



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur
et De La Recherche Scientifique.



Université ABBES LAGHROUR Khenchela.
Faculté des Sciences et de la Technologie.
Département Sciences de ma matière.

MEMOIRE

Présenté Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : physique

Option: physique des matériaux

Thème :

**Étude de la corrosion
de l'acier dans un milieu d'acide H_3PO_4**

Présenté par :

-M^{elle} MAHIAOUI Djahida

-M^{me} TOBBI Amel

Soutenu le : Dimanche 26 juillet 2022

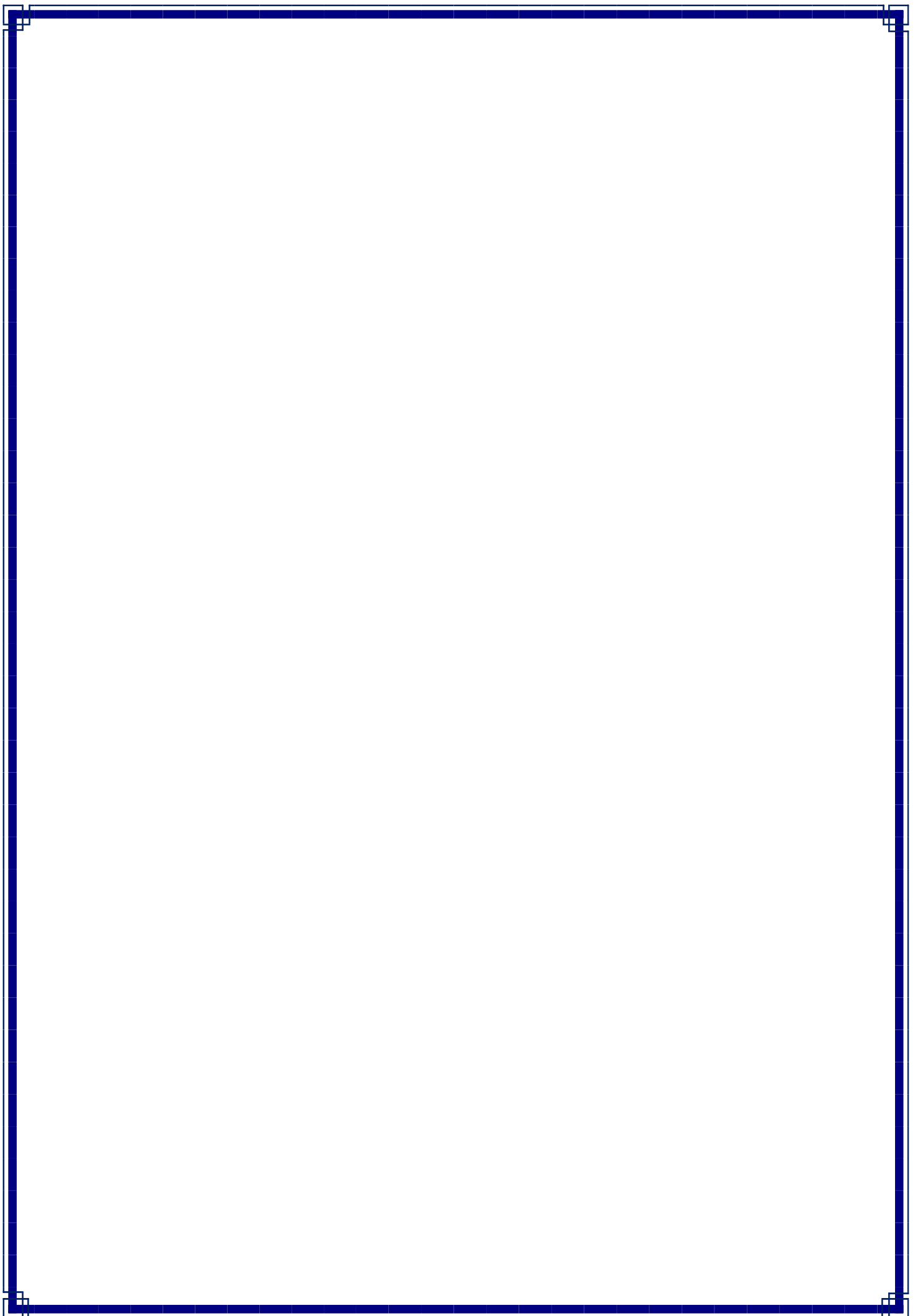
Jury de soutenance :

Hemmame Zoubir MAA : Université Abbes Laghrou de Khenchela Président.

Lekmine Farid MCA : Université Abbes Laghrou de Khenchela Encadreur.

Iaiche Sabrina MCA : Université Abbes Laghrou de Khenchela Examineur.

Promotion : 2021/2022



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui m'ont guidé
durant

les moments les plus pénibles de ce long
chemin,

ma mère qui a été à mes côtés et ma
soutenu

durant toute ma vie, et mon père qui a
sacrifié

toute sa vie afin de me voir devenir ce que
je

Suis, merci beaucoup mes parents, que dieu
vous protège,

À mes très chères sœurs,

À mes chers frères, abdou et sami que dieu
les bénisse,

À tous mes amis (es),

À toutes personnes qui ma aider à
poursuivre
mes études.

Djahida.....

Dédicaces

À ma chère « chère mère » qui est restée éveillée et a travaillé dur pour moi toutes mes années.

A mon "père bien-aimé", que Dieu te donne un lien fort et indéfectible.

Dieu vous bénisse pour moi....

A mes frères et sœurs... vous êtes mon honneur et ma joie dans ce monde.

A mon "cher mari", merci pour votre soutien...

À chaque ami qui m'a accompagné sur les chemins de ma vie et qui a été le meilleur compagnon et compagne

Je vous dédie ma réussite et le fruit de mes études... Merci

Amel.....

Remerciement

Avant toute chose, nous remercions Dieu , le tout puissant , de nous avoir donné la force et la patience pour mener ce travail à bout .

Nous exprimons nos profonds remerciement et nos vive reconnaissance à monsieur LEKMINE FARID ,M-C-A à l'université Abbes Leghrour de Khenchela d'avoir dirigée ce travail avec une grande rigueur scientifique ainsi que pour sa disponibilité ,ses conseils.

Une très grande reconnaissance va à Mme IAiche Sabrina M-C-A l'Université

Abbes Laghrour de khenchela , pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptent présider le jury de soutenance

Nous adressons également nos sincères remerciements à monsieur, HAMAM Zoubir maitre-assistant a l'Université Abbés Laghrour de Khenchela,davoir accepte de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail

Un grand merci a toute l'équipe de laboratoires Physique de la faculté des Science de la matière, en particulier Mr Sif Adine et Abd Alhak, qui a mis a notre disposition tout le matériel nécessaire pour la réalisation de ce travail

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Introduction générale

CHAPITRE I : Etude bibliographique : la corrosion et protection

I. Introduction

I.1. Définition de la corrosion

I.2. Différents formes de la corrosion :

I.2.1. Corrosion chimique

I.2.2. Corrosion électrochimique

I.2.3. Corrosion biochimique

I.3. Types de corrosion :

I.3.1 Corrosion généralisée ou uniforme

I.3.2 Corrosion localisée

I.3.2.1. Corrosion galvanique

I.3.2.2. La corrosion par piqûres

I.3.2.3. La corrosion inter granulaire

I.3.2.4. La corrosion érosion

I.3.2.5. La corrosion sélective

I.3.2.6. La corrosion sous contraint

I.3.2.7. La corrosion caverneuse

I.5. Les facteurs de la corrosion

I.6. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

I.6.1. Effet de la température

I.6.2. Effet de l'acidité

I.6.3. Régime hydrodynamique

I.6.4. Salinité

I.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion

I.7.1. Méthodes électrochimiques

I.7.1.1. La gravimétrie

I.7.2. Méthodes électrochimiques

I.7.2.1. Méthode stationnaire (courbe polarisation)

I.7.2.2. Méthodes transitoires (la Spectroscopie d'Impédance)

Electrochimique (SIE)

I.8. Protection contre la corrosion

I.8.1 Mesures préventives

I.8.2 Prévention par un choix judicieux des matériaux

I.8.3 Prévention par une forme adaptée des pièces

I.8.4 Protection par revêtements

I.8.4.1 Revêtements métalliques

- I.8.4.3 Revêtements organiques
- I.8.5. Protection électrochimique
 - I.8.5.1 Protection cathodique
 - I.8.5.2 Protection anodique
- I.9. Protection par les inhibiteurs
 - I.9.1. Définition : Inhibiteurs de corrosion
 - I.9.2 Propriétés
 - I.9.3 Conditions d'utilisation
 - I.9.4 Classes d'inhibiteurs
 - I.9.5 Selon leur composition chimique de l'inhibiteur
 - I.9.5.1 Inhibiteurs organiques
 - I.9.5.2 Inhibiteurs minéraux
 - I.9.6 selon d'action électrochimique
 - I.9.6.1. Les inhibiteurs anodiques
 - I.9.6.2. Les inhibiteurs cathodiques
 - I.9.6.3. Les inhibiteurs mixtes
 - I.9.7. Mécanisme d'action électrochimique
- I.10. Isotherme d'adsorption
- I.11. Techniques d'analyse et d'observation de la surface
 - I.11.1 Microscope optique
 - I.11.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)
 - I.11.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

CHAPITRE I : bibliographiques sur la plante (genévrier cade)

- II. Introduction
 - II.1. Généralité sur le genévrier cade (*Juniperus oxycedrus*)
 - II.2. Le genre *Juniperus*
 - II.3. Description botanique de *Juniperus oxycedrus*
 - II.4. Classification botanique de *Juniperus oxycedrus*
 - II.5.1 Feuillages
 - II.6 Organes de reproduction
 - II.7 L'arbre complet
 - II.8 Morphologie florale
 - II.9 Fruit et graines
 - II.10 Le bois
 - II.10.1 La poudre
 - II.11 Les fours à cade
 - II.12 L'huile de cade
 - II.13. Distribution géographique
 - II.14. Composition chimique de *Juniperus oxycedrus*
 - II.15. Utilisation traditionnelles
 - II.16 utilisations en général

CHAPITRE III : Matériels et Méthode expérimentaux et Résultats et Discussion

- III. Introduction
 - III.1. Matériel et produits chimiques utilisés dans cette étude

- III.1.1. L'acier utilisé
- III.1.2. Composition chimique de l'acier
- III.1.3. Le produit chimique utilisé
- III.1.4. Matériels utilisés
- III.2. Les étapes expérimentales de travail
 - III.2.1. Préparation des surfaces
 - III.2.1.1. Polissage
 - III.2.1.1. Nettoyages des échantillons
- III.3. Milieu corrosif
- III.4. Matériel végétale
 - III.4.1. Extraction avec de l'eau froide (extraction solide/liquide)
 - III.4.1.3. Filtration
 - III.4.1.4. Evaporation
 - III.4.2. Préparation d'inhibiteur utilisé
- III.5. Préparation des d'efférents concentration d'inhibiteur
 - III.5.1. solution (89% H_3PO_4 2mol/l)+ H_2O
 - III.5.2. solution (89% H_3PO_4 2mol/l)+inhibiteur
- III.6 Méthode d'évaluation de la corrosion
 - III.6.1 Méthode de la masse perdue
 - III.6.2 Dispositifs de matériaux de la méthode de la masse perdue
 - III.6.3 Protocole de la masse perdue
- III.7. Méthodes d'analyses
 - III.7.1. Microscope optique (MO)
- Résultats et Discussion
- III.8 Etude gravimétrique
 - III.8.1 Mesure de la vitesse de corrosion
 - III.8.2 Mesure l'efficacité inhibitrice de corrosion
 - III.8.3 Le taux de recouvrement
- III.9 Etude sans inhibiteur
 - III.9.1 La vitesse de corrosion d'acier X52 dans un milieu H_3PO_4
 - III.9.1.1 Influence du temps d'immersion
 - III.9.1.2 Effet de la température
- III.10 Etude avec inhibiteurs
 - III.10.1 L'effet d'extrait d'une plante sur la corrosion au milieu H_3PO_4
 - III.10.2 Effet de la température
- III.11. Isotherme d'adsorption

Conclusion générale.

Références.

Liste des Figures

CHAPITRE I :

Figure (I.1) : Photos de matériaux soumis aux phénomènes la corrosion.

Figure (I.2) : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

Figure (I.3) : Corrosion uniforme.

Figure (I.4) : Les différents types de la corrosion localisée.

Figure (I.5) : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

Figure (I.6) : Corrosion par piqûre d'aluminium.

Figure (I.7) : Corrosion inter granulaire.

Figure (I.8) : Corrosion érosion.

Figure (I.9) : Corrosion sélective.

Figure (I.10) : Corrosion sous contrainte.

Figure (I.11) : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

Figure (I.12) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Figure (I.13) : **a)** diagramme d'impédance correspondant) circuit équivalent : représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion.

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

Figure (I.15) : Métal au contact d'un milieu agressif.

Figure (I.16) : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibétrice sur une surface métallique.

Figure (I.17) : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide. **a)** cathodique **b)** anodique.

Figure (I.18) : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

Figure (I.19) : Microscopie électronique à balayage (MEB) de type Jeol JSM-6390LV.

Figure (I.20) : Diffractomètre des rayons X.

CHAPITRE II :

Figure (II.1) : Les espèces du genre Juniperus de l'Algérie.

Figure (II.2) : Morphologie de Juniperus oxycedrus L.

Figure (II.3) : Feuille de genévrier cade.

Figure (II.4) : Fruits de genévrier cade.

Figure (II.5) : Le bios de cade.

Figure (II.6) : Huile essentielle de cade.

Figure (II.7) : Habitat naturel de *Juniperus oxycedrus*.

Figure (II.8) : Structures de quelques composés phénoliques isolés à partir J.

CHAPITRE III :

Figure (III.2) : Photo d'une polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

Figure (III.1) : La forme et les dimensions de plaquettes.

Figure (III.4) : Feuillies de genévrier cade séchées et broyées.

Figure (III.5) : Dispositif de macération.

Figure (III.6) : Pesée la poudre.

Figure (III.7) : Agitation.

Figure (III.8) : Filtration.

Figure (III.9) : Dispositif d'évaporateur rotatif (ou rotavap).

Figure (III.10) : l'étuve.

Figure (III.11) : Extrait de genévrier cade.

Figure (III.12) : L'inhibiteur obtenu.

Figure (III.13) : Echantillon d'acier dans une solution acide H_3PO_4 sans inhibiteur.

Figure (III.14) : Echantillon après d'émergence Dans une solution.

Figure (III.15) : Echantillon d'acier dans une solution acide H_3PO_4 avec inhibiteur.

Figure (III.16) : Echantillon après d'émergence Dans une solution.

Figure (III.17) : Microscope optique.

Figure (III.18) : Echantillon après d'émergence Dans une solution.

Figure (III.19) : La vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu 2 mol/l de H_3PO_4 sans inhibiteur de corrosion.

Figure (III.21) : La vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion.

Figure (III.22) : La vitesse de corrosion en fonction l'efficacité inhibitrice de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion.

Figure (III.23) : La vitesse de corrosion en fonction la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion.

Figure (III.24) : L'efficacité en fonction la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion.

Liste des Tableaux.

CHAPITER I :

Tableau(I.1) : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux.

CHAPITER III :

Tableau (III.1): Les produits chimiques utilisés.

Tableau (III.2): Les propriétés physico-chimiques de l'acide Phosphorique H_3PO_4 de 2mol/l :

Tableau (III.3): Tableau du matériel utilisé

Tableau (III.4): compositions de milieu corrosif (H_3PO_4 de 2mol/l) + inhibiteur).

Tableau (III.5): Taux de corrosion de l'acier dans un milieu H_3PO_4 (2mol/l) en fonction de temps sans inhibiteur.

Tableau (III.6): La vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 sans inhibiteur de corrosion.

Tableau (III.7) : La vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion .

Tableau (III.8): La vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion.

Tableau.9: les valeurs de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes.

Liste des symboles & abréviations

m_i	La mesure de la corrosion (perte de masse...).
m_f	La mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs.
T	Le taux d'inhibition.
θ	Le taux de recouvrement.
E	efficacité inhibitrice.
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur.
B	Coefficient d'adsorption.
V_{corr}	Vitesse de corrosion.
T	Température.
T	Temps.
S	Surface.
OX	Oxydation.
Red	Réduction.
H_3PO_4	Acide phosphorique.
NH_3	L'ammoniac.
(-SH)	Le radical mercapto.
(-OH)	Le radical hydroxyle.
(-COOH)	Le radical carboxyle.
PVD	Dépôt en phase vapeur.
CVD	Dépôt en phase chimique.
(-NH ₂)	Le radical amine.
(-SH)	Le radical mercapto.
(-OH)	Le radical hydroxyle.
(-COOH)	Le radical carboxyle.

Introduction générale :

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel est très large à cause de leurs caractères mécaniques et chimiques. On trouve par exemple des conduites métalliques qui transportent des différents produits chimiques, des colonnes pour opérations unitaires. Bref toutes les installations industrielles sont construites essentiellement des métaux. Cependant avec le temps on observe une détérioration de ces installations à cause de plusieurs facteurs dont la corrosion reste le facteur prédominant. Pour remédier aux problèmes liés à la corrosion, on change le métal utilisé dans le plus part des cas, mais cette méthode s'avère très coûteuse, ce qui nous conduit à chercher d'autres moyens plus efficaces.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [43].

L'inhibiteur étudié dans le cadre de cette mémoire rentrent dans cette dernière catégorie. L' inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

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

L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...) « écologiques », aisément

disponibles et renouvelables. Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement liée au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables [43]

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la corrosion des métaux et les inhibiteurs de corrosion, ainsi que les méthodes utilisées pour l'évaluation de la corrosion.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la plante
- ✚ Le troisième chapitre présente la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude. Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Chapitre I :
Etude bibliographique
corrosion et protection

I.Introduction :

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [2].

Dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes de les facteurs qui dues de cette problèmes, les méthodes de protection appliquées, également, présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion.

I.1. Définition :

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (spécialement mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et surtout vareuse les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés pendent les sols en assistance de solutions plus ou moins agressives [1].



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

I.2. Différents processus de corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion :

- ✚ Corrosion chimique.
- ✚ Corrosion électrochimique.
- ✚ Corrosion bactérienne.

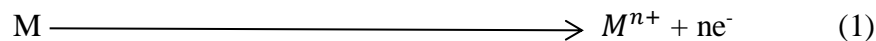
I.2.1. Corrosion chimique :

C'est une réaction purement chimique entre la surface du métal et un liquide ou un gaz. Elle consiste généralement en transformation des métaux en oxydes, formant des couches superficielles. Lorsque le réactif est gazeux on parle de corrosion sèche [2].

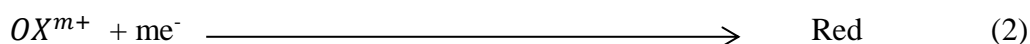
I.2.2. Corrosion électrochimique :

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte [6.2]. La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [4.3]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

- La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [5.3].

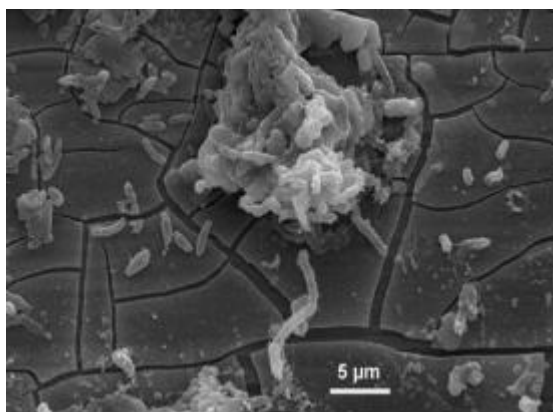


- La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



I.2.3. Corrosion bactérienne :

C'est une attaque bactérienne des matériaux métalliques, surtout dans les canalisations enterrées et les réservoirs. Elle est due principalement aux sécrétions des microorganismes présents dans le milieu, en contact avec le métal [2].



Figure(I.2) : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire [3].

I.3. Importance de l'étude de la corrosion :

L'importance de l'étude de la corrosion est double :

- ✚ La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ...etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- ✚ La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie, et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.
- ✚ **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs...etc.
- ✚ **Pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à de pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
- ✚ **Pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.
- ✚ **Pertes par contamination des produits** : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.
- ✚ **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité [7]. .

I.4. les Formes de corrosion :

I.4.1. Corrosion généralisée :

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides par exemple oxydation et passivité anodiques, corrosion atmosphérique [8].

Cette forme de corrosion appelée aussi corrosion généralisé, se distingue par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, la pression et la concentration ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène.

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). L'acier au carbone immergé dans une solution d'acide sulfurique diluée, en présence d'air

humide ou au contact d'eau de mer sont des exemples de corrosion généralisée [2], un exemple de ce type de corrosion est illustré sur la (**figure I.3**).

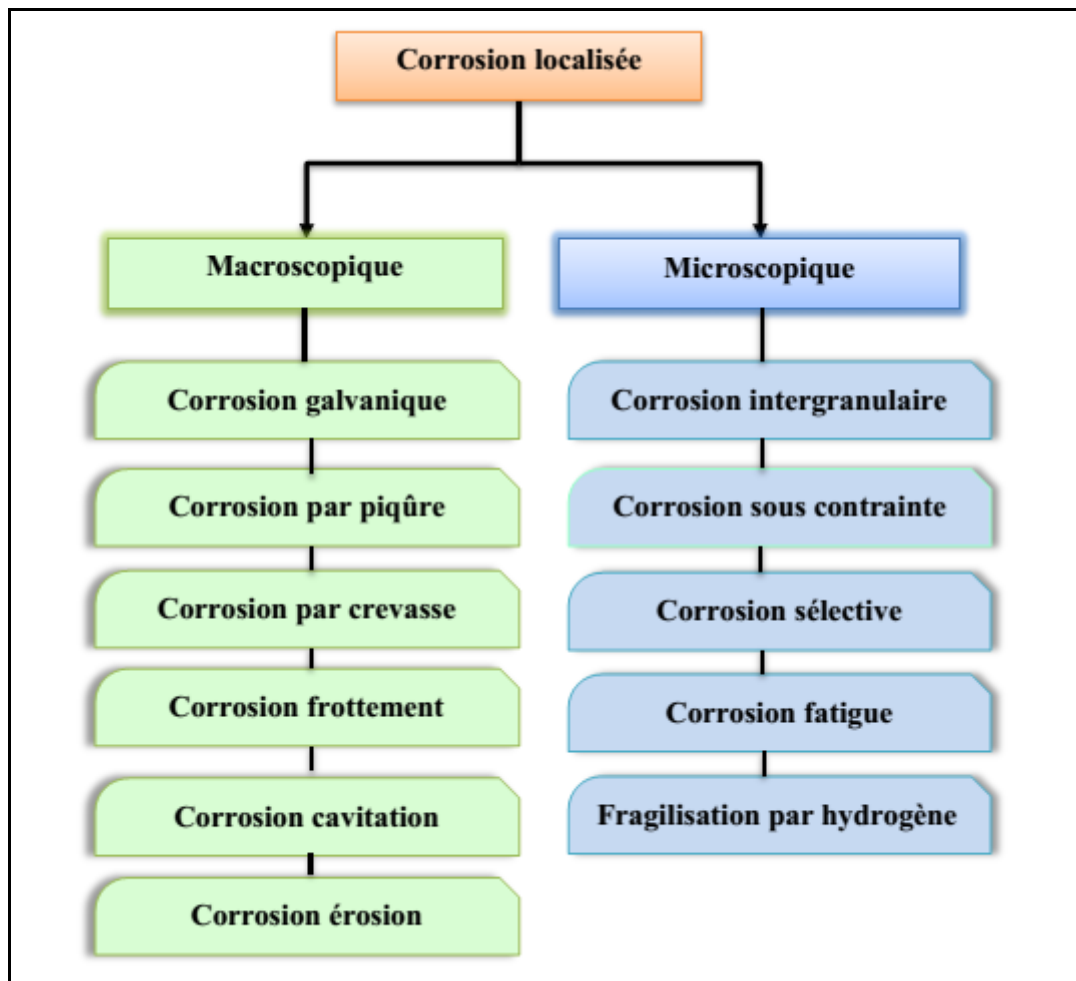


Figure (I.3) : Corrosion uniforme.

I.4.2 Corrosion localisée :

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant [9].

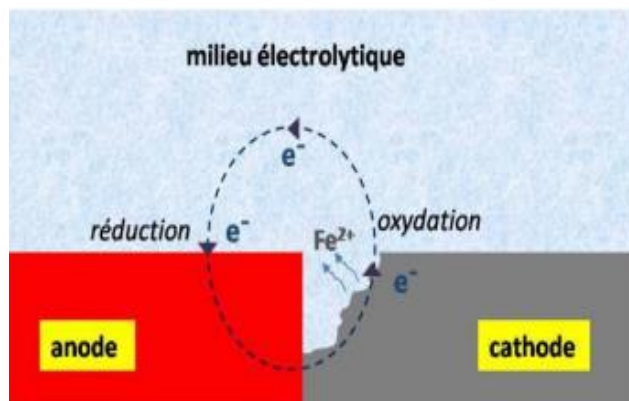
On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser dans la **Figure (I.4)**:



Figure(I.4) : Les différents types de la corrosion localisée.

I.4.2.1. Corrosion galvanique :

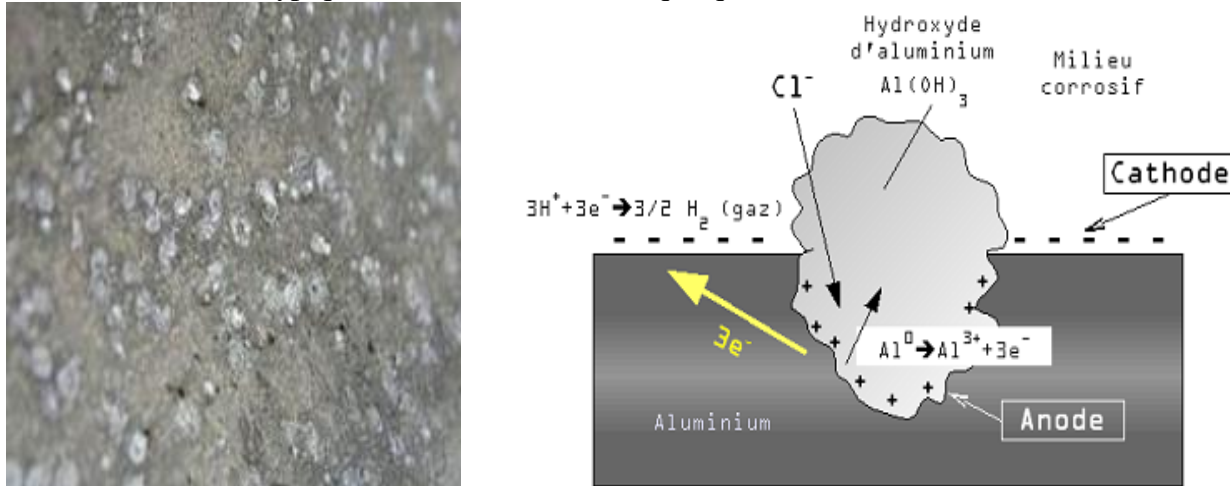
C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Figure I.5). Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [10,11].



Figure(I.5) : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

I.4.2.2. Corrosion par piqûre :

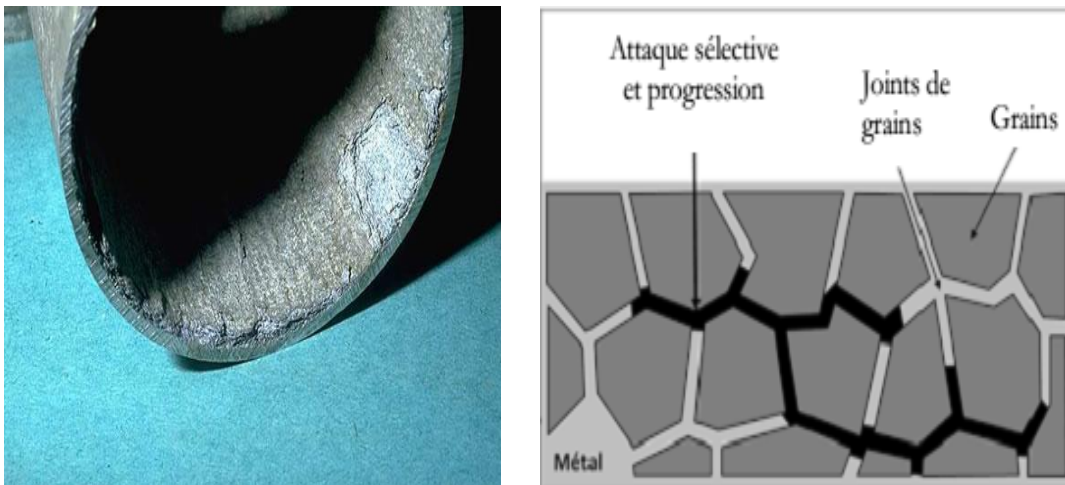
Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [12.2].



Figure(I.6) : corrosion par piqûre d'aluminium.

I.4.2.3. Corrosion inter granulaire :

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [12.2].



Figure(I.7) : corrosion inter granulaire.

I.4.2.4. Corrosion érosion :

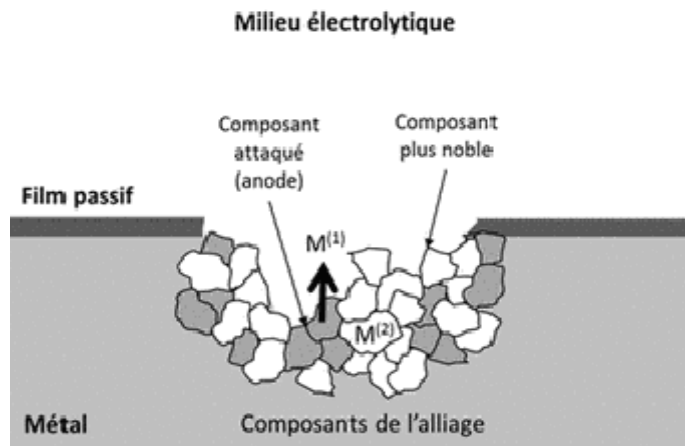
Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [38].



Figure(I.8) : corrosion érosion.

I.4.2.5. Corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].



Figure(I.9) : Corrosion sélective.

I.4.2.6. Corrosion sous contrainte :

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [12].

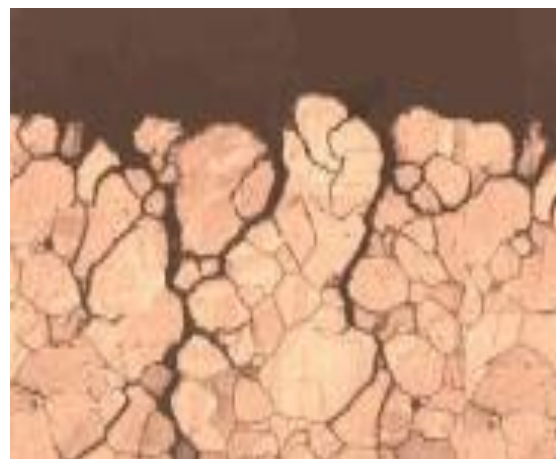
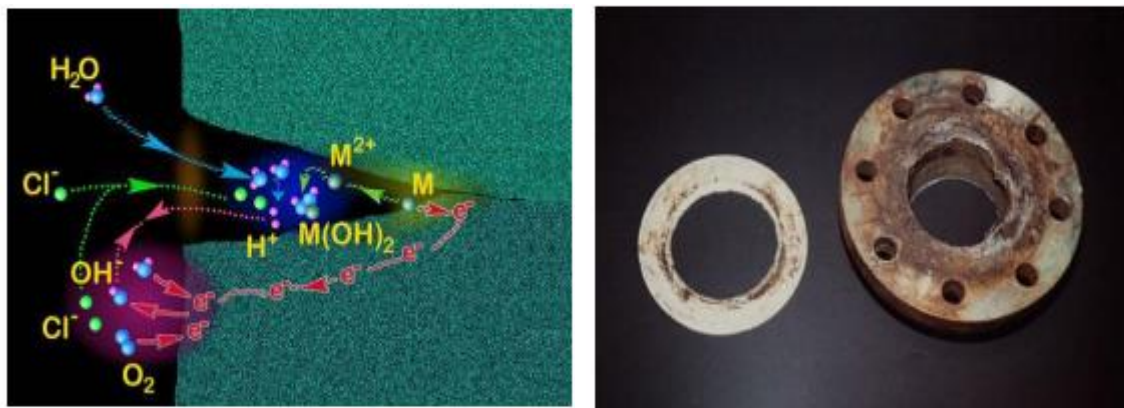


Figure (I.10) : Corrosion sous contrainte.

I.4.2.7. Corrosion caverneuse :

Cette forme de corrosion, appelée aussi corrosion caverneuse est due à une différence d’accessibilité de l’oxygène entre deux zones d’une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l’oxygène [1]. La corrosion caverneuse la plus connue se produit sur les matériaux qui sont préalablement passifs, ou qui peuvent facilement être passivables (acier inoxydable, aluminium, alliages d’acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcalins, etc.), lorsque ceux-ci sont exposés à des espèces agressives (par exemple les chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d’oxyde de la surface **Figure(I. 11)** [3].



Figure(I.11) : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

I.5. Les facteurs de la corrosion :

La plupart des métaux purs n’est pas stable d’un point de vue thermodynamique. Au contact de l’atmosphère, ils forment une couche superficielle d’oxyde plus ou moins protectrice. Ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal, entre autres paramètres [13].

Les phénomènes de la corrosion dépendent d’un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :

Tableau I.1. Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux [14].

<p>Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d’attaque (milieu corrosif).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif. - Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz - Dissous (CO2, NH3 H2S...). - Acidité du milieu, salinité, résistivité. - Température, pression. - Présence de bactéries
--	--

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

I.6. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle [15,16].

I.6.1. Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [17].

I.6.2. Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [18].

I.6.3. Régime hydrodynamique :

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [19].

I.6.2. Salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [20].

I.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion :

I.7.1. Méthodes non électrochimiques : Méthodes gravimétriques.

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système. C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de l'échantillon à étudier de surface S dans le milieu corrosif considéré (après sa pesée) pendant une durée bien définie t. Ensuite, l'évaluation se fait visuellement. L'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la masse perdue ΔP (le taux de corrosion) [21].

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) \dots\dots\dots \text{(I.3)}$$

$$\Delta M = M1 - M2 \dots\dots\dots \text{(I.4)}$$

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \dots\dots\dots \text{(I.5)}$$

où W et W_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [21].

I.7.2. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthode stationnaire.
- Méthode transitoire.

I.7.2.1 Méthode stationnaire : (courbes de polarisation).

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

l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de polarisations (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en oeuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [22].

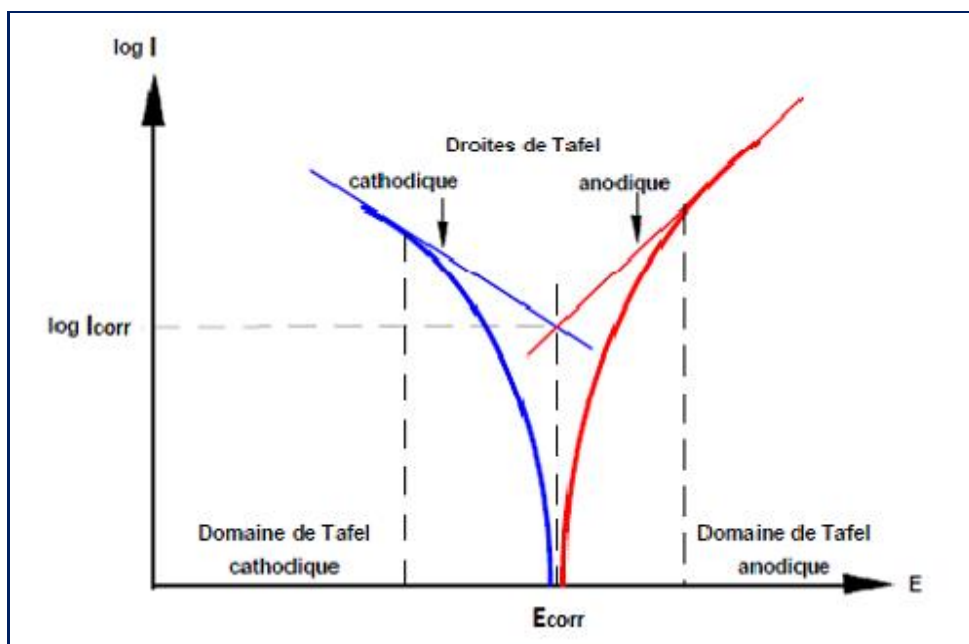


Figure (12) : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

I.7.2. Méthode transitoire : (la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E))

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [23]. Ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal-solution, sous formes de diverses constantes de temps. La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un

potentiel anodique ou cathodique imposé ou potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. Présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La S.I.E. permet l'évaluation de taux de d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [24.25].

Toutefois, la S.I.E nécessite un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que les autres méthodes.

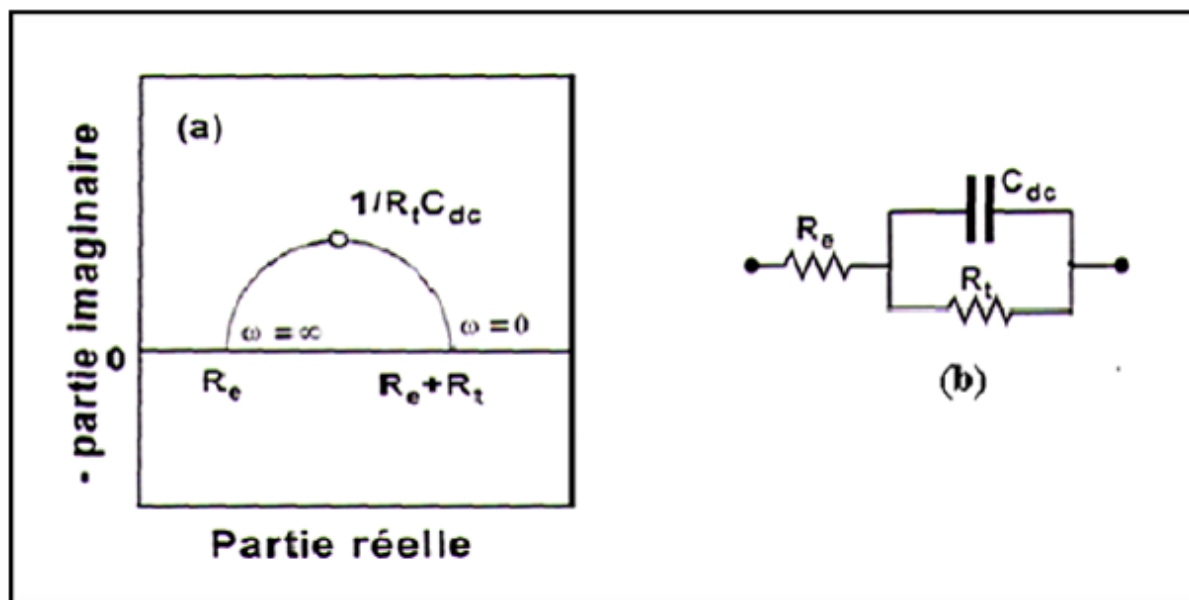


Figure (II.13):a) diagramme d'impédance correspondant.

b) circuit équivalent : représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion.

I.8. Moyens de protection contre la corrosion :

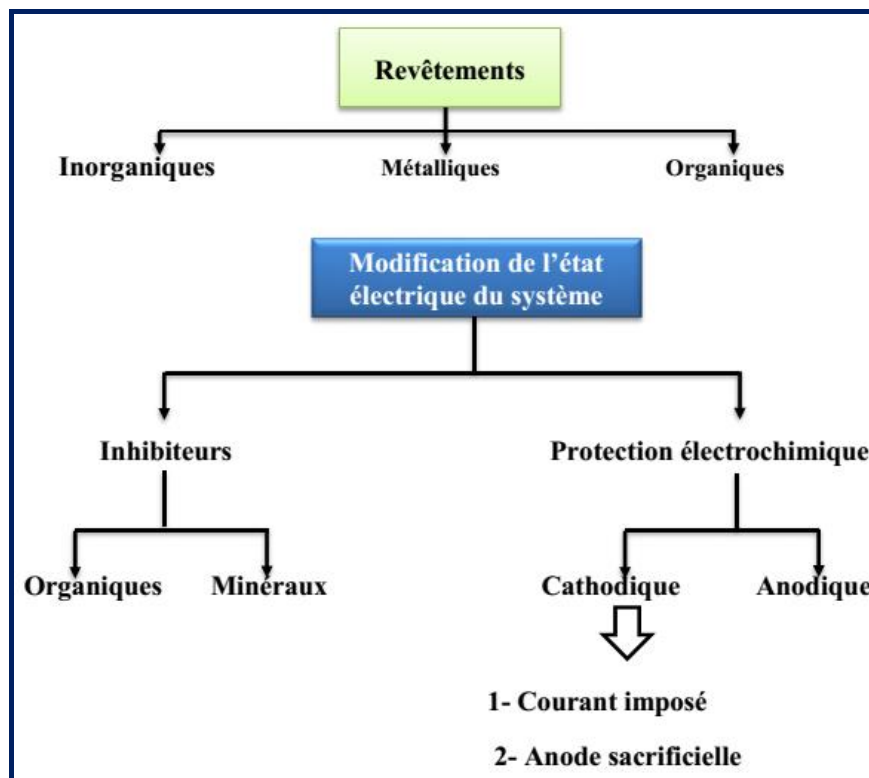
La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [26, 27].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d’agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications, etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l’environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [28].

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- ✚ Prévention par une forme adaptée des pièces,
- ✚ Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- ✚ Protection par revêtements,
- ✚ Protection par inhibiteurs,
- ✚ Protection électrochimique.

Les moyens utilisés sont nombreux **Figure5I.14**).



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

I.8.1. Mesures préventives :

La protection contre la corrosion devrait déjà commencer dans la phase de planification. Des mesures préventives sont prises au bon moment, ce qui peut prévenir de nombreux problèmes de corrosion sans frais supplémentaires .

I.8.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux :

les risques de corrosion peuvent être contrés par un choix judicieux des matériaux. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- ✚ Domaine d'utilisation. type et niveau des charges.
- ✚ Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- ✚ Traitements sélectionnés.
- ✚ Prix et disponibilité des matériaux [30].

I.8.3. Prévention par une forme adaptée des pièces :

les risques peut être corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et influençant ainsi significativement leur durée de vie.

la corrosion étant provoquée par l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- ✚ Protection par revêtements.
- ✚ Protection électrochimique.
- ✚ Protection par inhibiteurs de corrosion [33].

I.8.4 Protection par revêtements :

Les revêtements constituant une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement [32].

I.8.4.1 Revêtements métalliques :

Les métaux sont recouverts d'autres métaux de plusieurs manières. Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. En plus de leur effet anticorrosion, ils remplissent souvent aussi une fonction décorative. Ils sont également utilisés pour protéger contre l'usure. Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes :

- ✚ l'électrodéposition.
- ✚ la déposition chimique.
- ✚ l'immersion dans du métal liquide.
- ✚ la déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).
- ✚ la déposition par projection au pistolet [33].

I.8.4.2 Revêtements inorganiques :

Parmi les revêtements inorganiques ; on distingue deux types :

- ✚ Les couches de conversion.
- ✚ Les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [8].

I.8.4.3 Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. On classe les revêtements organiques utilisés pour protéger les métaux se répartissent en trois familles :

- ✚ Les revêtements en bitume.
- ✚ Les revêtements polymériques.
- ✚ Les peintures et vernis [34].

I.8.5. Protection électrochimique :

I.8.5.1 Protection cathodique :

La protection cathodique implique l'application d'un courant continu (CC) d'une anode à travers l'électrolyte à la surface à protéger. On pense souvent que cela permet de surmonter les courants de corrosion qui existent sur la structure. Ce n'est pas vraiment ce qui se passe car il n'y a pas de flux de courant électrique (électrons) à travers l'électrolyte. Il y a bien sûr un flux de courant ionique dans les électrolytes [45].

La protection anodique implique la passivation du métal à protéger. UNE un film passif se forme à la surface du métal avec l'application d'un courant électrique. Une fois ce film formé, il agit pour protéger le métal de la dissolution, et le film lui-même est presque insoluble dans l'environnement qu'il a formé. La passivation rend les métaux très non réactifs et par conséquent très résistants à la corrosion [45].

I.8.5.2 Protection anodique :

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{cpss} < E_{qattif}$). 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 J_{qattif}). 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 [46].

I.9. Protection par les inhibiteurs :

I.9.1. Définition : Inhibiteurs de corrosion.

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [2].



(a) sans inhibiteur de corrosion.

(b) avec inhibiteur de corrosion.

Figure(I.15) : Métal au contact d'un milieu agressif.

I.9.2. Propriétés des inhibiteurs :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales. Il doit:

- ✚ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- ✚ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✚ Etre stable aux températures d'utilisation.
- ✚ Etre efficace à faible concentration.
- ✚ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✚ Etre peu onéreux [47].

I.9.3. Conditions d'utilisation :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- ✚ Soit comme protection permanente,

- ✚ Soit comme temporaire, exemples : stockage, décapage, nettoyage, etc. Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection, exemple : addition à un revêtement de surface tel que la peinture [48].

I.9.4. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [49]:

- ✚ Selon leur composition chimique: Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels et peuvent être classés par: la nature chimique organique ou inorganique.
- ✚ selon leur mode d'action: le mécanisme d'action en tant que mélange anodique, cathodique ou anodique-cathodique et par action d'adsorption, ou; comme oxydants ou non oxydants [50].

- inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation).

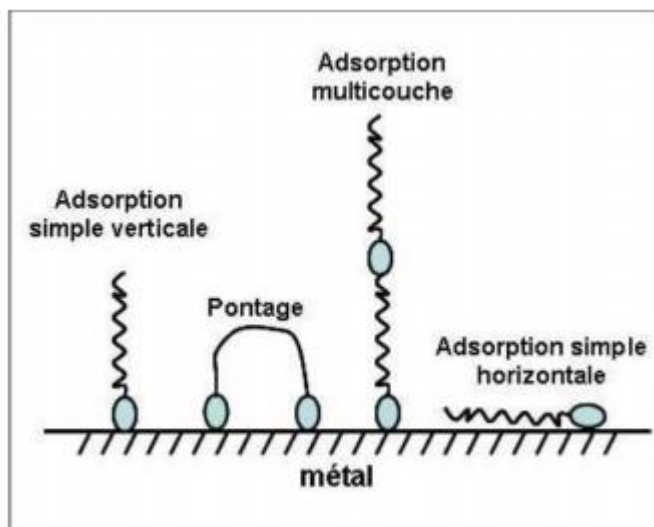
- ✚ selon la nature électrochimique du processus:

- Les inhibiteurs anodiques.
- Les inhibiteurs cathodiques.
- Les inhibiteurs mixtes [51.52].
- le milieu environnant (acide, neutre, basique).

I.9.5. Selon leur composition chimique de l'inhibiteur :

1.9.5.1. Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal) [53].



Figure(I.16) : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibétrie sur une surface métallique.

I.9.5.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions et Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [25,26, 27].

I.9.6. Mécanisme d'action électrochimique:

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer types les inhibiteurs : anodiques, cathodiques et mixtes [54]. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (Figure. I) [55.56].

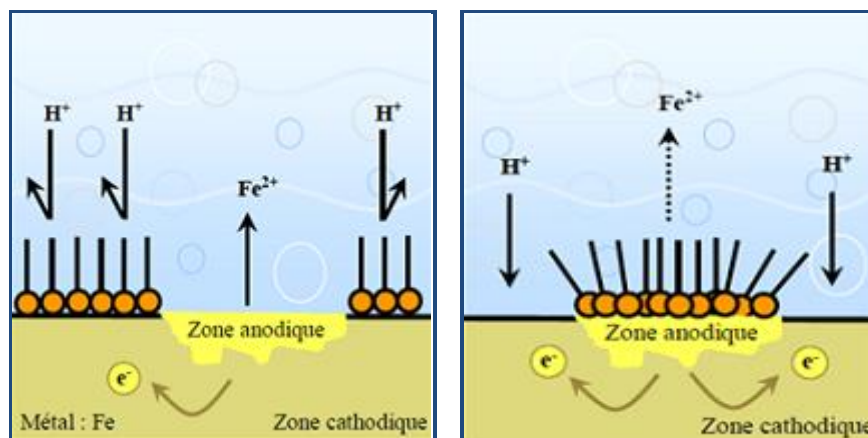


Figure (I.17) : Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide. **a)** cathodique **b)** anodique.

I.9.6.1. Les inhibiteurs anodiques :

Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.

Ils 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 piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates [57].

I.9.6.2. Les inhibiteurs cathodiques :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles par d'augmenter la surtension cathodique et en diminuant la concentration d'O₂ dans le milieu corrosif [58,59].

I.9.6.3. Les Inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [60,61].

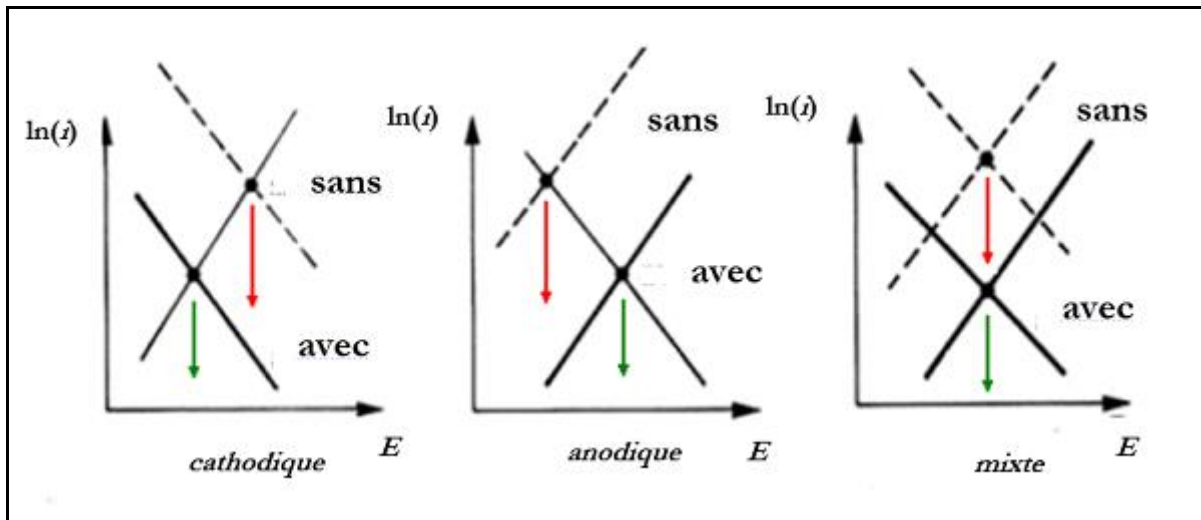


Figure (I.18): Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion [62].

I.9.7. Selon leur mode d'action:

C'est le troisième critère de classement des inhibiteurs qui les différencie à partir de leur mode de fixation à la surface métallique. Ainsi on distingue :

✚ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

Ce sont en général des inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées [63]. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [64].

- L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres [64]).
- L'adsorption chimique résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement

d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface. C'est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

✚ Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ces inhibiteurs ne se contentent pas ainsi d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [65].

I.10. Isotherme d'adsorption :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin.

➤ **Isotherme de 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 [39]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur $(0 < \theta < 1)$.

$$V_{ads} = K_{ads}(1- \theta) C_{ihn} \dots\dots\dots (I.30)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des}\theta \dots\dots\dots (I.31)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1- \theta)C_{ihn} = K_{des}\theta \dots\dots\dots (I.32)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = bC_{ihn} \dots\dots\dots(I.33)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{ihn}}{1+bC_{ihn}} \dots\dots\dots(I.34)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

➤ **Isotherme de 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:

$$bC_{inh} = \exp^{(a\theta)} - 1 / 1 - \exp^{-a(1-\theta)} \dots\dots\dots (I.35)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

➤ **Isotherme de Frumkin :**

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln(\theta/C(\theta-1)) = \ln K + 2a\theta \quad (I.36)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir .

I.11. Techniques d'analyse et d'observation de la surface :

I.11.1 Microscope optique :

Les sections polies du l'acier sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi d'une part, les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen grandissement, d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement. Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [42].

I.11.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau. Une observation plus fine à la microscopie électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [41].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.



Figure (I.19) : Microscopie électronique à balayage (MEB) de type Jeol JSM-6390LV

I.11.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

C'est une technique qui permet de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans nos matériaux, la vérification de l'état d'achèvement des modifications du matériau et l'identification des changements structuraux qui en résultent. La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, ceux-ci vont être diffractés par les plans rencontrés. En pratique expérimentale, l'intensité mesurée est généralement exprimée en impulsions ou en nombres des photons détectés par unité de temps. Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre des rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE **Figure(I.20)** [41].



Figure(I.20) : Diffractomètre des rayons X

Conclusion :

La corrosion est responsable de nombreuses pertes principalement dans le domaine industriel. Il existe plusieurs méthodes de protection ce phénomène, tel que, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. L'utilisation de l'inhibiteur en raison de son faible coût et de sa méthode de pratique.

Référence :

- [1] Hamani Hanane, thème doctorat Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de shiff, thèse doctorat, université farhat abbas1, 2015.
- [2] Naili Douadouda malha, Etude des performances de l'Extrait de la Sabline Rouge « *Spergularia Rubra* » comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier ordinaire en environnements sévères, mémoire mester ,2019/2020.
- [3] Boucherit, L, effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M, magister, université ferhat abbas setif, 2012.
- [4] W. FLICK, Corrosion Inhibition, An Industrial guide second, Edit. Noyes publication, USA, 1993.
- [5] G. Trabanelli, et V.C arassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970.
- [6] OULABBAS, A., Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [7] L. Babouri, « étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », mémoire De magister, université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, « (2008).
- [8] Imad Anoune, Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats ,2013 /2014.
- [9] O. Belahssen., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- [10] A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion,4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse Dunod, (2010).
- [11] C. Defontaine, «Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique, (2011).
- [11] OULABBAS, A., Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [11] Guermai, K., cours de la corrosion ,Université Haddan II ain chok.

- [13] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique, Paris, 1986.
- [14] Lefevre, B. (2014). Corrosion des aciers revêtues de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [15] H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970.
- [16] P. Olav Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.
- [17] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.
- [18] R.D. Kane, S. Srinivasan, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX.
- [19] P. Olav Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.
- [20] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.
- [21] Haimer Siham, Le synthèse d’un inhibiteur de corrosion et l’étude de son effet sur l’acier X42 dans un milieu aqueux, mémoire de mester, 2018 – 2019.
- [22] D.C.Zocher, Mater.Perform,15, 33(1976).
- [23] C. Grabielli, M. Keddam, Electrochim Acta, 19, 335. (1974).
- [24] L. Jaubert, «Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques» Thèse de doctorat, Lyon, France (2004).
- [25] Zerzour Imad Eddine , Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca virosa L. et Verbascum thapsus L sur l'acier X60 dans un milieu acide H2SO42M ,mémoire de master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi,2019- 2020.
- [26] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.

- [27] B. Houda, « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.
- [28] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [30] L. Ghilani : Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45, mémoire de Magister, Université de Batna (2008).
- [32] J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Edition « ns MASSON, (1994).
- [33] D. Landolt : Corrosion et chimie de surface des métaux « traité des Matériaux ». Edition : Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12 (2003).Romandes, Lausanne, 1993.
- [34] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires
- [38] J.J. L'amoureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Itée, 1994.
- [39] LEKMINE Farid. Etude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés dans des milieux acides sur des dépôts composites élaborés par voie électrolytique. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA ,2021.
- [40] Belgharbi Hadil , Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cyprès ,mémoire mester, Université 8 Mai 1945 Guelma,2020.
- [41] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtement en production industrielle , Technique de l'ingénieur 4- (1989).
- [42] R.Levy, M.Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de L'ingénieur 4 (1989), M 1680.
- [43] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 .432, (1975).
- [44] M. Wicht, R. Anton, Plantes thérapeutique. EMI Tec et Doc, Paris, p 216-9. (2003).
- [45] Haider Abdulkareem Yousif B.Sc. (Chemical Science) 2012 Supervised by Prof. Dr. Khulood Abed Saleh Republic of Iraq Ministry of Higher Education & Scientific Research University of Baghdad

Collège of Science Department of Chemistry Corrosion and Corrosion Protection Studies of Carbon Steel alloy in Seawater using; Zirconia, Silicon Carbide and Alumina Nanoparticules 2014 A.D.

[46] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12 », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

[47]. Yousfi hanane ,bourahla souaad, etude des ihibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif, mémoire de master , septembre 2020.

[48] Neggaz Djamel ,Optimisation des Méthodes de Réparation des Gazoducs ,université oran,2019/2020.

[49] H. NORMAN. E, Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, (1973) 28-41

[50] S.J. García, T.H. Muster, Ö. Özkanat, N. Sherman, A.E. Hughes, H. Terryn, J.H.W. dewit, J.M.C. Mol, Electrochimica Acta, Vol. 55, No.7 (2010) 2457-2465

[51] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,(2005)

[52] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook, (1999).

[54] G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corros.Sci., 48 (1992) 10.

[55] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhiber, C.C. Nathan, Houston, Ed. Nace, National Association of Corrosion Engineers, USA., (1973) p 28.

[56] Hamani Malika,Etude de l'efficacité de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone dans HCl 1 M mémoire mester,2018 /2019.

[57] Dob karima, Thème doctorat, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, 09/07/ 2018.

[58] H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique», Mémoire de DES, Université Mohammed 1Oujda (Maroc), (2000).

[59] D. Nadir; R. Rabah,« Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion», mémoire de magister ,Université Ferhat Abbas Sétif 1,(2004).

[60] Smail-Saadoun, N, Types stomatiques du genre Pistacia: Pistacia atlantica Desf. ssp. atlantica et Pistacia lentiscus L, (2002).

[61] S. Belhadj, « Les pistacheraies algériennes: Etat actuel et dégradation », Centre Universitaire de Djelfa, Algérie, (2000).

[62] H. BENSABRA, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », presses polytechniques et universitaires, Université de JIJEL, (2016).

[63] I. Khelfaoui. « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl », Mémoire de Master, Université de Biskra (Algérie), 2019.

[64] I. Bouali. « Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'ortho phosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine – NANCY (France), 2018.

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

.

Chapitre II :
Etude bibliographiques sur la plante de genévrier
Cade (Juniperus oxycedrus).



II. Introduction :

Les plantes ont été toujours considérées comme des sources pour la préparation des médicaments leurs utilisations ont trouvé ces dernières années un autre domaine d'application qui est l'inhibition de la corrosion. De ces plantes naturelles on peut extraire plusieurs produits antioxydant (polyphénols, flavonoïdes...). Plusieurs parties de plante (des feuilles, des graines, des écorces, des racines) et plusieurs méthodes d'extractions (macération, chauffage à reflux, distillation, solvant...) peuvent être utilisés pour récupérer ces produits. De la même espèce on peut avoir des compositions différentes puisqu'elle sujette à différents facteurs comme : la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée [1].

Dans ce chapitre nous allons rapporter quelques rappels bibliographiques sur la plante utilisée dans notre étude à savoir le genévrier cade (*Juniperus oxycedrus*).

II.1. Généralité sur le genévrier cade (*Juniperus oxycedrus*) :

Le genévrier est une plante gymnosperme appartenant à l'embranchement des spermatophytes [1]. Le genre *Juniperus* comprend un grand nombre d'espèces (environ, soixante) avec des variétés rigides aux aiguilles piquantes et des variétés souples aux feuillages en écailles. Les cônes, comestibles frais, sont bruns à orange. L'arbre est appelé parfois cèdre piquant, oxycèdre ou petit cèdre et plus rarement genévrier oxydé, cet arbre au port généralement conique et large, pouvant atteindre 10 m de haut, est souvent de plus petite dimension (1 à 6 m), en arbrisseau ou arbuste et au port étalé. Originaire d'Asie du Sud-Est et d'Europe du Sud, c'est le Genévrier le plus courant en région méditerranéenne, où il remplace le Genévrier commun. Il apprécie les lieux arides et rocaillieux, sur sols calcaires ou acides. [3], Le genévrier constitue une essence forestière dite de protection, il existe en Algérie quatre espèces de genévrier (genévrier de Phénicie, genévrier oxycèdre et genévrier thurifère et le genévrier commun appelé *Juniperus communis* [2].

II.2. Le genre *Juniperus* :

Juniperus serait une altération latine de termes celtes signifiant " buisson âpre" car ses petites baies sont amères. Le genre *Juniperus* ou genévrier comprend 60 espèces d'arbres ou arbustes à feuillage persistant et aromatique répartis dans tout l'hémisphère Nord en Europe, Asie et Amérique du Nord, de la bordure méridionale de l'Arctique jusqu'à l'Atlas, au Caucase et à l'Himalaya. Il est très répandu dans les régions subtropicales et tempérées de l'hémisphère nord à l'exception de certaines de ses espèces qui s'étendent jusqu'en hémisphère sud notamment en Afrique du Nord et subsaharienne. Ce genre est le plus diversifié de la famille Cupressaceae et le deuxième taxon le plus varié en conifères après le genre *Pinus*

En Algérie, le genre *Juniperus* est représenté par deux sections et cinq espèces [3].

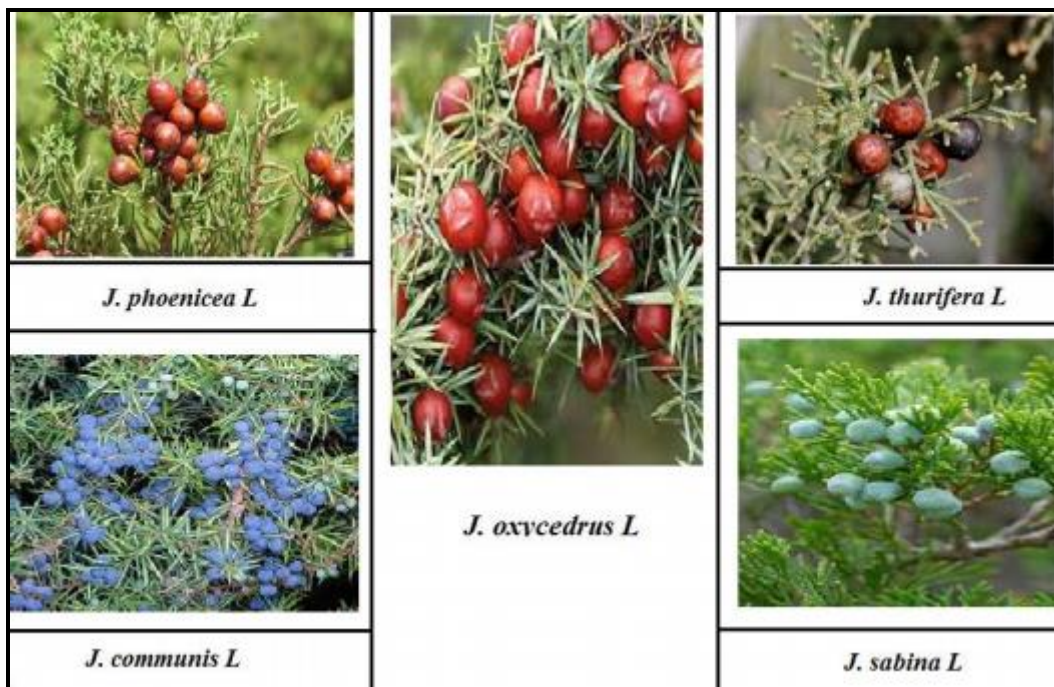


Figure (II.1) : Les espèces du genre *Juniperus* de l'Algérie.

II.3. Description botanique de *Juniperus oxycedrus* :

Le nom « oxycedrus » provient de deux mots grec « oxys » et « cedros » qui signifient respectueusement aigu et cèdre, c'est-à-dire « cèdre à feuille épineuse » (garnier et al, 1961). C'est un arbrisseau ou arbuste dressé de 1 à 8 mètres, à bourgeons écailleux et à ramules obtusément triangulaire, feuilles très étalées, verticillées, toutes linéaires en alène à pointe fine et piquantes articulées, non décurrentes, marquées de deux sillons blanchâtres séparés par nervure médiane en dessus et à carène obtuse et non sillonnées en dessous fleurs [4] .



Figure(II.2) : Morphologie de *Juniperus oxycedrus* L.

II.4. Classification botanique de *Juniperus oxycedrus* :

Règne : Plantes

Ordre : Coniférales

Famille : Cupressacées

Genre : *Juniperus*

Espèce : *Juniperus oxycedrus*

En arabe : taga, Aar' Ar

En français : cadier, cade génévrier oxycédre, petite cèdre [5].

II.5 Caractéristiques botaniques :

II.5.1 Feuillages :

Les feuilles sont aciculaires, fines et pointues, de 1 à 2 cm de long, vertes avec 2 bandes blanches dessus. Elles sont disposées en verticilles de 3 autour des rameaux. [1].

Les feuilles ont soit la forme d'aiguilles dures et piquantes, soit d'écaillés non piquantes. Cette dernière forme, courante chez les jeunes sujets, persiste à l'âge adulte chez certaines espèces ou variétés cultivées. Leur feuillage ressemble alors à celui du cyprès, duquel on le distingue par les fruits. Les genièvres ressemblent à des baies et mûrissent en un à trois ans :

d'abord vertes, puis bleues, brunes ou presque noires. Leurs petites fleurs sont généralement dioïques, portées par des pieds séparés, mâles et femelles, comme les fruits donc. Les baies de *Juniperus communis*, puissamment aromatiques, sont utilisées dans la choucroute et ont des vertus antiseptiques, toniques. Elles ont servi à préparer des liqueurs et ratafias. Les fruits du *Juniperus oxycedrus* ou cade, sont encore plus puissantes. Par contre, *Juniperus turbinata*, *thurifera* et *phoenicea* sont absolument toxiques [2].



Figure(II.3) : Feuille de genévrier cade [2].

II.6 Organes de reproduction :

Espèce dioïque, les fleurs mâles sont jaunes et les fleurs femelles sont vertes. Après fécondation, les cônes globuleux se transforment en baies après soudures des écailles entre elles. Au bout de deux ans environ, les baies arrivent à maturité, sont de couleur brunâtre ou brun rouge, mesurent 8 à 10 mm de diamètre et renferment les graine [2].

II.7 L'arbre complet :

Dans le Massif central, en Aveyron, dans le Gard, le cade sert comme arbre de mariage et de Noël. Les branches servent à nettoyer les pipes (tonneaux) à cidres, mélangées à l'eau elles retirent les mauvaises odeurs de la pipe [3].

II.8 Morphologie florale :

Le genévrier cade est un arbrisseau dioïque (fleurs mâles et femelles ne poussant pas sur la même plante). Les fleurs mâles et femelles forment des petits cônes [4].

II.9 Fruit et graines :

Les cônes femelles prennent peu à peu l'apparence de baies, les écailles se soudant les unes aux autres. Ces cônes arrivent à maturité au bout de deux ans environ. Ils forment des baies brun-rouge [4]. .



Figure (II.4) : fruits de genévrier cade [1].

II.10 Le bois :

Est l'ennemi des tronçonneuses du fait de sa dureté, et le bois de cœur est quasiment imputrescible. Le bois peut être utilisé dans la statuaire ; on en a fait aussi des linteaux de portes et des plaques ou objets anti-insectes et anti-mites à glisser dans les penderies [3].

Il est également recherché en tournerie pour son odeur agréable et la beauté de ses cernes.

En élevage, sous forme de piquets de clôture, avec le défaut d'être très cassant [4].



Figure (II.5) : le bios de cade [4].

II.10.1 La poudre :

La poudre de bois de cade est connue pour être un encens naturel. Elle a un pouvoir assainissant, bactéricide et purifiant. Au Moyen-Âge, elle sera d'ailleurs largement diffusée pour ces propriétés lors des grandes épidémies de peste et de choléra [3].

II.11 Les fours à cade :

Four à cade restauré à Cuges-les-Pins.

Les fours à cade qu'on trouve encore dans la garrigue en Provence (notamment à Cuges-les-Pins) rappellent l'époque où cette huile était produite directement dans les champs : là où

poussait le genévrier cade, on construisait de grands fours cylindriques en pierre, le bois y était lentement consumé et on récupérait l'huile dans la partie basse du four. Leur utilisation a cessé pendant la Seconde Guerre mondiale. Les distilleries modernes ont supplanté cette méthode artisanale [4].

II.12 L'huile de cade :

On extrait l'huile de cade par pyrolyse du bois. Il ne faut pas la confondre avec l'huile essentielle de cade qui est extraite à la vapeur d'eau. L'huile de cade est donc la fraction la plus légère obtenue après pyrogénéation du bois de genévrier cade.

C'est un liquide très coloré et d'odeur empyreumatique (odeur âcre de brûlé). L'huile de cade contient des sesquiterpènes (δ -cadinène, cadalène, calacorène, γ 1-murolène, etc.) dans la fraction volatile et des phénols (guaiacol, crésol). L'huile de cade était utilisée autrefois pour ses vertus cicatrisantes et était très appréciée comme antiseptique et désinfectant. Elle était fréquemment associée à divers produits tels que les shampooings. Elle était employée en pommade pour le traitement d'affection de la peau. Elle constituait un traitement local d'appoint du psoriasis et des dermatites séborrhéiques [10].



Figure(II.6) : huile essentielle de cade [10].

Elle demeure utilisée en médecine vétérinaire. Elle sert aussi à soigner les sabots des chevaux (entre dans la composition de l'onguent de maréchal). Frédéric Mistral y fait allusion dans le Trésor du Félibrige en parlant d'une huile âpre dont les bergers se servent contre la gale. Elle est très efficace dans l'éloignement des rongeurs, ainsi que comme répulsif d'insectes. Cependant elle ne sent pas très bon et il faut éviter de l'employer « pure » sur la peau. Les facteurs de flûte à bec s'en servent afin de fabriquer le bouchon du bec de la flûte. C'est aussi une excellente anti-mite. On l'utilisait autrefois dans le Gers pour éviter que les canards ne s'attaquent entre eux en mettant quelques gouttes sur leur croupion [3].

Huile de cade est la fraction la plus légère obtenue après pyrogénéation du bois et feuilles du *Juniperus oxycedrus* L., cupressaceae de la région méditerranéenne. Produit très coloré et

d'odeur empyreumatique, l'huile de cade contient des sesquiterpène ; δ -cadinène, cadalène, calacorène, etc, et des phénols (guaiacol, crésol), utilisée autrefois pour ses vertus cicatrisantes, réputée parasiticide, désinfectant et antiseptique, elle est très efficace dans l'éloignement des rongeurs, ainsi que comme répulsif d'insectes, elle a été employée en pommades pour le traitement d'affections de la peau (kératoses, eczémas, névrodermites [12].

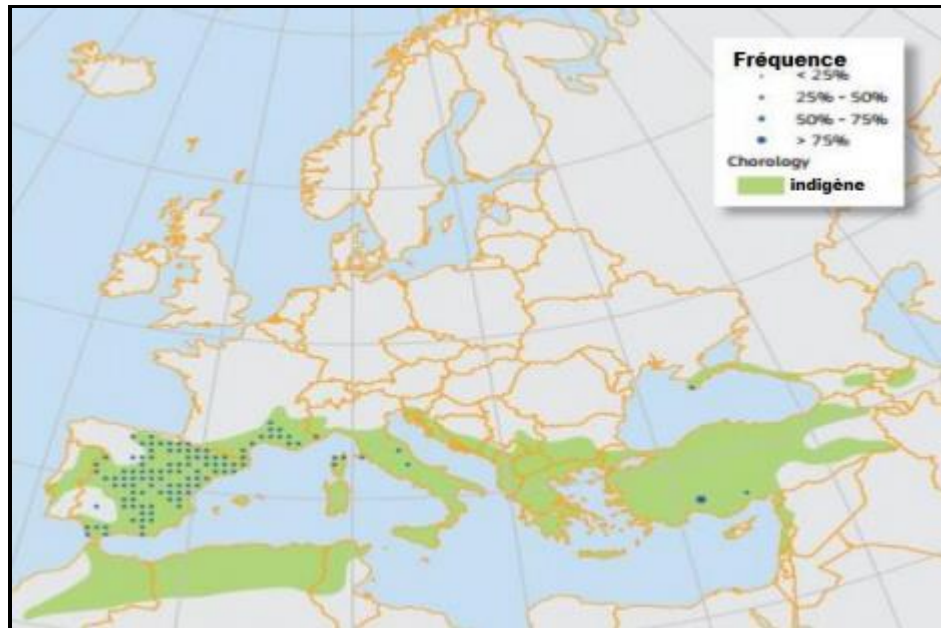
Le cade est moins utilisé comme bois d'œuvre. Son grain fin a longtemps permis d'en faire des crayons, des placages et de petits objets tournés. Il fut encore utilisé en statuaire, en marqueterie et en ébénisterie. Il sert toujours d'antimites que l'on place dans les penderies. Son bois de cœur est quasiment imputrescible, mais il est très dur [3].

II.13. Distribution géographique :

Juniperus oxycedrus est une espèce typique de la région méditerranéenne, sa répartition s'étend dans l'Afrique du nord (Maroc, Algérie et la Tunisie). Il se trouve aussi en Espagne en France, en Italie, en Portugal, en Turquie, dans la péninsule Balkanique et aussi dans l'Est du Caucase et au Nord de l'Iran. C'est une espèce qui se développe sur des pentes sèches, mais aussi sur les dunes. Elle apprécie les lieux arides, rocailloux, sur calcaire ou sur sols acides, où il est fréquemment associé au chêne vert et au chêne kermès [6]. Cette espèce comprend cinq sous espèces qui diffèrent selon leurs habitats, le diamètre des cônes et la largeur des aiguilles: subsp. *Macrocarpa*, subsp. *Badia*, subsp. *Transtagana* et subsp. *Oxycedrus* [4].

Cette espèce est très répandue en Algérie. Son bois homogène et à grain fin est employé en ébénisterie et pour la fabrication des crayons. Il est assez apprécié pour le chauffage et donne un charbon de bonne qualité. On en extrait, par distillation, l'huile de Cade, produit pharmaceutique [6].

En M'sila, selon le département forestier, le genévrier *oxycedrus* est abondant dans Djebel Ouanogha (forêt de Gabelia), forêt de Driaate, Djebel Maâdid (ketaf bel), Hamame Dalaâ (Sidi Amor) ; Elle est présente aussi à forêt de Ain Gherabe.



Figure(II.7) : Habitat naturel de *Juniperus oxycedrus* [5].

II.14. Composition chimique de *juniperus oxycedrus* :

Les constituants de la plante sont des flavonoïdes, des terpénoïdes, des monoterpénoïdes, des sesquiterpénoïdes, huile volatile, tanin de résine et extractifs (acide acétique, acide pyroligneux, acétone, alcool méthylique, etc.).

L'huile de cade contient des phénols : 17 à 26 % phénols (principalement guaiacol environ 12 %), cadinène (sesquiterpénoïde), des carbures et de l'alcool (cardinol). Le composant principal de l'huile (goudron végétal) de *Juniperus oxycedrus* est le cadinène, un sesquiterpène, mais le crésol et le gäiacol sont également trouvés.

Les feuilles contiennent des terpénoïdes, Monoterpenoids et acide gras sabinique. Les huiles de feuille se sont principalement composées d'alpha-pinène (40-57%) et d'oxyde de manoyl (5-10%).

Les fruits contiennent : terpénoïdes, sesquiterpénoïdes et diterpénoïdes. Huiles de baie (non mûr) étaient dominés par alpha-pinène (65%) avec des quantités modérées demyrcène, limonène, germacrène D ou gamma-murolène, il avait été rapporté qu'ils contiennent également le canfène, le junène, le terpinole et le cadinène [7] .

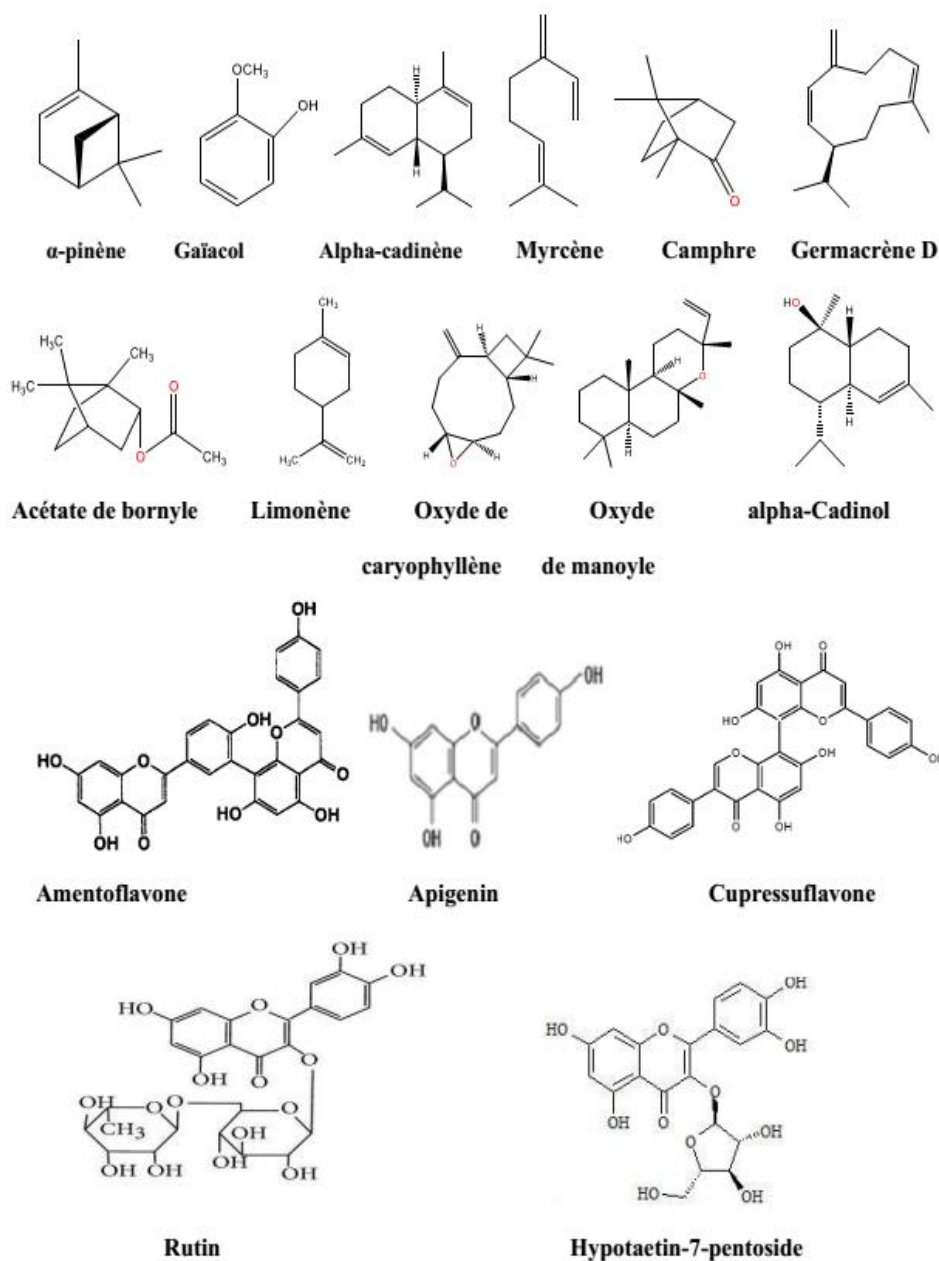


Figure (II.8) : Structures de quelques composés phénoliques isolés à partir J [7].

II.15.Utilisation traditionnelles :

En médecine traditionnelle, cette plante est utilisée dans le traitement de diverses maladies telles que l'hyperglycémie, l'obésité, la tuberculose, la bronchite et la pneumonie ; il est également utilisé sous forme de décoction pour le traitement des troubles gastrique et comme un analgésique buccal [12]. Ce genre était utilisé comme panacée, ses fumigations étaient réputées désinfectantes (notamment utilisées dans les rues pour combattre les épidémies de peste et de choléra) et le « vin de genévrier » avait des vertus diurétiques. Il est utilisé en dermatologie humaine comme antiseptique et parasiticide pour traiter, sous forme depommade l'eczéma chronique et certaines

affections de la peau (dont la gale), aujourd'hui cette huile essentielle est également recommandée pour soigner les animaux domestiques en cas d'affections du cuir chevelu et comme vermifuge [9].

II.16 utilisations en général :

L'industrie des produits forestiers est la plus importante industrie de ressources naturelles

Au Canada, et les Conifères en constituent la matière principale. La plus grande partie du bois d'œuvre et du bois utilisé pour la fabrication des pâtes et papier provient des Conifères, principalement d'espèces comme les épinettes, les pins, les sapins, les pruches et le Douglas taxifolié. Le bois des Conifères est classé comme un bois mou, par comparaison avec les bois durs des arbres à feuilles caduques (érables, chênes, bouleaux et frênes). Les Conifères fournissent également de la résine (poix), de la térébenthine et des huiles diverses [1].

Référence :

[1] S. Khoudali, D. Benmessaoud, A. Essaqui, M. Zertoubi, M. Azzi, M. Benaissa, « Étude de l'activité antioxydante et de l'action anti corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) Du Maroc. », *Journal of materials and environmental science* submission 4, no. 3: 887-898, (2014).

[2] Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master2 en Ecologie Végétale et Environnement BELKACEM Zeyneb contribution à l'étude du cortage floristique de l'espace junipeus oxycedrus dans la région de tlemcen

[3] Quezel P and Santa S (1962). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales. Editions du centre national de la recherche scientifiques. Paris.

[4] Klimko M, Boratyńska K, Montserrat J M, Didukh Y , Romo A, Gómez D and Boratyński A(2007) . Morphological variation of *Juniperus oxycedrus* subsp. *Oxycedrus* (Cupressaceae) in the Mediterranean region. *Flora-Morphology. Distribution. Functional Ecology of Plants*. 202(2) : 133-147

[5] Fouché J G, Marquet A and Hambuckers A (2000). Les plantes médicinales, de la plante au médicament. Observatoires du monde des plantes Start-Tilman.

[6] Molino Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources (2005). A guide to medicinal plants in North Africa. IUCN.

[7]. Mansouri N, Satrani B, Ghanmi M , EL Ghadraoui L, Aafi A and Farah A (2010). Valorisation des huiles essentielles de *Juniperus thurifera* et *Juniperus oxycedrus* du Maroc. *Phytothérapie*. 8 : 166-170.

[8]. Bouadam B Farhi (2013). Caractérisation morphologique et biochimique de l'espèce *Juniperus Sabina* L. À l'iveau du parc National de Djurdjura, Algérie. Mémoire de Magister en Sciences de la Nature. Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. Université A/Mira de Bejaia. P. 75.

[9] Principe d'extraction à la dernière distillerie d'huile de cade en Europe : <http://www.distilleriesdescevennes.com/fr/content/10-la-fabrication> [archive]

[10] Ghestem, A., Seguin, E., Paris, M. & Orecchioni, A. M. (2001). Le préparateur en Pharmacie, dossier 2. botanique-pharmacognosie-phytothérapie-homéopathie. Edition TEC et DOC.

[11] Loizzo, M. R., Tundis, R., Conforti, F., Saab, A. M., Statti, G. A. and Menichini, F. (2007). Comparative chemical composition, antioxidant and hypoglycaemic activities of *Juniperus oxycedrus* ssp. *oxycedrus* L. berry and wood oils from Lebanon. *Food Chem.* 105: 572-578.

[12] Flück, H., (1955) the influence of climate on the content of active principles in medicinal plants ", *SDSJ. Pharm. Lond.*, 7, 361-38.

Chapitre III :
Résultats et
Discusstion

III. Introduction :

Dans ce chapitre on va présenter le dispositif expérimental et les conditions opératoires utilisées pour étudier l'efficacité d'inhibiteur de corrosion dans un milieu acide H_3PO_4 2mol/l.

III.1. Matériel et produits chimiques utilisés dans cette étude :**III.1.1. L'acier utilisé :**

L'acier utilisé dans ce travail est un acier de type API 5L-X52.

III.1.2. Composition chimique de l'acier :

La composition chimique d'acier X52 est présentée dans le tableau (III.1).

Tableau (III.1) : Les produits chimiques utilisés.

Elément	C	Mn	Cu	Al	S	Si	P	Nb	Ti	Mo	V
Wt (%)	0.01	0.06	0.01	0.01	0.007	0.23	0.07	0.04	0.19	0.17	0.16

III.1.3. Le produit chimique utilisé :

Nous avons utilisé dans notre étude l'acide Phosphorique H_3PO_4 de 2mol/l, sa propriété physico-chimique est illustrée dans le tableau (III.2) :





Tableau (III.2) : Les propriétés physico-chimiques de l'acide Phosphorique H_3PO_4 de 2mol/l :

Forme brute :	H_3PO_4
Masse molaire :	98 g/mol
Pureté :	85%
Densité :	1.69g/cm³

III.1.4. Matériels utilisés :

Les matériels utilisés dans notre étude ont été présentés dans le tableau (III.3).

Tableau (III.3) : Tableau du matériel utilisé :

nom	photo
Des béchers	
Eprouvette.	
Entonnoir, papier filtre (filtration sous vide)	
Pied à coulisse	

<p>Appareil étuve</p>	
<p>Agitateur thermostat</p>	
<p>Appareil de polissage</p>	
<p>Spatule</p>	
<p>Balance analytique</p>	

III.2. Les étapes expérimentales de travail :

III.2.1. Préparation des surfaces :

Puisque la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion. La préparation des surfaces d'échantillon a été effectuée en utilisant le matériel suivant :

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier. Ce dernier a été obtenu sous forme de plaquettes de différentes dimensions.



Figure (III.1) : la forme et les dimensions de plaquettes.

III.2.1.1. Polissage :

Le polissage mécanique de l'acier X52 est réalisé avec du papier abrasif sur une polisseuse rotative à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométrie : (120, 240, 400, 600, 800, 1000 et 1200/4000), C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante (l'aspect d'un miroir) en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés.



Figure (III.2) : Photo d'une polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

III.2.1.2. Nettoyages des échantillons :

On rince les échantillons à l'eau distillée, et on sèche à l'aide d'un séchoir électrique enfin on couvre bien avec du papier transparent. Les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'eau ensuite séché et conservé dans un endroit à l'abri de l'humidité pour éviter l'apparition de corrosion.

III.3. Milieu corrosif :

La solution corrosive est une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 2 mol/l obtenue par dilution avec l'eau distillée de l'acide commercial concentré à 89%.

Pour favoriser la corrosion d'acier dans un milieu d'acide phosphorique (H_3PO_4) de 2 mol/l comme un milieu corrosif. Ce milieu est préparé comme suit :

✚ Calcul la concentration de la solution mère :

$$C_1 = 10 \text{ Pd / M}$$

$$C_1 = 10 * 85 * 1.685 / 98$$

$$C_1 = 14.61 \text{ mol/L}$$

On utilise la loi de dilution pour préparer une solution de 2 mol/l:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$V_1 = C_2 V_2 / C_1$$

$$V_1 = 2 \times 500 \times 10^{-3} / 14.61$$

$$V_1 = 68 \text{ ml}$$

III.4. Matériel végétale :

Le matériel végétal est constitué par les feuilles de genévrier cade (*Juniperus oxycedrus*), les feuilles ont été collectées durant le mois de janvier à Djebel de kenchela. Le séchage a été effectué dans un endroit bien aéré et à l'abri de la lumière solaire pendant 3 semaines : ensuite elles ont été broyées finement à l'aide d'un moulin à café. La poudre obtenue a été ensuite stockée (Figure III.4).



Figure (III.4): Feuillies de genévrier cade séchées et broyées.

III.4.2. Extraction avec de l'eau froide (extraction solide/liquide) :

Différentes méthodes sont mises en œuvre pour l'extraction des essentielles végétales. La méthode d'extraction utilisée dans notre travail est :

La macération est une opération qui consiste à laisser tremper une certaine quantité de plantes sèches ou fraîches dans un solvant de l'eau température ambiante pendant 72 heures (**Figure III.5**). Cette méthode est utilisée dans le cas des produits sensibles à la chaleur. Dans ce cas, les feuilles coupées en petits morceaux et les racines sont trempés toute la nuit dans de l'eau froide .

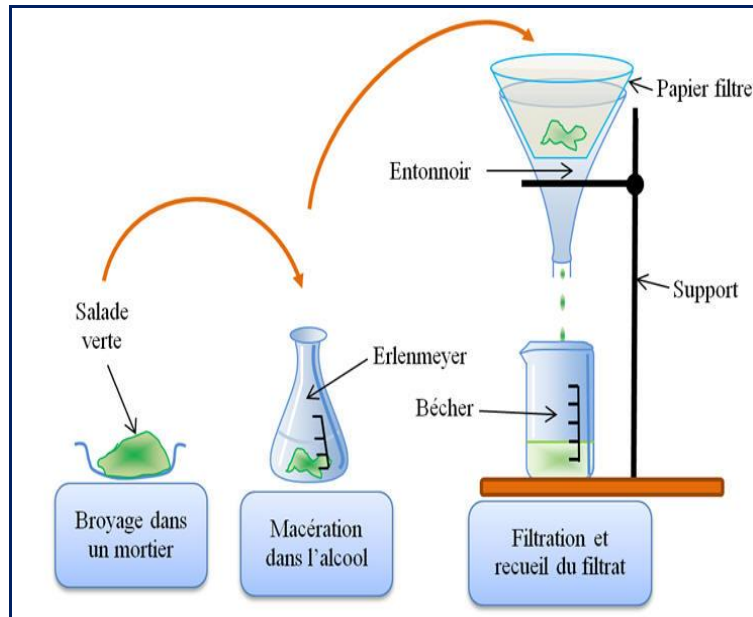


Figure (III.5) : Dispositif de macération.

Le protocole de préparation de l'inhibiteur est comme suivant :

- ✚ Peser 15 gramme de la matière végétale (Figure III.6).



Figure (III.6) : Pesée la poudre.

- ✚ Ajouté 15g de poudre de chaque plante mélangé avec 500ml d'eau distillée sur 68ml d'acide phosphorique 85% dans un bécher équipé d'un barreau magnétique est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique, Laisser macérer pendant 24 h (Figure III.7).

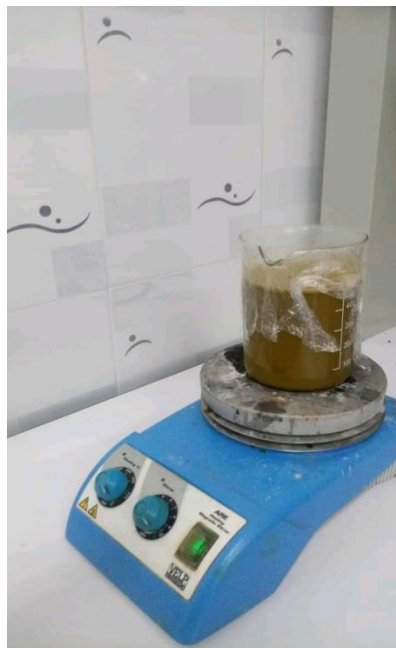


Figure (III.7) : Agitation.

III.4.1.3. Filtration :

La filtration est une méthode mécanique utilisée pour séparer un solide / liquide en faisant passer le mélange par une membrane ou un chiffon fin, à l'aide d'un entonnoir.



Figure(III.8): Filtration.

III.4.1.4. Evaporation :

Après la filtration, Le filtrat obtenu est soumis à une évaporation dans un évaporateur rotatif pour éliminer l'eau à température 100°C (FigureIII.9), ensuite séché dans l'étuve à

155°C (Figure III.10). On obtient sur l'extrait secs qui serait utilisés ultérieurement (Figure III.11). .



Figure (III.9) : Dispositif d'évaporateur rotatif (ou rotavap).



Figure (III.10) : l'étuve.

III.4.2. Préparation d'inhibiteur utilisé :

L'inhibiteur utilisé dans ce travail :

✚ Extrait de genévrier cade.

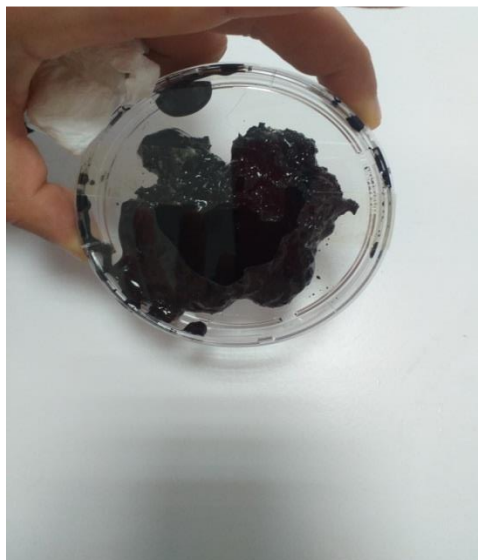


Figure (III.11) : Extrait de genévrier cade.



Figure (III.12) : L'inhibiteur obtenu.

III.5. : Préparation des d'efférents concentration d'inhibiteur :

les solution utilisées sont des solution d'acide phosphorique (H_3PO_4 de 2mol/l) avec ou sans inhibiteurs étudiés. Les solutions d'acide ont été préparées à partir de solution d'acide concentré à 89% avec de l'eau distillée.

III.5.1. : solution (89% H_3PO_4 2mol/l)+ H_2O :

On prend 6.8ml H_3PO_4 2mol/l +98.4ml d'eau distillé.

III.5.2. : solution (89% H_3PO_4 2mol/l)+inhibiteur :

6.8ml H_3PO_4 2mol/l dans 98.4ml d'eau distillé + différentes concentration de l'inhibiteur.

Concentrations d'inhibiteur (ppm)	H_3PO_4 (ml)	H_2O (ml)
0	6.8	100
10	6.8	100
15	6.8	100
25	6.8	100
30	6.8	100

Tableau (III.4) : compositions de milieu corrosif (H_3PO_4 2mol/l) + inhibiteur).

III.6. Méthode d'évaluation de la corrosion :**III.6.1 Méthode de la masse perdue :**

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif au cours d'un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

III.6.2. Dispositifs de matériaux de la méthode de la masse perdue:

- ✚ Des béchers.
- ✚ Une balance de précision
- ✚ Échantillons en acier X42 ;
- ✚ Solution.
- ✚ Brosse à dent souple.

III.6.3. Protocole de la masse perdue :

Les tests de corrosion sans et avec l'inhibiteur ont été effectués selon la méthode gravimétrique par immersion :

- ✚ Après le polissage des échantillons, ses surfaces doivent être nettoyées avec l'eau distillée.

- ✚ Pèse avant d'immerger dans le milieu, suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse.
- ✚ Plonge échantillons en milieu ($H_3PO_4 + H_2O$) dans un verre ligné suspension en Nylon pour le temps immersion 24 heures.
- ✚ Après d'immersion l'échantillon est retirée t ainsi lavé avec de l'eau, les produits de corrosion sont éliminés. De la surface métallique en utilisant une brosse à dents souple .Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon est repesé à l'aide d'une balance analytique.
- ✚ Les vitesses de corrosion des échantillons de l'acier (V_{corr}) sont exprimées (en $g/cm^2.j$), ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse.



Figure (13) : Echantillon d'acier dans une solution acide H_3PO_4 sans inhibiteur.



Figure (14) : échantillon après d'émergence Dans une solution.



Figure (15) : Echantillon d'acier dans une solution acide H_3PO_4 avec inhibiteur.

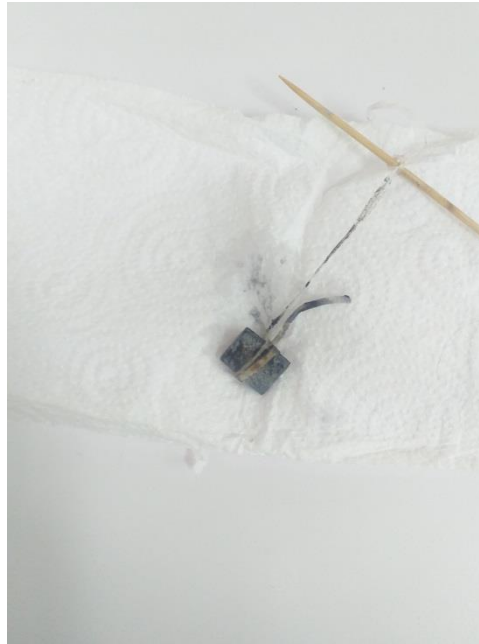


Figure (16) : échantillon après d'émergence Dans une solution.

III.7. Méthodes d'analyses :

Parmi les méthodes d'analyses, on distingue :

a – Examen visuel et microscopique.

III.7.1. Microscope optique (MO) :

L'examen de la morphologie des surfaces du matériau, a été réalisé à l'aide d'un Microscope optique (MO).



Figure (II.17) : Microscope optique.

Les zones d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Les images sont acquises numériquement.

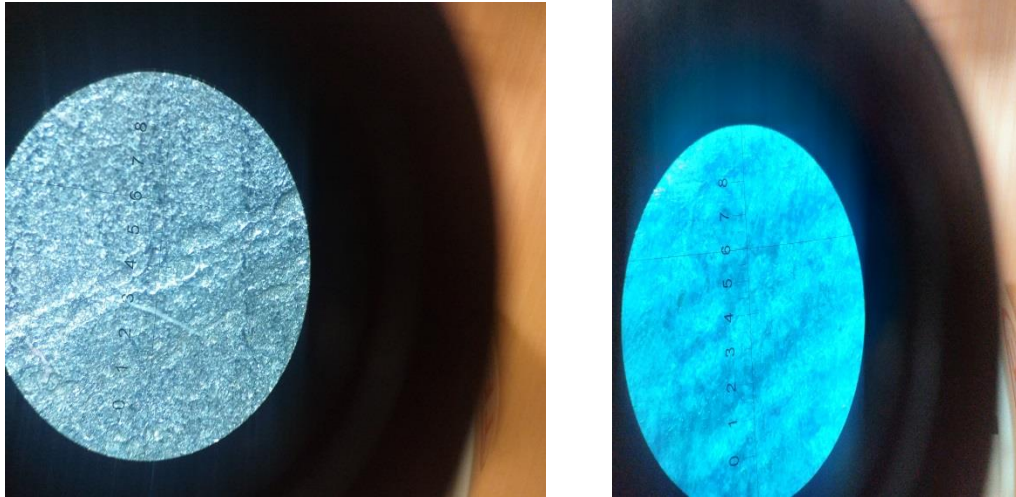


Figure (III.18) : Morphologie de la surface de l'acier dans les milieux corrosifs en absence en présence d'inhibiteur (génévrier cade).

Résultats et Discussion :

Cette partie vise à étudier les différents facteurs qui influent sur la corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur tel que, la température et le temps d'immersion sur le taux de la corrosion de l'acier. Utilisation de la technique de la masse perdue et interprétation des résultats.

III.8. Etude gravimétrique :

On immerge les échantillons préparés de l'acier, dans H_3PO_4 en absence et en présence de l'inhibiteur de génévrier cade pour l'inhibiteur avec les concentrations: 0 ppm, 10 ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm, 30ppm, après plusieurs durées d'immersion à la température ambiante.

III.8.1. Mesure de la vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion est déterminée par la formule suivante :

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

Avec :

V_{corr} : La variation de la corrosion en ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{j}$).

Δm : Différence de masse en (g); $\Delta m = m_i - m_f$

m_i (g) : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

m_f (g) : la masse de l'échantillon après l'immersion.

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en jours.

III.9.2. Mesure l'efficacité inhibitrice de corrosion :

L'efficacité (E%) de composé étudié est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}(\text{inh})}}{V_{\text{corr}}} \cdot 100 \dots \dots \dots (\text{III.2})$$

Tel que :

V_{corr} : la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

$V_{\text{corr}(\text{inh})}$: la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

III.8.3. Le taux de recouvrement :

La valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ) dans le domaine la température étudiée est définie par la relation suivante [1] :

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \dots \dots \dots (\text{III.3})$$

Avec :

E (%) : l'efficacité inhibitrice.

III.9. Etude sans inhibiteur :

III.9.1. La vitesse de corrosion d'acier X52 dans un milieu H_3PO_4 :

III.9.1.1. Influence du temps d'immersion :

Le temps d'immersions de l'acier dans le milieu corrosif est un facteur très important et a une incidence directe sur la vitesse de corrosion. Nous avons testé la corrosion de l'acier avec

différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1j,2j,3j, 5j, 7j, 10j, 13j et 15j dans H_3PO_4 2mol/l.

Le taux de corrosion exprimé en ($g/cm^2.j$) en fonction des temps d'immersion, sont donnés dans les tableaux suivants :

Tableau (III.5) : Taux de corrosion de l'acier dans un milieu H_3PO_4 (2mol/l) en fonction de temps sans inhibiteur.

Temp(j)	S (cm^2)	$\Delta m(g.cm^{-2})$	V ($g/cm^2 .j$)
1	3.38	0.1168	0.03456
2	3.38	0.2892	0.04536
3	3.38	0.5369	0.0550
5	3.38	0.1369	0.0635
7	3.38	0.3363	0.0834
10	3.38	0.6198	0.1345
13	3.38	0.12	0.1934
15	3.38	0.293	0.245

Représentations graphiques :

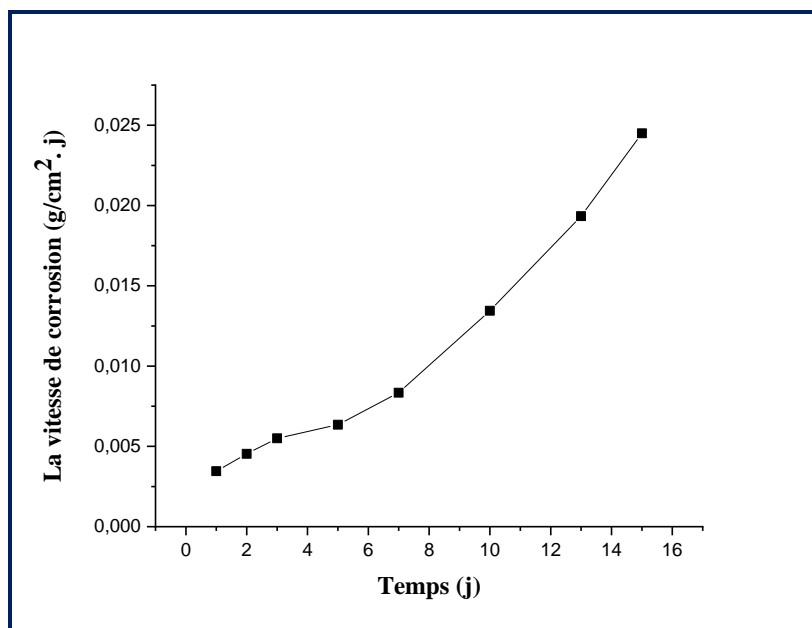


Figure (III.19) : La vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu 2 mol/l de H_3PO_4 sans inhibiteur de corrosion.

Interprétation :

D'après les résultats obtenus dans le tableau (III.6) et la figure (III.19) présentant la variation de la vitesse de corrosion dans l'acier dans 2mol/l de H_3PO_4 on observe que la vitesse de corrosion la plus minimale est pour 1jour d'immersion où elle est d'une moyenne de $0.03456g/cm^2.j$, au fil du temps augmentant progressivement augmente avec le temps et atteint une valeur maximale $0.245g/cm^2.j$ à cause de l'attaque agressive entre l'acide H_3PO_4 et la surface du l'acier cela est dû au fait que la surface du métal est active dans le milieu agressif ,ce qui provoque des dommages de surface pour le métal,

III.9.1.2. Effet de la température :

En général, la température est un effet important sur le phénomène de corrosion. Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau (III.6) qui montre La vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 sans inhibiteur de corrosion.

Tableau (III.6) : La vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 sans inhibiteur de corrosion.

T(°C)	S (cm ²)	Δm (g.cm ⁻² .j ⁻²)	V (g.cm ⁻² .j)
25	6.306	1.289	8.128
30	6.306	2.293	14.458
35	6.306	3.208	20.235
40	6.306	4.147	26.154
45	6.306	4.830	30.458
50	6.306	5.146	32.45

Présentation
résultats :

graphique de ces

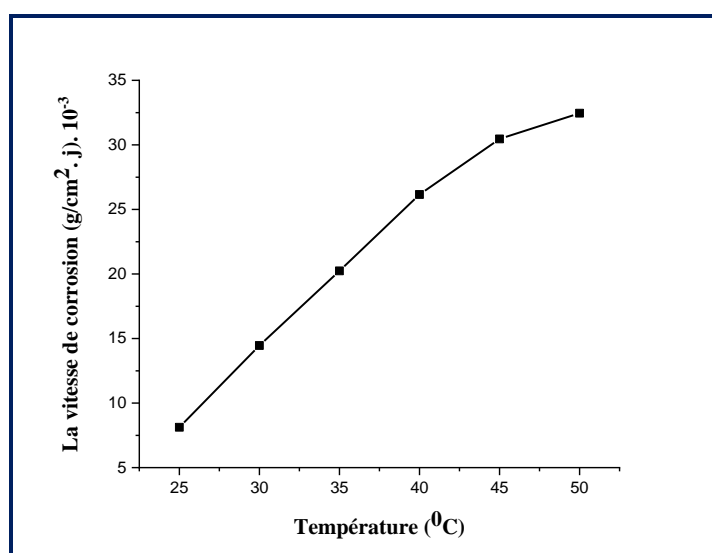


Figure (III.20) : La vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H₃PO₄ avec inhibiteur de corrosion.

Interprétation :

L'analyse des résultats dans le tableau (III.6) et la figure (III.20), montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu 2mol/l de H₃PO₄, augmente avec l'augmentation de la température, car la température accélère la cinétique des réactions.

III.10. Etude avec inhibiteurs :

III.10.1. L'effet d'extrait d'une plante sur la corrosion au milieu H₃PO₄ :

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de l'extrait d'une plante sur la corrosion du métal, pour cela on a testé les quatre concentrations suivantes : 0 ppm, 10 ppm, 15ppm, 20ppm, 25ppm, 30ppm.

Tableau (III.7) : La vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'extrait dans un milieu 2 mol/l de H₃PO₄:

Concentration (ppm)	S(cm ⁻²)	Δm(g.cm ⁻²)	V(g/cm ² .j)	θ	E%
0	5.102	1.249	0.245	0	0
10	5.102	0.857	0.168	0.3143	31.43
15	5.102	0.786	0.154	0.3714	37.14
20	5.102	0.812	0.159	0.3510	35.10
25	5.102	0.959	0.188	0.2327	23.27
30	5.102	0.999	0.196	0.20	20

Représentation graphique de ces résultats :

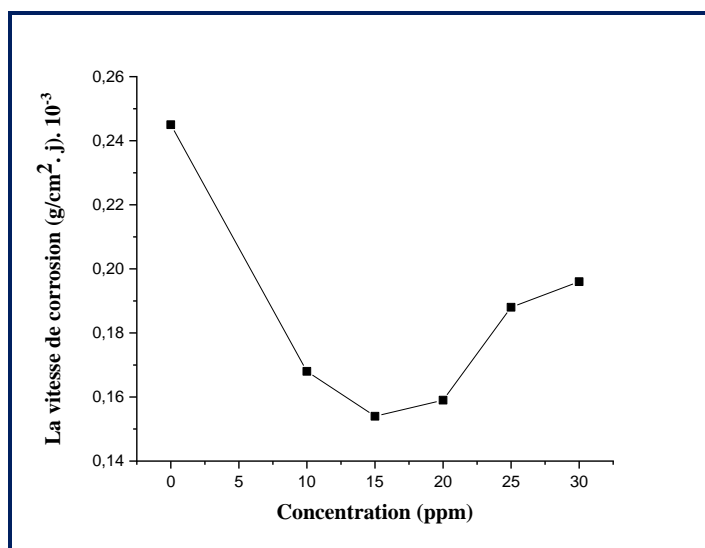


Figure (III.21) : La vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'extrait dans un milieu 2mol/l de H₃PO₄.

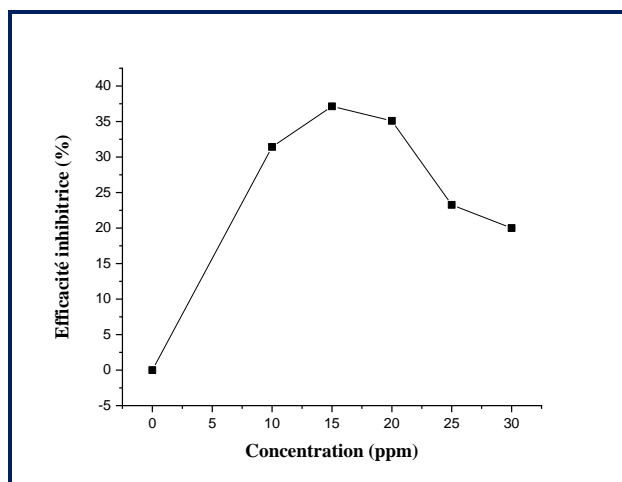


Figure (III.22) : l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration d'extrait dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 .

Interprétation :

L'analyse des résultats du tableau (III.7) montre clairement que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (génévrier de cade) conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice. Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une concentration de 15 ppm soit 37.14%. La concentration de 15% est considérée comme une concentration optimale et sera prise comme valeur de référence. L'addition de l'inhibiteur (génévrier cade) au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion de l'acier. Cette diminution est due à l'adsorption des composés présents dans la composition de génévrier cade à la surface métallique. Ces résultats montrent que l'extrait obtenu offre une meilleure protection en terme quantité/pouvoir protecteur.

L'analyse des résultats dans le tableau (III.7) et la figure (III.22) on observe l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier dans un milieu **2mol/l** de **H_3PO_4** avec inhibiteur de corrosion. Nous remarquons, que pour la vitesse de corrosion, et atteint une valeur maximale de 37.14% ce qui est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules de l'inhibiteur adsorbées. Ce résultat est dû à l'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur les sites les plus actifs, formant ainsi une couche protectrice Ceci, toujours pour la valeur de concentration optimale (15mol/l).

Nous pouvons donc conclure que la concentration optimale, résulte de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une

couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui en accord avec la littérature qui en accord avec la littérature.

III.10.2. Effet de la température :

L'analyse des résultats dans le tableau (III.8) et la figure (III.23) montre clairement qu'en présence d'inhibiteur (génévrier cade), la vitesse de corrosion augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale 25.923 ($\text{g.cm}^{-2}.\text{j}$) à 50°C, avec augmente la température ce qui confirme que l'adsorption de l'inhibiteur se fait par chimisorption.

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau (III.8) et la figure (III.24), permet d'observer une diminution de l'efficacité inhibitrice la vitesse de corrosion augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale 25.923 ($\text{g.cm}^{-2}.\text{j}$) en fonction de l'élévation de température à 50°C. Cette augmentation indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal. Diminution de l'efficacité inhibitrice aux hautes températures peut être due à l'énergie d'activation élevée utilisable pour l'adsorption, et à la vitesse de diffusion élevée de la molécule de l'inhibiteur.

Une autre étude considère qu'avec l'augmentation de la température, certains changements chimiques apparaissent dans la molécule de l'inhibiteur en provoquant une augmentation dans les densités électroniques au niveau des centres d'adsorption de la molécule et par conséquent, une amélioration dans l'efficacité de l'inhibiteur.

D'après le tableau(III.8)on montre clairement que l'efficacité d'inhibiteur, cette augmentation est plus marquée dans la solution d'acide H_3PO_4 2mol/l, on note également que l'efficacité d'inhibition E% atteint un maximum de 57.77% à 50°C .à partir de ces résultats on conclut que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption l'inhibiteur sur la surface métallique, en effet la diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température indique qu'il y a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de notre métal.

Tableau (III.8): La vitesse de corrosion en fonction de la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H_3PO_4 avec inhibiteur de corrosion.

T (°C)	S (cm^{-2})	Δm ($\text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-2}$)	V ($\text{g.cm}^{-2}.\text{j}$)	$\theta\%$
25	4.562	0.208	0.948	89.21
30	4.562	0.897	4.094	75.79

35	4.562	1.747	7.971	68.11
40	4.562	2.976	13.578	61.00
45	4.562	4.281	19.531	58.88
50	4.562	5.683	25.925	57.77

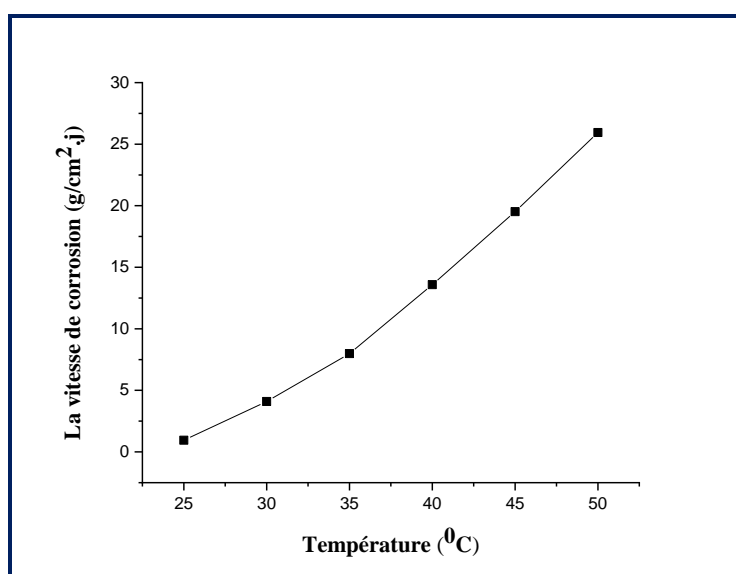


Figure (III.23) : La vitesse de corrosion en fonction la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H₃PO₄ avec inhibiteur de corrosion.

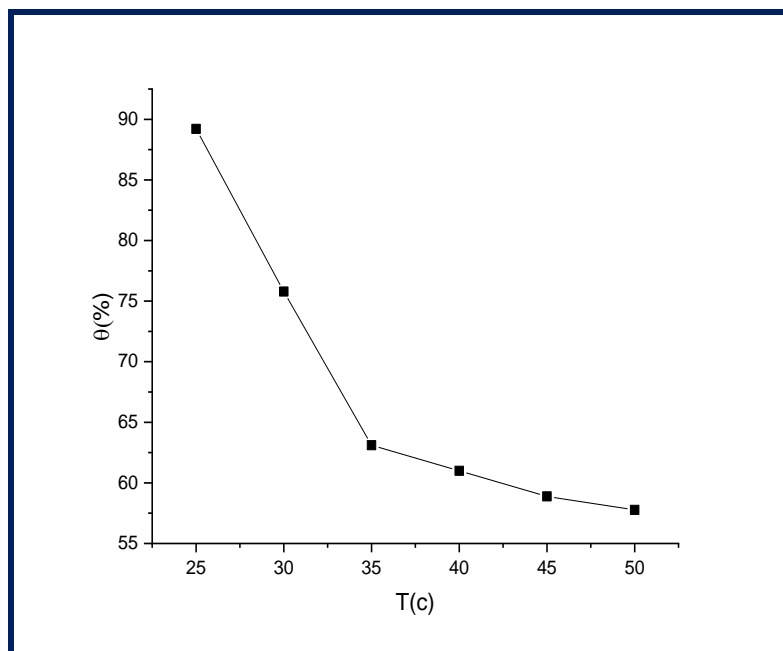


Figure (III.24) : l'efficacité en fonction la température de l'acier dans un milieu 2mol/l de H₃PO₄ avec inhibiteur de corrosion.

III.11. Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion de l'acier par génévrier cade est le résultat de l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température ambiante.

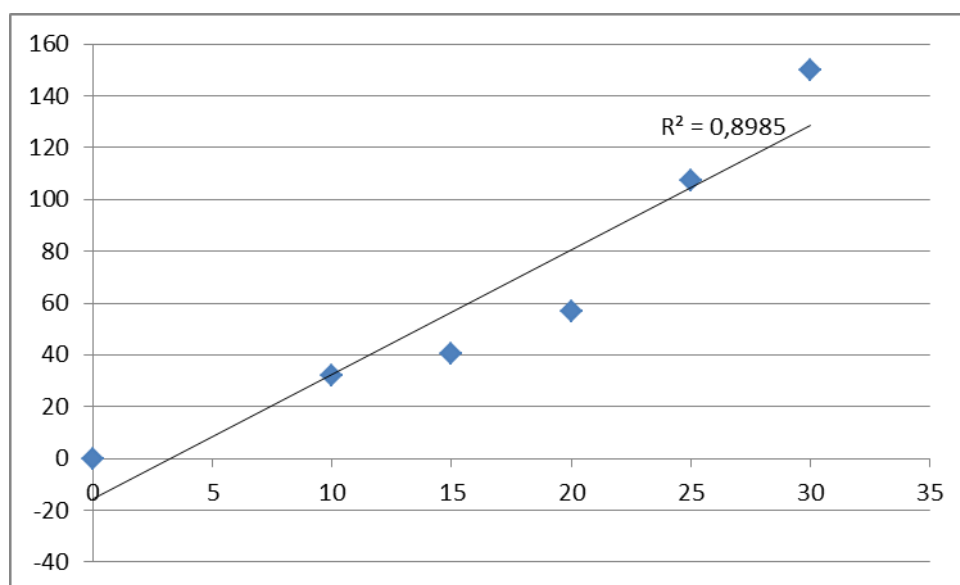
Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin, Frumkin, à différentes températures : Les résultats obtenus pour les vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé pour la corrosion de l'acier sont regroupés dans le tableau (III.9) .

Concentration (ppm)	θ	C _{inh} /θ	lnC _{inh}	Ln C _{inh} (1-θ/θ)

	0	0	0	0	0
R^2					
Inhibiteur	0.3143	31.8167	2.3026		5.0235
Inhibiteur (genévrier cade)	0.3714	40.3877	2.7081		4.5835
	0.3510	56.9801	2.9957		5.5391
25	0.2327	107.4345	3.2189		10.6139
30	0.20	150	3.4012		13.6048

Tableau (9) : les valeurs de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes.



Cinh (ppm)

Figure (III.25) : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur (génévrier de cade) dans H₃PO₄ de 2mol/l à différentes concentrations.

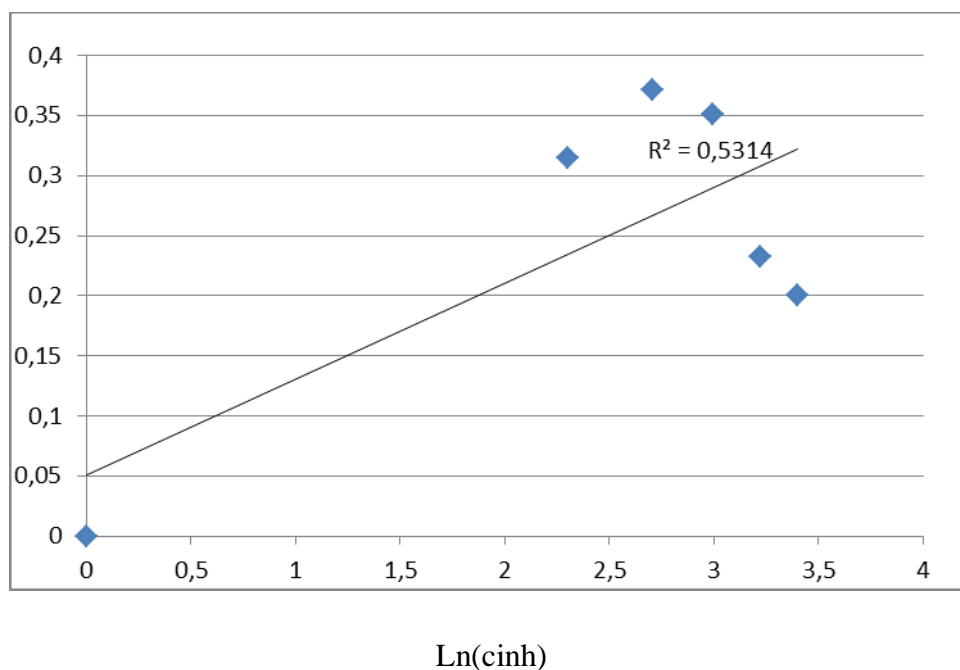


Figure (III.26) : Isothermes d'adsorption de Temkin de l'inhibiteur (génévrier de cade) dans H₃PO₄ de 2mol/l à différentes concentrations.

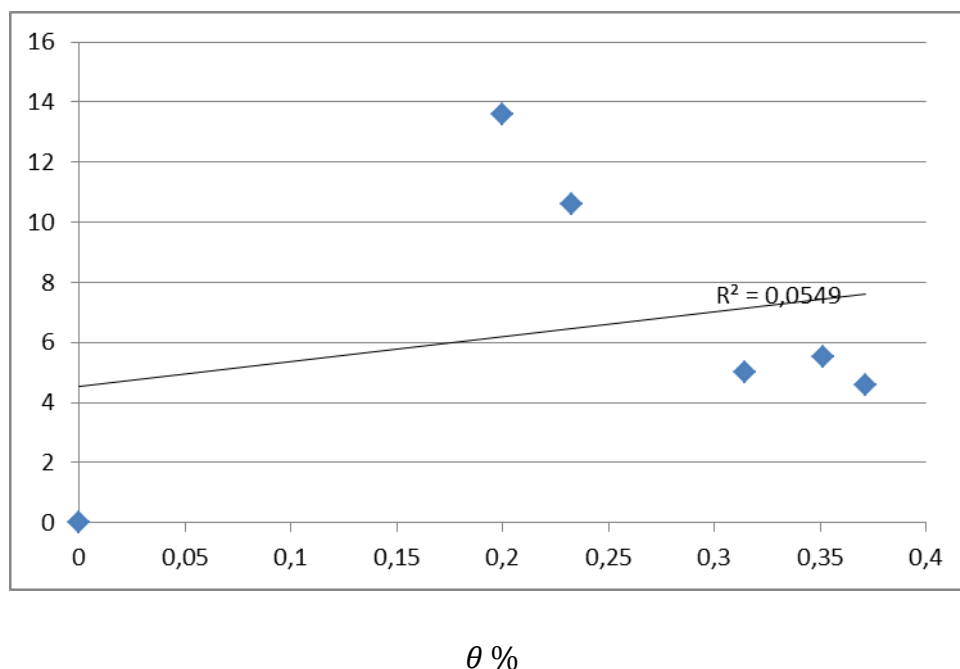


Figure (III.27) : Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'inhibiteur (génévrier de cade) dans H₃PO₄ de 2mol/l à différentes concentrations.

Interprétation :

D'après les résultats de la figure (III.26) représente l'isotherme de Temkin qui est une courbe non linéaire avec des coefficients de corrélation 0.5314 pour l'inhibiteur génévrier cade tableau (III.9) c.-à-d. l'inhibiteur forme une couche protectrice du métal avec des réactions chimiques avec la solution.

D'après les résultats de la figure (III.27) représente l'isotherme de Frumkin avec des coefficients de corrélation 0.0549 pour l'inhibiteur (génévrier cade) tableau (III.9) c.-à-d. l'inhibiteur isoler le métal.

D'après les résultats de la figure (III.25) représente l'isotherme de Langmuir qui est une courbe linéaire avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.8985 pour l'inhibiteur (génévrier cade) (tableau (III.9)).

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier X52 par l'extrait de genévrier cade étant qu'un inhibiteur vert, dans un milieu agressif d'acide phosphorique de 2mol par la méthode gravimétrique.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de trois axes principaux : Le premier est la préparation de l'inhibiteur à partir d'une plante en utilisant une technique simple non coûteuse qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations.

Le second est consacré pour : l'étude gravimétrique ; l'examen de l'effet de l'inhibiteur et la température sur la vitesse de corrosion. L'étude par gravimétrie a conduit aux résultats suivants :

- ✚ La vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) de 2mol augmente avec le temps et atteint une valeur maximale.
- ✚ L'augmentation de la concentration d'inhibiteur (conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice.
- ✚ Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une concentration de 15 ppm soit 37.14%.
- ✚ L'adsorption de notre inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.
- ✚ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'élévation de température indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal.

Finalement, ce travail a permis de mettre en valeur les propriétés inhibitrices, et les résultats trouvés sont prometteurs.

Résumé :

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de la plante genévrier cade en tant qu'inhibiteur vert sur la corrosion de l'acier X52 dans un milieu acide «2mol de H_3PO_4 » en utilisant la méthode de la masse perdue.

L'influence de la concentration, temps d'immersion et de la température ont été examinées. Le mode d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. L'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente avec sa concentration. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction entre l'extrait et la surface métallique.

Les résultats obtenus montrent que l'extrait de inhibe efficacement la corrosion de l'acier X52 et forme un film et constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration du milieu corrosif à la surface métallique.

Mots-clés : Corrosion, Inhibition, Inhibiteur vert, Extrait de la plante genévrier cade , Efficacité inhibitrice, Isotherme adsorption, Réactivité.

Abstract:

The present work is devoted to the study of the effect of fennel leaf extract of the plant *Juniperus oxycedrus* as a green corrosion inhibitor for X52 steel in acidic medium H_3PO_4 of 2 mol using la masse perdue.

The influence of concentration, immersion time and temperature were examined. The mode of adsorption of this inhibitor on the metal surface was demonstrated by assigning the appropriate isotherm and determining the corresponding thermodynamic parameters. The inhibitory efficiency of this inhibitor increases with its concentration .This behavior could be attributed to the strong interaction between the extract and the metal surface.

The results obtained showed that the fennel leaf extract effectively inhibits the corrosion of X52 steel and forms a film. It was found that provides a good barrier against the infiltration of the corrosive medium to the metal surface.

Key words: Corrosion, Inhibition, Green Inhibitor, Fennel Leaf Extract, Inhibitory Efficiency, Adsorption Isotherm, Reactivity.