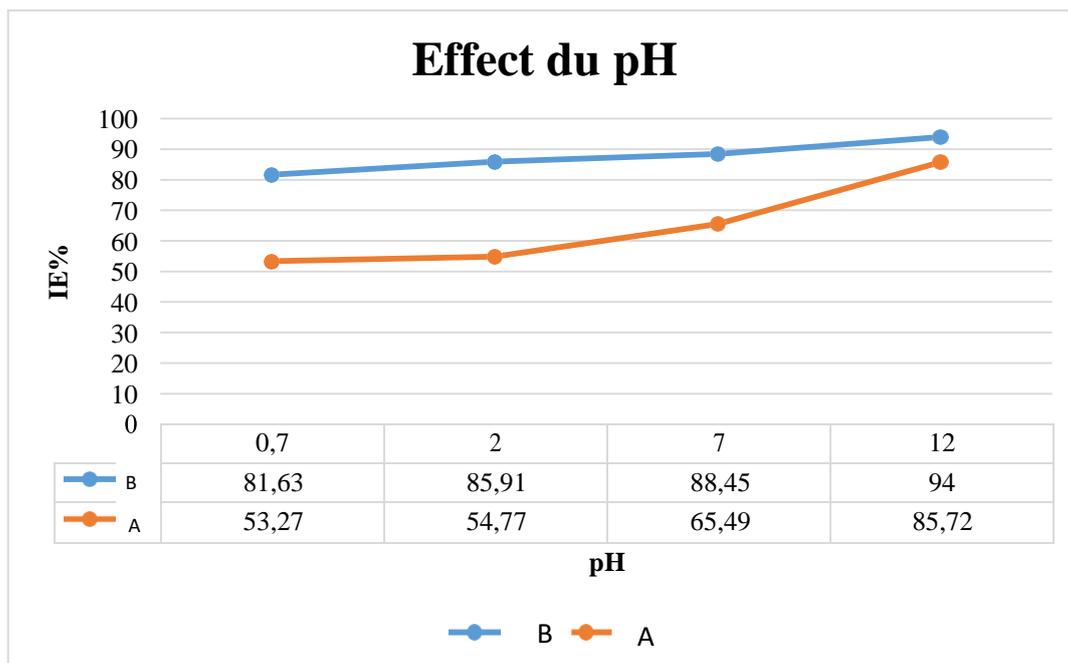


Figure III.28 : Variation de l'efficacité de l'inhibition en fonction des niveaux de pH.

Les résultats présentés dans la Figure III.28 révèlent que pour les deux inhibiteurs, il existe une relation positive entre les niveaux de pH et l'efficacité inhibitrice (IE%). Cela indique que des valeurs de pH plus élevées sont associées à des effets inhibiteurs plus importants.

➤ Protocole 2

Pour cette partie est analogue au protocole 1, sauf que, les hydrolats des feuilles et des fleurs des plantes A et B étaient avec l'eau de gisement (au lieu d'eau distillée) et **c'est l'originalité du projet.**

Pourquoi l'eau de gisement ?

L'eau de gisement est un produit du pétrole obtenu après séparation du mélange tri-phasique (gaz, pétrole et eau) issue du gisement. La figure qui suit montre le mélange tri-phasique de la nature de la terre.

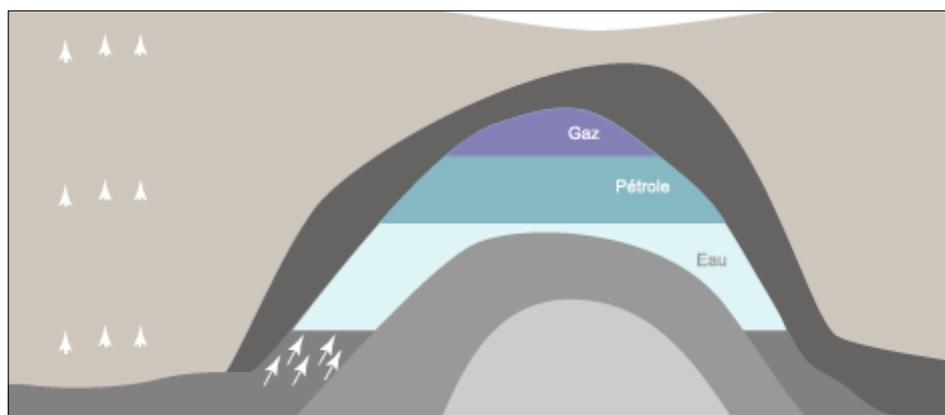


Figure III.29 : Mélange tri-phasique de la nature de la terre [33].

L'objectif d'utiliser l'eau de gisement, est de se rapprocher de la nature de la terre des puits de production des hydrocarbures. La composition chimique de l'eau de gisement réalisée dans laboratoire du DCRD de Boumerdes est donnée dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : composition chimique de l'eau de gisement.

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	PO_4^{3-}
236	66	290	33	522	533	3	<0.1	2
Fe^{2+}	Sr^{2+}	HCO_3^-	pH	Turbidity	Mes	TDS	Pb 208 (ug/l)	Zn 66 (ug/l)
6	4	151	7	9	<0.01	1861	5	129

Les résultats préliminaires : Evaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion bio A destiné pour le traitement en choc⁵ dans l'eau de gisement (mode batch) - projet green inhibiteur - DCRD.

La Figure III.30 illustre les Vitesses de corrosion relevées des courbes de polarisation linéaire de l'acier au carbone immergé dans le milieu d'essai en présence de l'inhibiteur de corrosion Bio de DCRD de Boumerdes en fonction du temps.

Avec, le Temps en heure et V_{corr} est la vitesse de corrosion de l'interface eau/ acier exprimée en mm/an.

⁵ Première idée.

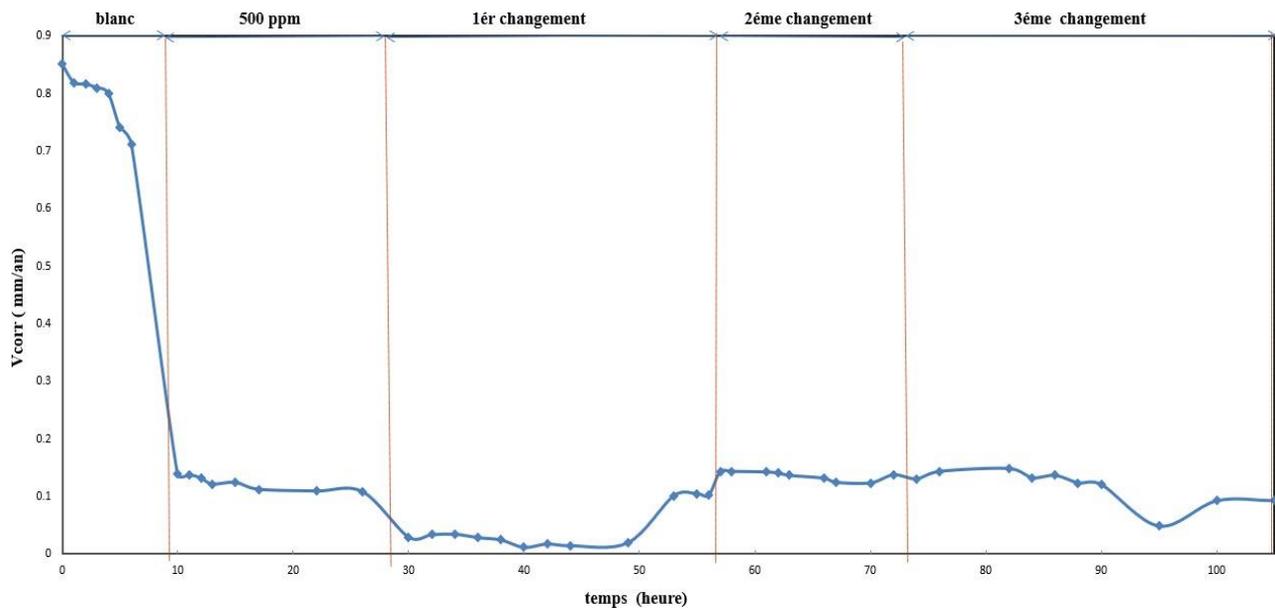


Figure III.30: Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone immergé dans le milieu d'essai en présence de l'inhibiteur de corrosion bio de DCRD en fonction du temps

Le film protecteur formé sur la surface du métal par le produit inhibiteur de corrosion bio de DCRD, résiste durant le 1er et le 2ème changement de la solution où des vitesses de corrosion faibles et stables ont été obtenues, la vitesse de corrosion croit à partir du 3ème changement de la solution et atteint une valeur modérée de l'ordre de **0.090 mm/an** soit **3.543 mpy** à la fin du 3ème changement. L'inhibiteur de corrosion bio peut être destiné pour les traitements en choc (mode batch) au niveau de l'industrie pétrolière, les résultats obtenus peuvent être confirmés par une évaluation sur site par un test pilote.

Conclusion

Ce dernier chapitre est basé sur une première caractérisation de deux plantes médicinales Algériennes toxiques, vis-à-vis l'inhibition de la corrosion sur deux types de matériaux de l'industrie pétrolière Algérienne, de l'entreprise, SONATRACH, à savoir, le API 5L-X52 et le API 5L-X60. Afin d'explicitier le caractère inhibition de ces plantes, nous avons fait primitivement des analyses de UltraViolet (UV), InfraRouge (IR) et Diffraction des Rayons X (DRX) sur les feuilles et les grains de ces plantes. Une étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur par les deux (02) inhibiteurs verts après l'extraction a été réalisée. En plus, des résultats préliminaires de l'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion A destiné pour le traitement en choc⁶ dans l'eau de gisement (mode batch) - projet green inhibiteur - DCRD ont été présentés. Les résultats sont admissibles.

⁶ Première idée.



Conclusion générale



Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était de contribuer à une meilleure gestion et protection de l'environnement en valorisant les ressources végétales, cela s'inscrit dans une démarche de développement durable.

L'étude présentée est basée sur une première caractérisation de deux plantes médicinales Algériennes toxiques, vis-à-vis l'inhibition de la corrosion sur deux types de matériaux de l'industrie pétrolière Algérienne, de l'entreprise, SONATRACH, à savoir, le API 5L-X52 et le API 5L-X60.

À cet effet, un protocole expérimental est élaboré afin d'assurer des résultats admissibles.

La première étape, une caractérisation des aciers est faite au niveau **d'ALFON (Algérienne des Fonderies d'Oran) du groupe industriel FONDAL (Fonderies Algériennes)** pour la composition chimique des deux aciers par *spectrométrie de fluorescence aux rayons X*.

Dans la deuxième étape, des examens de métallographie sont faites au niveau des *laboratoires de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO) au Département des Mines et Métallurgie* par la technique d'examen de base la plus pratiquée, à savoir, le microscope optique.

Dans la troisième étape, deux (02) plantes *A* et *B*⁷ ont été sélectionnées pour l'accomplissement de la suite de travail au niveau du *Laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux - Université Hassiba Benbouali de Chlef*.

Dans la quatrième étape et afin d'explicitier le caractère inhibition de ces plantes, nous avons fait primitivement des analyses de UltraViolet (UV), InfraRouge (IR) et Diffraction des Rayons X (DRX) sur les feuilles et les grains de ces plantes. Cette étape a été effectuée aux *Laboratoires de Génie Physique et de Synthèse et Catalyse - Université Ibn Khaldoun de Tiaret*.

L'étape suivante, l'extraction de la matière végétale dont le but d'avoir un produit synthétisé à partir des plantes médicinales locales, en termes d'application en inhibition de la corrosion a été effectuée au *Laboratoire de d'Agro-biotechnologie et de Nutrition en Zones Semi-arides, Équipe Génétique et Amélioration des Plantes de la Faculté des Sciences de la Nature et la Vie - Université Ibn Khaldoun de Tiaret*.

L'étape d'étudier de l'effet d'inhibition sur la corrosion de l'acier est réalisée dans les *laboratoires de la Direction Centrale Recherche et Développement DCRD Sonatrach de Boumerdes*. Cette

⁷ Suite à la confidentialité du projet, les plantes choisies sont dénommées *A* et *B*.

partie examine, l'étude de l'efficacité d'inhibition de l'acier API 5L-X52 dans un milieu HCL 1M en utilisant les extraits des plantes A et B. L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur ont été procédées par :

- Test de corrosion par la méthode de perte de masse.
- Effet de la température.
- Effet du pH.

Nous avons utilisés deux protocoles expérimentaux d'inhibition sur la corrosion de l'acier :

Pour le protocole 1, les hydrolats des feuilles et des fleurs des plantes A et B étaient avec d'eau distillée et pour le protocole 2, les hydrolats des feuilles et des fleurs des plantes A et B étaient avec l'eau de gisement (au lieu d'eau distillée) et c'est l'originalité du projet.

Une étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur par les deux (02) inhibiteurs verts est réalisée.

En plus, des résultats préliminaires de l'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion destiné pour le traitement en choc dans l'eau de gisement (mode batch) - projet green inhibiteur - DCRD sont présentés. Les résultats sont admissibles, à savoir que l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés pour extraits augmente avec la concentration en inhibiteur. Suite à la confidentialité du projet, une partie des résultats sont présentés dans le chapitre III.

Dans le cas d'une start-up, l'approche économique de ce projet est de mettre à disposition des opérateurs industriels chimiques et des ingénieurs métallurgistes chargés du contrôle de l'intégrité des métaux, en l'occurrence, des inhibiteurs de corrosion capables de garantir l'efficacité de la protection des installations pétrolières et des équipements de stockage lors du contact avec des milieux corrosifs.

Dans cette optique, nous envisagerons de produire des inhibiteurs avec une efficacité inhibitrice significative avec une matière première disponible, avec des procédés de synthèse simples et peu coûteux, à partir de plantes (tiges, feuilles et fleurs) et à tester leur efficacité inhibitrice contre la corrosion. Primitivement, les résultats obtenus sont très satisfaisants du point de vue de l'efficacité de l'inhibition et auront certainement un impact direct sur la production et une meilleure maîtrise des risques.

Lors de la dernière réunion du centre de recherche et développement relevant de la Sonatrach (DCRD), un avis favorable a été accordé pour l'intégration de la plante A parmi les espèces (420 milliards) à planter pour la réalisation du barrage vert. Tiaret et Djelfa comptent parmi les willayas pilotes de projet.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] E.E. Oguzie, Adsorption and corrosion inhibitive properties of azadirachta indica in acid solutions, Pigment and Resin Technology, 35 (2006) 334-340.
- [2] S.A. Umoren et al., Effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using polyvinyl alcohol, Pigment and Resin Technology, 35 (2006) 284-292.
- [3] R.B. Raja et al., Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel, Mater. Lett., 62 (2008) 2977-2979.
- [4] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechnique et université romandes, lausanne, 2003.
- [5] A. Teboula, S. Chouafa, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par l'extrait des feuilles de figuier, Mémoire master, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2022/2023.
- [6] M. Djeghlaf, La synergie entre l'ion iodure et un inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier API 5LX70 en milieu HCl, Université Mohamed Khider, Biskra, 2018 - 2019
- [7] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [8] Z. Khiati, L. Mrah, Corrosion et protection des métaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF, Oran, 2022-2023.
- [9] S. Bensaada, COURS DE CORROSION, Université Mohamed Khider, Biskra, 2015.
- [10] K. Bouhria, CORROSION ET PROTECTIONS DES METAUX, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF, d'Oran, 2021/2022.
- [11] https://www.academia.edu/10047360/moyens_de_lutte_contre_la_corrosion, 20/06/2024, 20 :35
- [12] L. Dieter, Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux 12, 1e Ed. Coll. « École polytechnique de Lausanne ». Lausanne : Presses Polytechnique et Universitaire Romandes, 564 p. (1993).
- [13] H.H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970).
- [14] R. Maachi, H. Krallaf, Etude des paramètres de la galvanisation de l'acier A9 Sur les propriétés de la couche galvanisée au niveau de SIDER EL-HADJAR, Université 8 Mai 1945, Guelma, Juin 2023
- [15] B. Kerboua, CORROSION DES ACIERS ET LEUR PROTECTION, University Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, November 2021

- [16] O. Larabi, Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif, université Abou bekr belkaid ,Tlemcen, 2016/2017.
- [17] BOUKRIOUA Ismail, BENSLIM Naoui, Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur la corrosion d'Aciers C38 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0.5M, UNIVERSITE ZIANE ACHOUR, DJELFA, 2014.
- [18] BENSABA Abdeljalil, SABROU Abdel basset, Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca, Université de Ghardaïa, 2019/2020.
- [19] MERSELLAB Asma, CHEMANI Hadjira, Etude du pouvoir inhibiteur du Tryptophane et de la Proline sur la corrosion d'un acier doux. - Effets de température et de synergie. Université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana, 2016 / 2017.
- [20] ZAID Safa, DJELLOULI Aicha, Utilisation d'un composé dithiolique (Sulfarlem) comme inhibiteur de corrosion pour acier dans un milieu H₂SO₄, Centre Universitaire de Tamanrasset, 2019-2020.
- [21] Mohamed el Mokhtar MANSOURI, Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs, Université Mohamed Khider, Biskra, 2019 – 2020.
- [22] Ziani Fatma, Benyahia Meriem, L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique, Université Dr Moulay Tahar, Saida, 2014.
- [23] khadraoui abdelkader, EXTRACTION ET POUVOIR BIO-INHIBITEUR DE SUBSTANCES NATURELLES D'ORIGINE VEGETALE VIS-à-VIS DE LA CORROSION ACIDE DE L'ACIER, université de blida 1, 2014.
- [24] OULABBAS Amel, Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Université Badji Mokhtar, Annaba, 2019.
- [25] Afaf YUCEF AZOUZ, EFFETS DE LA CONCENTRATION DE NaCl SUR LA CORROSION DE L'ACIER DOUX EN PRESENCE DES CATIONS Zn²⁺ ET ANIONS CrO₄²⁻, Université Hadj Lakhdar, Batna, 2010.
- [26] M. Bethencourt et al., Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corros. Sci.* 40 (2002) 511-520
- [27] Y. U. Abdulbasit, B. U. Abdullahi, U. Bishir, "Experimental and Theoretical Evaluation of Corrosion Inhibition Performance of Senna Obtusifolia Leaves Extract on Mild Steel In 0.5 M HCl.» *Moroccan Journal of Chemistry* 11(2) (2023) 11-2. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v11i2.38203>.
- [28] M. Abdallah, M. Sobhi, H. M. Altass, "Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid by pyrazinamide derivatives." *Journal of Molecular Liquids*, 223 (2016) 1143-1150. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.006>.

- [29] T. Liu, R. W. Weyers. "Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structures." *Cement and Concrete research* 28(3) (1998) 365-379. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00259-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00259-2).
- [30] D.Batish, S.Kaur, B.S.Chauhan, An Overview of the Characteristics and Potential of *Calotropis procera* From Botanical, Ecological, and Economic Perspectives, *Frontiers in Plant Science* 12,(2021) 690806. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.690806>.
- [31] Hernandez, S., and J. R. Vera. "A Statistical Approach for Studying CO₂ Corrosion Inhibition of Carbon Steel, Using Electrochemical Impedance Spectroscopy." *Corrosion-National Association Of Corrosion Engineers Annual Conference- NACE*, (1998).
- [32] M. Mobin, M., Basik, & J. Aslam, Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1M HCl. *Measurement*, 134 (2018) 595- 605. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.11.003>.
- [33] <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/formation-du-petrole>. Consulted le 21/06/2024 à 22:15.