



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ZIANE ACHOUR DE DJELFA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département des Sciences de la Matière

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme :

Master académique

Spécialité : **Chimie organique académique**

Par : **Wassila Osman**

Thème

**Inhibition de la corrosion des alliages de cuivre par des
substances organiques naturelles**

Devant le jury composé de :

Mr: Bensatal. A M.C.B

Mr: Bouaziz. O M.A.A

Mr Chieb.T M.C.B

président

Examineur

promoteur

Promotion 2014



SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION01

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I: ETUDE DE LA CORROSION

I.1. Définition02

I.2. Importance des études de corrosion02

I.3. Facteurs provoquant la corrosion.....04

 I.3.1. Facteur chimique04

 I.3.2. Facteur électrochimique04

 I.3.3. Facteur métallique05

 I.3.4. Facteur mécanique.....05

 I.3.5. Facteur biologique.....06

I.4. Différents formes de corrosion.....06

 I.4.1. Corrosion uniforme06

 I.4.2. Corrosion localisée.....06

I.5. Facteurs accélérateurs de corrosion.....09

 I.5.1. La résistivité.....09

 I.5.2. La dureté.....09

 I.5.3. La présence d'anions.....09

 a) Influence des ions chlorures.....10

 b) Influence des ions sulfates.....10

 I.5.4. Le PH du milieu.....10

 I.5.5. La température.....11

 I.5.6. Vitesse d'écoulement.....11

I.6. Principes de base12

I.7. Les milieux corrosifs.....14

I.8. La corrosion d'alliages de cuivre.....15

 I.8.1. Les caractéristiques de l'alliage de cuivre.....15

 I.8.2. Normalisation.....16

 I.8.3. Propriétés des alliages cuivre-nickel.....17

CHAPITRE II: MÉTHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

II.1. Protection par revêtements.....18

 II.1.1. Revêtements métalliques.....18

 II.1.2. Revêtements non métalliques.....18

 II.1.3. Les revêtements organiques.....19

II.1.3.1.Les revêtements en bitume.....	19
II.1.3.2.Les revêtements polymériques.....	19
II.1.3.3.Les peintures et vernis.....	19
II.2. La cémentation.....	19
II.3.Les bactéricides.....	19
II.4.La protection électrochimique.....	20
II.4.1.La protection cathodique par anode sacrificielle.....	20
II.4.2.La protection cathodique par courant imposé.....	20
II.4.3.La protection anodique.....	21
II.5.La protection par des inhibiteurs.....	21
II.5.1. Historique.....	21
II.5.2.Définition.....	21
II.5.3.Propriétés.....	21
II.5.4.Les classes d'inhibiteurs.....	22
II.5.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	22
a) Les inhibiteurs organiques.....	22
b) Les inhibiteurs inorganiques.....	22
II.5.4.2.Domain d'application.....	22
II.5.4.3.Réaction partielle.....	23
II.5.4.4.Isotherme d'adsorption (Isotherme de Langmuir).....	23
II.5.4.5.Mécanismes d'inhibition.....	23
a- Par adsorption.....	23
b- Par passivation.....	23
c- Par précipitation.....	24
d- Par l'élimination de l'agent corrosif.....	24
e- Protection de corrosion.....	24

CHAPITRE III: LE CAROUBIE

III.1 Taxonomie.....	25
III.2 le caroubier.....	25
III.2.1 description du caroubier.....	25
III.2.2 situation économique de la caroube.....	26
III .3.Répartition géographique.....	26
III .4.Composition chimique de la caroube.....	30
III .5.Intérêts et utilisations du caroubier.....	30
III .5.1.Arbre.....	30
III .5.2.Fruit.....	31
III .5.3.Les autres parties de l'arbre.....	31
III .6.Production du caroube.....	31
III .7.Préparation du matériel biologique végétal.....	33
III .8.Méthodes d'analyses utilisées.....	34
III .8.1.Les techniques d'extraction.....	34

III.8.2. Les techniques conventionnelles.....	34
III .8.3. Principe	34

CHAPITRE IV :

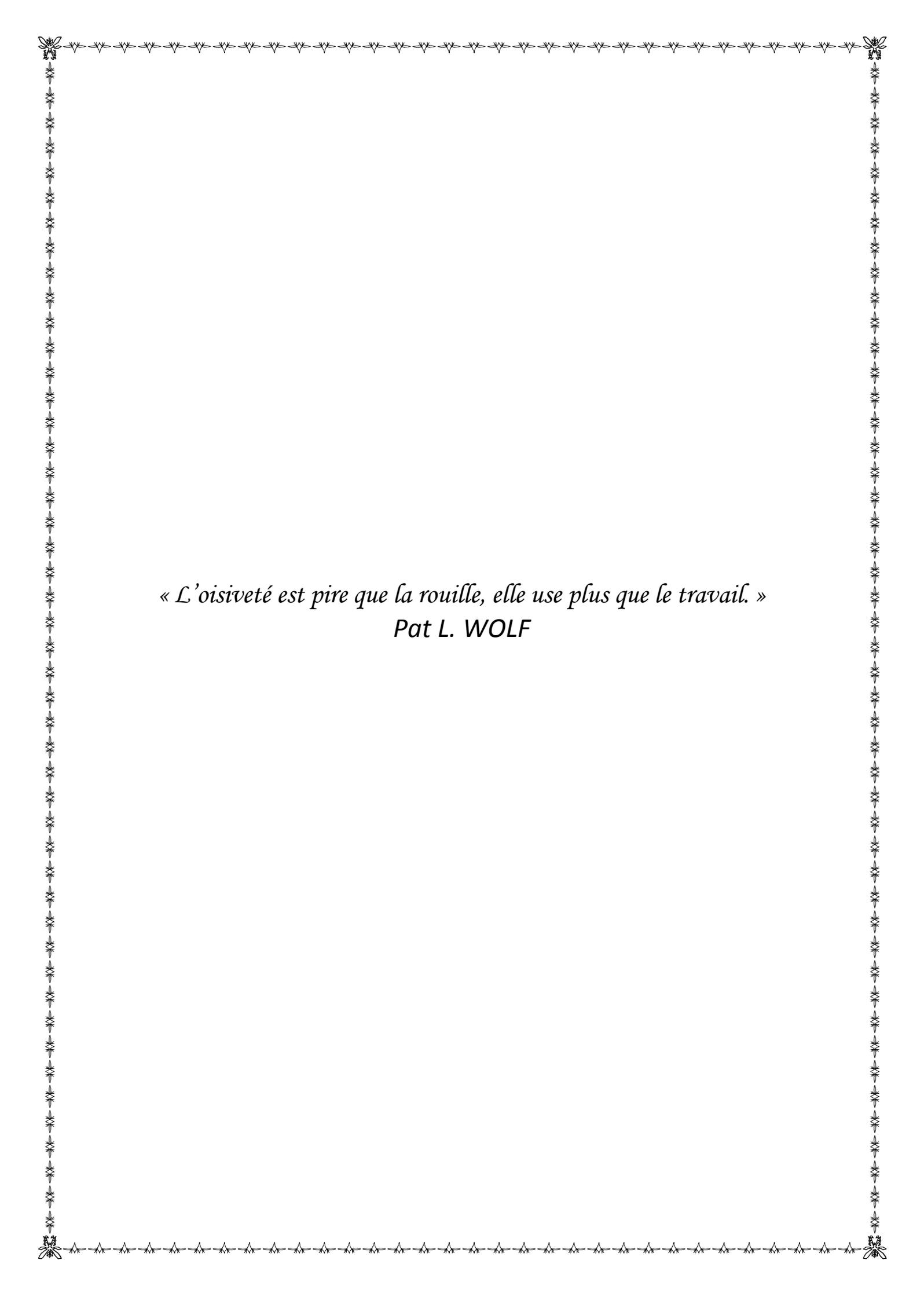
LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

IV.1.Description du matériau d'étude.....	35
IV.2.Description du milieu d'étude	35
IV.3.Conditions générales des essais.....	35
IV.4. Le protocole opératoire.....	36
IV.4.1. préparation de surface.....	36
IV.4.2. Cellule, montage et électrolyte.....	36
IV.4.2.1.Cellule électrochimique.....	36
IV.4.2.2.Montage expérimental pour les mesures électrochimiques.....	37
IV.4.3.préparation des solutions.....	38
IV.4.4.Les expériences concernant les études électrochimiques.....	39

CHAPITRE V :

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1.Etude électrochimique.....	40
V.1.1.tracé les courbes de polarisation $\log i=f(E)$	40
V.2.Représentation des résultats obtenus par des études électrochimiques.....	41
V.3.Représentation graphique.....	42
V.4. Interprétation Des Résultats.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	50
REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES.....	51



« L'oisiveté est pire que la rouille, elle use plus que le travail. »
Pat L. WOLF

LISTE DES ABREVIATIONS

C_I	Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.
d	densité du l'alliage.
E	potentiel.
E_{corr}	Potentiel de corrosion.
E_i	l'efficacité inhibitrice.
I	Intensité de courant.
I_{corr}	Densité de courant de corrosion.
i_{corr}^{inh}	Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.
I_a	courant anodique.
I_c	courant cathodique.
K	Constantes d'équilibre de l'adsorption.
Log	Logarithme décimal.
M	Métal.
M	masses molaires moyennes de l'alliage de cuivre.
M⁺ⁿ	Ion métallique.
mV	millivolt.
m	masse avec inhibiteur.
m₀	masse sans inhibiteur.
μA	microampère.
μm	micromètre.
n	nombre de valence.
n é	Nombres d'électrons échangés dans la réaction.
Ox	Oxydant.
ppm	Partie par million.
R	La constante du gaz parfait.
Red	Réducteur.

Abréviations

rea	réaction.
T	Température en °K.
t	le temps qui correspond à une année.
V	vitesse de corrosion.
XO₄⁻ⁿ	Oxo-anion.
θ	Taux de recouvrement.
Δm₀	la perte de masse sans utilisation de l'inhibiteur pour un temps donné.
Δm	la perte de masse avec l'utilisation de l'inhibiteur pour le même temps.

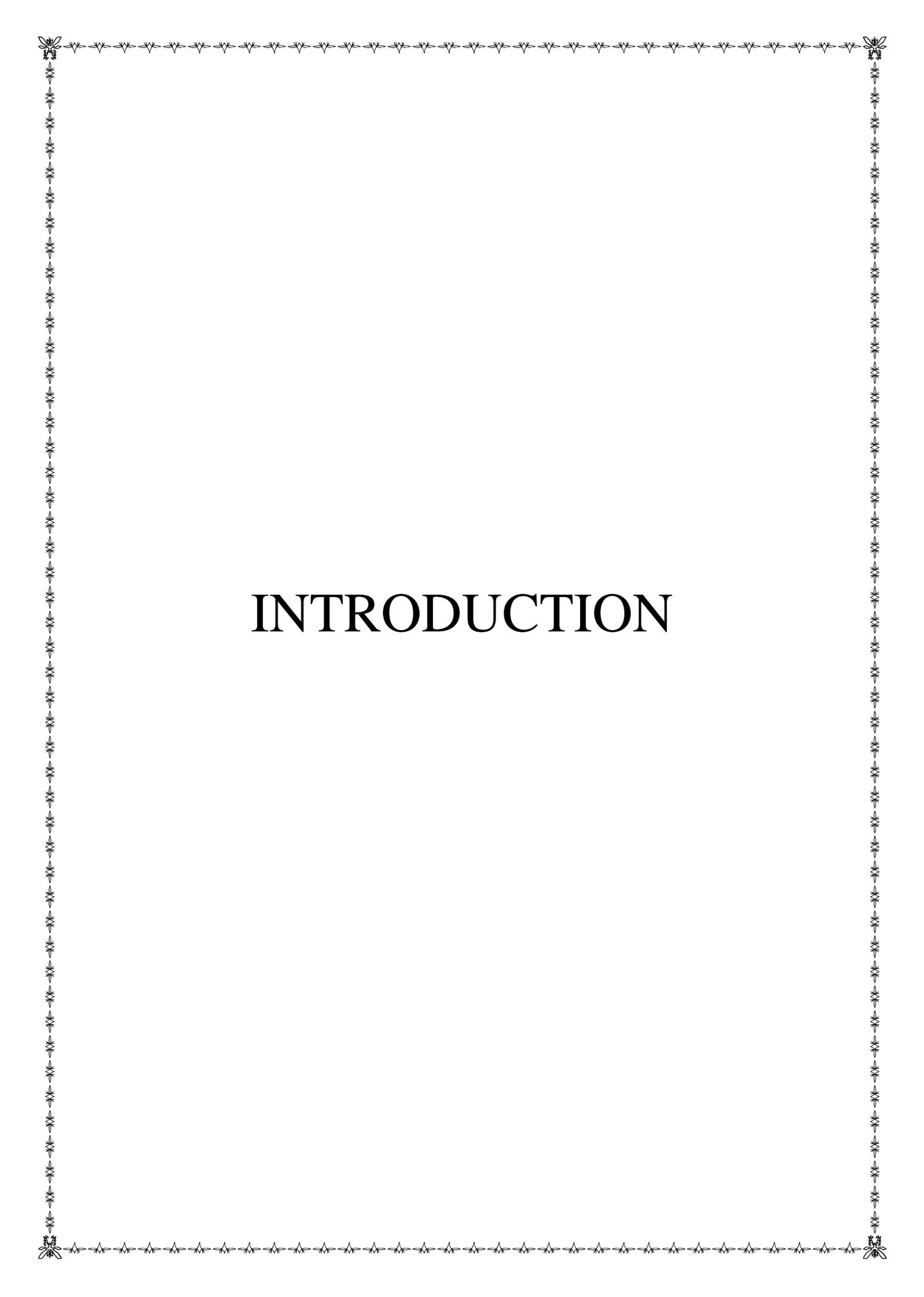
Liste des figures

Figure (I.1) Tendances moyennes de la corrosion	3
Figure (I.2) Évolution de la corrosion de l'acier au carbone	3
Figure (I.3) schéma de la réaction électrochimique.....	4
Figure (I.4) schéma de la corrosion uniforme.....	5
Figure (I.5) Corrosion par piqûres.....	6
Figure (I.6) corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.....	7
Figure (I.7) Corrosion galvanique	7
Figure (I.8) Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium.....	8
Figure(I.9) coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.....	8
Figure(I.10) Diagramme de Pourbaix.....	10
Figure(I.11) courbe intensité-potentiel ou courbe de polarisation.....	12
Figure (I.12) diagramme des phases cuivre-nickel	15
Figure (II.1) Mesure du potentiel de protection cathodique	20
Figure (II.2) Schéma de protection cathodique par courant impose.....	20
Figure (III.1) Feuillage, inflorescences et fructification du caroubier	25
Figure (III.2) Centres d'origine et distribution du caroubier dans le monde	27
Figure (III.3) Distribution du caroubier en Algérie	28
Figure (III.4) Distribution du caroubier à Tlemcen	29
Figure (III.5) L'arbre du caroubier	30
Figure (III.6) le fruit du caroubier.....	31
Figure (III.7) gousses , graines et pulpe de caroube	33
Figure (III.8) Filtration simple.....	34
Figure (IV.1) Schéma représentant le branchement de la cellule électrochimique.....	36
Figure (IV.2) Dispositif expérimental de la technique potentiostatique	37
Figure (IV.3) Schéma d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS).....	38
Figure (V.1) Méthode de l'extrapolation de TAFEL.....	40
Figure (V.2) Isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux région.....	42

Liste des figures

Figure (V.3) Courbe de polarisation (sans inhibiteur).....	43
Figure (V.4) Courbe de polarisation, à 10ppm d' inhibiteur.....	44
Figure (V.5) Courbe de polarisation, à 50ppm d' inhibiteur.....	44
Figure (V.6) Courbe de polarisation, à 100 ppm d' inhibiteur.....	45
Figure (V.7) Courbe de polarisation à 200ppm d' inhibiteur.....	45
Figure (V.8) Courbe de polarisation, à 500ppm d' inhibiteur.....	46
Figure (V.9) Courbe de polarisation, à 800ppm d' inhibiteur.....	46
Figure (V.10) Courbe de polarisation à 1000ppm d' inhibiteur.....	47
Figure (V.11) La superposition des Courbe de polarisation	48
Figure (V.12) Courbe de polarisation, avec 50ppm d' inhibiteur 2 ^{ème} région	48
Figure (V.13) Courbe de polarisation, avec 800 ppm d' inhibiteur 2 ^{ème} région.....	49
Figure (V.14) Courbe de polarisation, avec 1000 ppm d' inhibiteur 2 ^{ème} région.....	49

Numéro	Liste des tableaux	Page
(I.1)	la concentration de quelques sels en eau de mer (de salinité : 3.5%).	15
(I.2)	propriétés mécaniques des alliages cuivre-nickel, (90/10).	17
(I.3)	Comparaison des Spécifications standard pour OSNA®-10 (CuNi 90/10).	17
(III.1)	Production de caroubes dans le monde et pour le bassin méditerranéen de 2000 à 2008(source : FAOSTAT). Les nombres noirs constituent des données officielles, les nombres rouges des estimations FAO et les nombres bleus peuvent inclure des données officielles, semi-officielles ou estimées.	29
(III.2)	Superficie occupée par le caroubier (FAOSTAT 2010).	35
(III.3)	Production mondiale de caroube (FAOSTAT 2010).	35
(V.1)	les résultats obtenus par les études électrochimiques (région de Tlemcen).	42
(V.2)	les résultats obtenus par les études électrochimiques (région de Constantine).	42



INTRODUCTION

Introduction

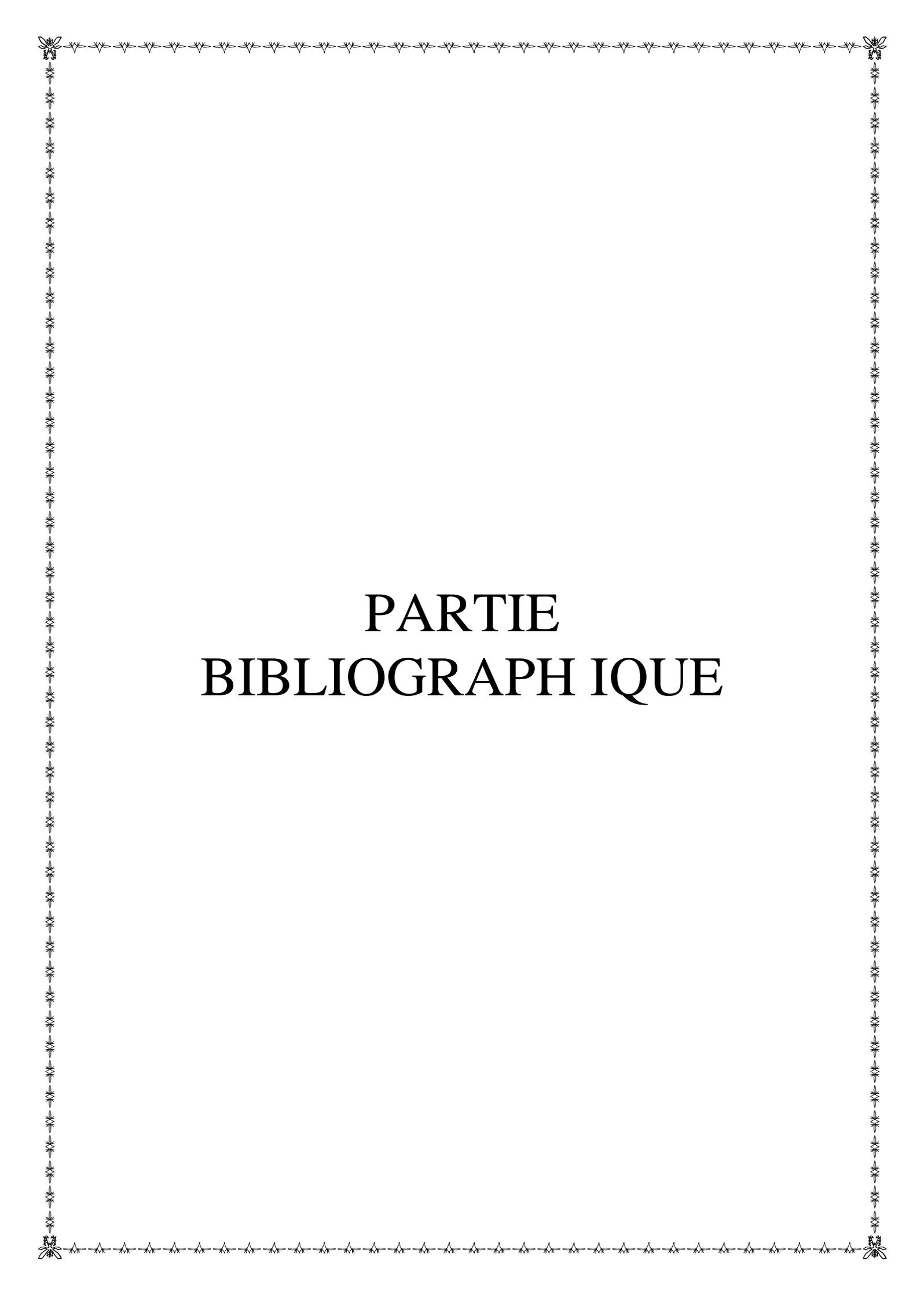
La corrosion, du latin "corrodere", signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L., Fabaceae Césalpinoïdae) est un produit naturel composé d'une multitude de substances chimiques ; organiques et minérales qui peuvent avoir un effet inhibiteur spécifique pour le cuivre et ses alliages. Notre travail consiste à faire des essais qui permettent de prouver l'efficacité de cette substance naturelle sur la corrosion d'alliages de cuivre dans une solution très agressive NaCl 3.5%.

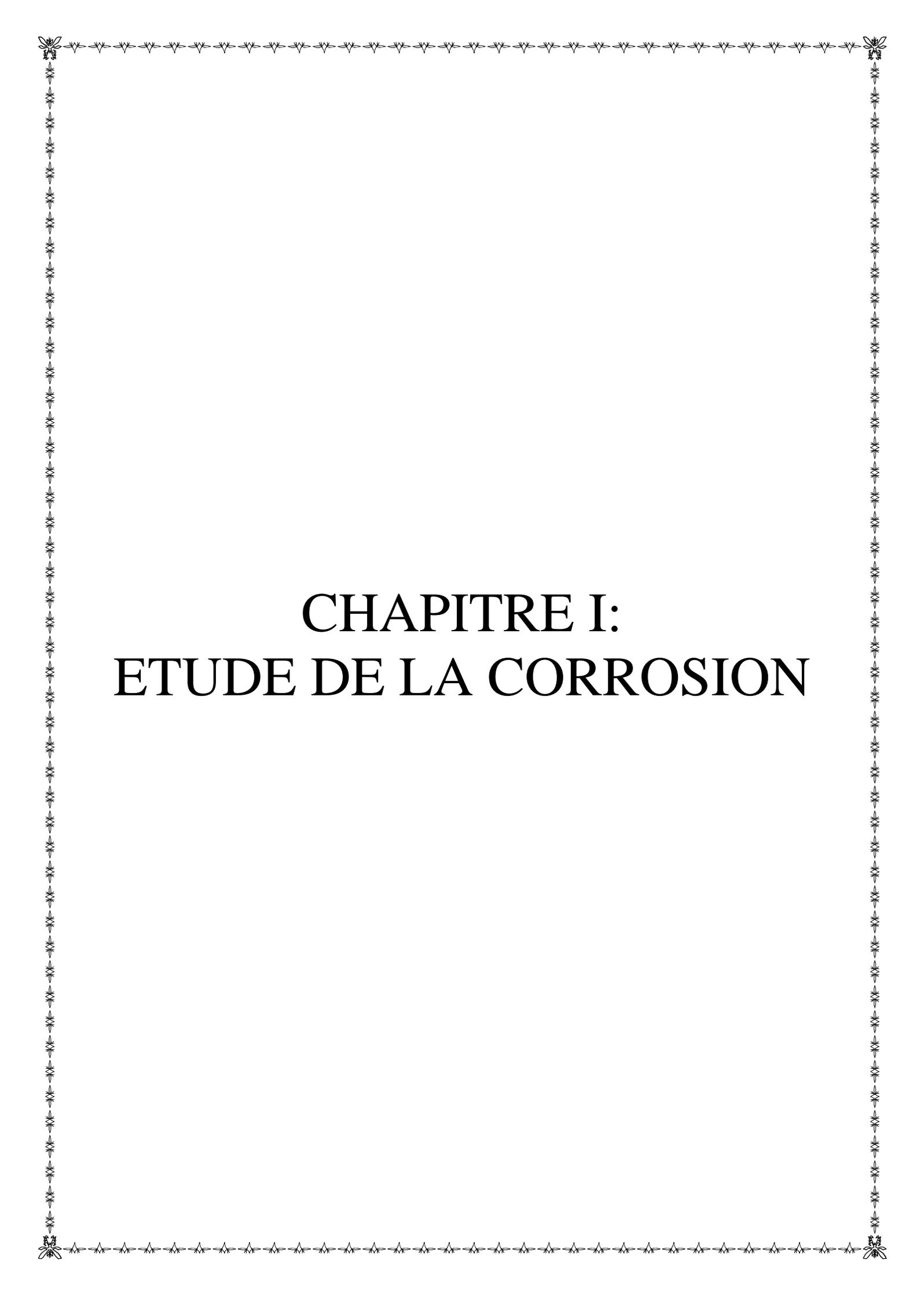
Dans notre recherche bibliographique nous avons essayé de présenter des généralités sur la corrosion, ses différents genres, les méthodes de protection contre la corrosion .ensuite on a donné une importance particulière à la caroube comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre et ses alliages à cause de sa richesse en substances organiques et minérales qui peuvent avoir des éventuelles effets inhibiteurs.

Dans la partie expérimentale nous présentons les techniques expérimentales utilisées : préparation des échantillons et le tracé des courbes de polarisation : $\text{Log } i = f(E)$ ou $E = f(\text{Log } i)$, suivi par les résultats obtenus et leur interprétations et discussions.

En fin nous terminons par une conclusion .



PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I: ETUDE DE LA CORROSION

Chapitre I: Etude De La Corrosion

I.1. Définition

Corrosion du latin corroder signifie ronger, attaque [1].

La corrosion est un processus électrochimique. C'est que la corrosion ne se produit généralement pas par réaction chimique directe d'un métal avec son environnement, mais plutôt par l'opération de couplage réactions de demi-pile électrochimique. Une réaction demi-pile est celle dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de la réaction correspondante. Si les électrons sont produits (côté droit de la réaction), alors la réaction demi-pile est une réaction d'oxydation. Si les électrons sont des réactifs (côté gauche de la réaction), alors la réaction demi-pile est une réaction de réduction [2].

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc.... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc.... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

I.2. Importance des études de corrosion

L'importance des études de corrosion est deux plis. La première est d'ordre économique, y compris la réduction des pertes matériels découlant de dépérissement ou une défaillance soudaine de la tuyauterie, les réservoirs, les composants métalliques de machines, bateaux, coques, marine, les structures ... etc. La deuxième est la conservation, appliquée principalement aux ressources métalliques, la production mondiale de ce qui est limité, et le gaspillage qui comprend les pertes correspondantes de ressources énergétiques et de l'eau accompagnant la production et la fabrication de structures métalliques.

Une étude bibliographique récente fait état de la perte du quart de la production mondiale de l'acier par la corrosion, dont plus de **50%** par corrosion électrochimique et **36%** par corrosion sous sollicitations mécaniques [3].

La figure suivante présente l'évolution de la corrosion au cours de la période **1987 à 2005**:

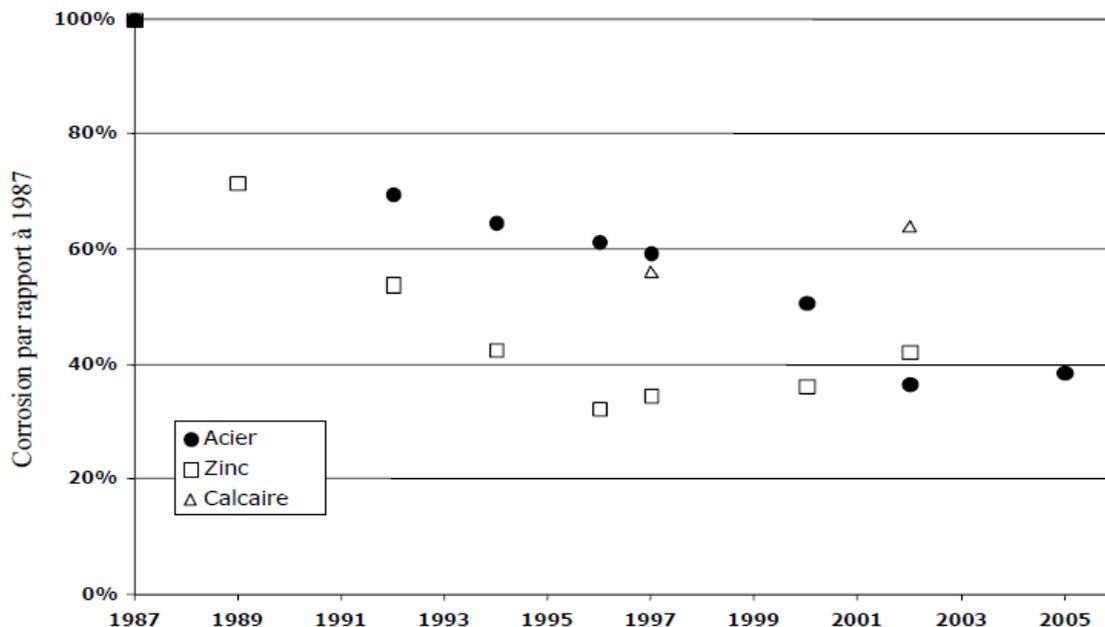


Fig. (I.1): Tendances moyennes de la corrosion par rapport à la première exposition 1987.

En comparant les deux expositions les plus récentes on observe que la tendance moyenne (c'est-à-dire la tendance calculée à partir des données moyennes annuelles recueillies sur les sites) pour l'acier au carbone est en légère hausse. Pour certains sites, parmi les quels ceux où la température moyenne annuelle prévue est relativement basse sont surreprésentés, la corrosion a fortement augmenté (fig. 2). Des données préliminaires donnent à penser que l'augmentation constatée pour les sites froids est encore plus prononcée pour le zinc, voire le calcaire. Lorsque les données sur l'environnement seront disponibles, il est prévu de procéder à une évaluation de la contribution relative de la pollution et du climat aux tendances les plus récentes.

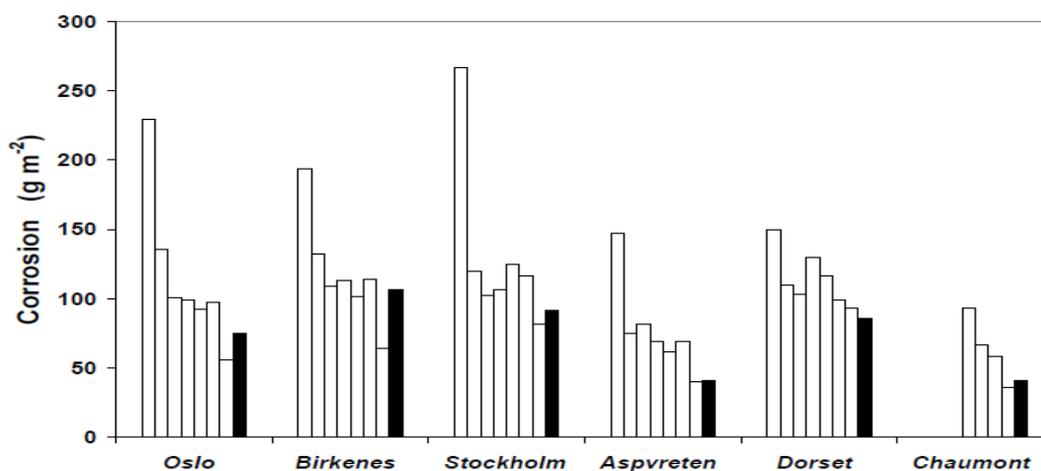


Fig.(I.2): Évolution de la corrosion de l'acier au carbone: valeurs pour les périodes 1987_1998, 2000_2003, et 2005/2006 (la dernière est indiquée en noir)

sur le site de Chaumont, qui ne faisait pas partie du réseau initial, la surveillance a débuté en 1996.

I.3. Facteurs provoquant la corrosion

Divers facteurs provoquant et influant la corrosion des alliages métalliques, nous citons quelques facteurs intéressants.

I.3.1. Facteur chimique

La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

On peut décrire la corrosion chimique par l'action d'un métal par un autre métal liquide ou par un sel fondu [4].

I.3.2. Facteur électrochimique:

L'existence d'une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le milieu corrosif, détermine la formation d'une pile électrique. La corrosion électrochimique nécessite la présence des particules qui permettent le passage du courant électrique. Souvent sont les cations et les anions des sels, des bases, des acides et des gaz dissous dans l'eau [4]

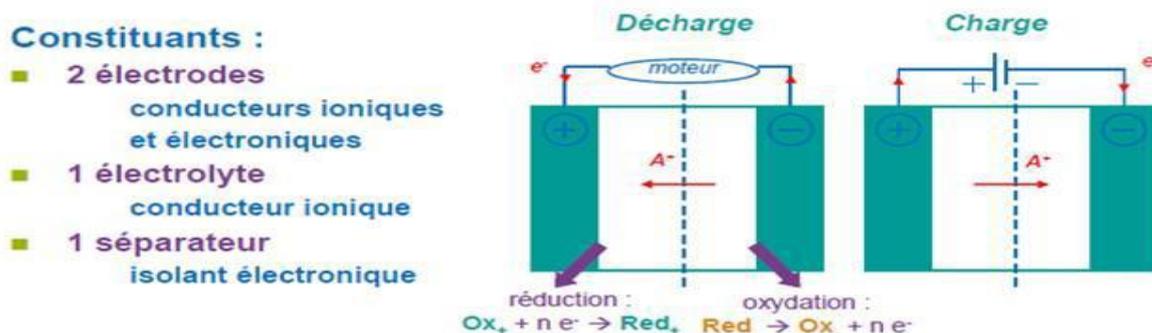
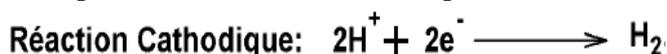
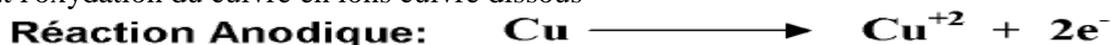


Fig. (I.3): schéma de la réaction électrochimique.

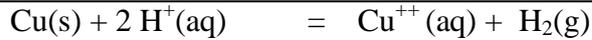
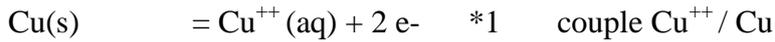
Exemple de réaction électrochimique de la corrosion, la réduction des ions hydrogène gazeux:



Et l'oxydation du cuivre en ions cuivre dissous



De telles réactions peuvent être réalisées par association de deux électrodes galvaniques, ce qui conduit à la réaction chimique globale :



I.3.3. Facteur métallique:

La composition chimique des alliages et la forme de la structure et l'inclusion de quelques éléments résiduels donnant des propriétés spéciales aux matériaux. Les inclusions de soufre et magnésium dans l'acier au carbone ; diminuent la résistance à la corrosion et provoquent la corrosion inter-granulaire [5].

I.3.4. Facteur mécanique:

Ce facteur devient important dans les parties d'équipement soumis à des contraintes appliquée ou des contraintes résiduelles .Par exemple, le traitement thermique ou le soudage des équipements en acier, provoque la formation des complexés ferriques, ce qui augment la sensibilité des aciers à la corrosion [6].

I.3.5. Facteur biologique:

L'existence des organismes vivants dans la nature peut modifier localement les milieux et les rendre très agressifs, ce qui implique la dégradation des métaux trouvés dans ces milieux [4].

I.4. Différents formes de corrosion:

I.4.1. Corrosion uniforme:

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires.

C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartis sur l'ensemble de la surface exposée au milieu corrosif. Elle se produit sur une surface nue (activée) ou protégée (passive) [5].

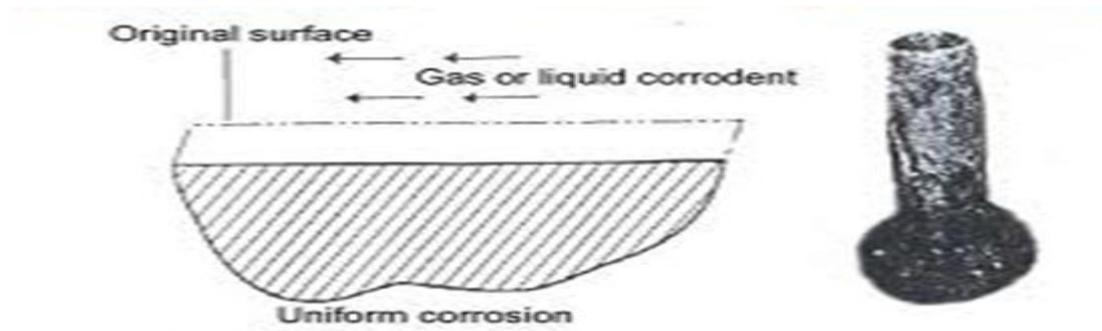


Fig. (I.4): schéma de la corrosion uniforme.

I.4.2. Corrosion localisée:

Bien plus dangereuses par rapport à la corrosion uniforme, parce que souvent imprévisibles, on trouve les types suivants:

❖ Corrosion par piqûres:

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse .L'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur. Alors que le reste de la surface reste indemne ; l'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.

C'est une dissolution localisée est produit par certains anions agressifs notamment le chlore, sur les surfaces protégées (passive) [7].



Fig. (I.5): Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr18-Ni1.

❖ Corrosion caverneuse:

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.

C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). Cette forme de corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile [7].



Fig. (I.6): corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

❖ **Corrosion galvanique:**

Elle est due à un contact entre des métaux de nature différente, exposés au même milieu [7].



Fig. (I.7): Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.

❖ **Corrosion inter granulaire:**

Il s'agit d'une dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains, qui peut entraîner une décohésion totale des grains, et une perte complète des propriétés mécaniques du métal [7].

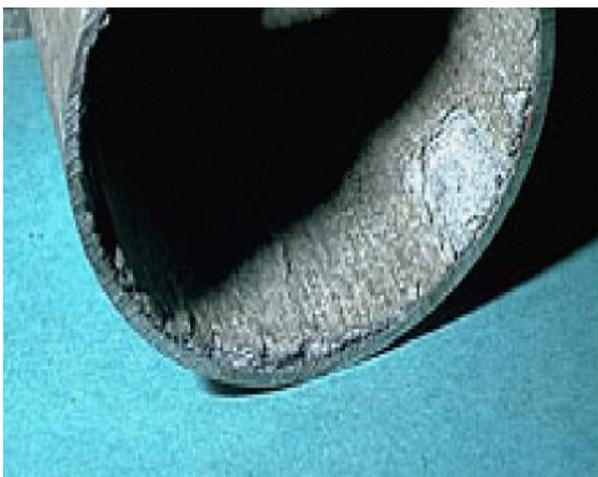


Fig. (I.8): Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau.

❖ **Corrosion sélective :**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage qui conduit à la formation d'une structure métallique poreuse [7].



Fig. (I.9): coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.

I.5. Facteur accélérateurs de corrosion:

I.5.1: La résistivité:

C'est un facteur intégrant très important. Sa valeur est en rapport avec la teneur en sels dissous et d'une manière plus précise encore, avec leur nature. La connaissance de la seule résistivité, à défaut d'autres éléments, peut suffire pour avoir une idée de la corrosivité d'une eau. Les résistivités très faibles sont défavorables; les valeurs les plus rassurantes sont comprises entre 3.000 et 5.000 Ω .cm [8].

I.5.2: La dureté:

Théoriquement, une eau peut précipiter un dépôt calcique à partir de 2°F environ de dureté calcique; mais pratiquement; ce n'est qu'au dessus de 8 à 10°F ; que le dépôt susceptible d'être efficace. Les eaux de faible dureté perforent rarement les tubes en acier ou fonte. L'attaque est le plus souvent uniforme; mais si l'eau contient de fer dissous ; il peut se produire des tuberculations qui diminuent la capacité de débit de la conduire. Ce phénomène est aggravé par présence de traces de manganèse [9].

I.5.3: La présence d'anions:

Les chlorures et les sulfates, en abaissant la résistivité de l'eau, augmentent ses qualités d'électrolyte et favorisent ainsi les phénomènes électrochimiques d'aggravation de l'évolution des piles de corrosion. Ces anions rendent les dépôts calciques poreux [9].

a) Influence des ions chlorures:

La présence d'ions chlorures dans l'eau, augmente sa corrosivité en réduisant, en particulier le pouvoir protecteur des couches de surface et en conduisant ainsi à des attaques localisées [10]. La formation des piqûres en ligne dans le sens de l'écoulement des fluides à l'intérieure des tuyauteries, sont dues au déplacement des concentration locales des ions H^+ et Cl^- [11].

b) Influence des ions sulfates:

L'influence des sulfates se manifeste de deux façons:

- ❖ Directement par augmentation de la conductivité et par accroissement de la minéralisation [9,11].
- ❖ Indirectement par participation au cycle des bactéries sulfato-réductrices et au développement des corrosions biologiques [9,11].

I.5.4. Le PH du milieu:

Le PH de l'eau est le paramètre essentiel de la corrosion, bio-corrosion et dégradation des canalisations. Le PH détermine l'existence des espèces chimiques présente dans l'eau; il est donc incontournable [9].

Des nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion, sont fonction du PH de la solution. Le diagramme de pourbaix délimite différents domaine dans les quelles le métal est corrodé, susceptible de se passiver ou est stable [12].

La solubilité du F^{++} , diminue fortement lorsque le PH augment, et donc a la possibilité de se déposer en formant un film de protection. Ceci se traduit par un accroissement considérable de plages cathodiques sur des éléments de surfaces ponctuelles.

La densité du courant électrique de corrosion est d'autant plus forte sur ces plages anodiques que leur surface est plus faible.

Le risque de corrosion perforant en présence d'oxygène n'étant pas suffisant pour avoir un film homogène d'hydroxyde ferreux [11].

Lorsque le PH d'une solution est modifié, la vitesse de corrosion n'augmente que si d'autres réactions cathodiques deviennent possibles; puisque la concentration en oxygène dissous n'est pas affectée par une variation de PH, initialement égal à 7, diminue jusqu'à ce que la réduction de l'ion hydrogène, qui dépend de la concentration en oxygène dissous, si la valeur du PH, devient supérieure à 7, la vitesse de corrosion diminue puisque le fer se recouvre d'un film de passivation très protecteur [13].

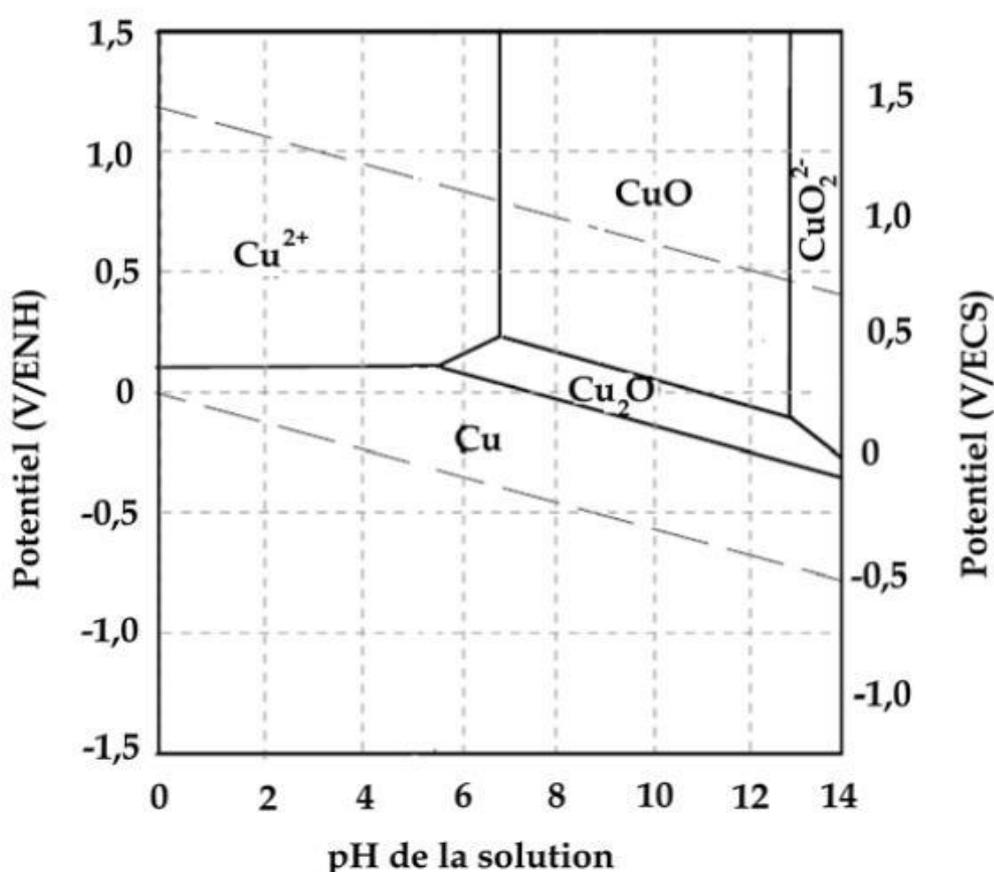


Fig. (I.10): Diagramme de Pourbaix du Cu à 25 °C (d'après [Pourbaix, 1975]).

I.5.5: La température:

La température de l'eau a une action triplement défavorable quand elle s'élève. Elle intervient par l'abaissement de la résistivité et du PH, et l'accroissement des vitesses des réactions. De plus, l'augmentation de la température diminue la solubilité de tous le gaz. Si la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, celle-ci va s'accroître car la vitesse de diffusion de l'oxygène augmente en raison d'une diminution de la viscosité de l'eau [9].

On admettra, que le taux de corrosion est multiplié par 2 ou par 3 par 30°C d'augmentation dans l'eau, obtenu pour des taux constants d'oxygène [14].

I.5.6: Vitesse d'écoulement:

Le régime hydraulique dans les réseaux peut par des vitesses excessives, s'opposer à la formation ou contribuer à la destruction du précipité calcaire protecteur. Il provoque la dépolarisation des micros piles ou des macros piles par dispersion des ions inhibiteurs [9].

I.6: Principes de base:

Une réaction de corrosion comme toute autre réaction chimique est régie par deux aspects qui sont:

- La thermodynamique.
- La cinétique.

- **Aspect thermodynamique ou corrodabilité d'un métal**

La tendance d'une réaction chimique à se produire impliquant la réaction d'un métal avec son milieu, est mesurée par l'énergie libre de GIBBS ΔG . Plus la valeur de ΔG est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est grande.

Si ΔG est négative, la vitesse de réaction peut être rapide ou lente, suivant différents facteurs [15].

- **Aspect cinétique de la corrosion**

1-Potentiel d'électrode:

➤ la loi de Nernst

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution non corrosive contenant des ions du même métal, il se produit au niveau de l'interface une double couche [16].

D'un cote on trouve les charges négatives (les électrons) et de l'autre coté les charges Positives (les ions métalliques M^{+n}) avec une structure analogue à celle d'un condensateur et une résistance.

Cette configuration donne naissance à un potentiel de Nernst.

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \dots\dots(1).$$

Où:

E^0 : Potentiel normal apparent du système redox considéré.

n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique.

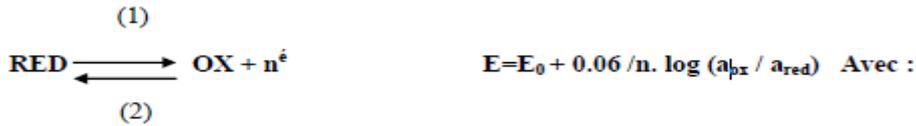
F : Constante de Faraday = 96484,56 $C.mol^{-1}$.

$T= 298 \text{ }^\circ K$, la température absolue de la solution en $^\circ K$.

R : Constante de gaz parfaits = 8,314 $J. K^{-1}.mol^{-1}$.

C_{Ox}^{sol} et C_{Red}^{sol} : sont les concentrations des espèces d'Ox et Red en solution.

Pour une réaction du type :



a_{ox} et a_{red} : étant les activités de la forme oxydée et de la forme réduite.
 E : est le potentiel d'abandon.
 E_0 : est le potentiel standard.

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{C_{\text{Red}}^{\text{sol}}} \dots\dots (2).$$

Le rapport $C_{\text{ox}}^{\text{el}}/C_{\text{red}}^{\text{el}}$ varie .Il croit lorsque $\eta > 0$ (oxydation électrochimique) et décroît pour $\eta < 0$ (réduction électrochimique). Si le potentiel est nettement supérieur en valeur absolue au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant n'est limité que par le transfert de matière à l'électrode.

➤ **Courbe de polarisation $i=f(E)$:**

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est ce de thermodynamique donné par la relation (2) de Nernst. Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est pas plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la solution. Si $E > E_{\text{th}}$, on provoque une oxydation et inversement une réduction. Si $E < E_{\text{th}}$, la courbe $i=f(E)$ (fig.1.12) est appelée courbe **intensité-potentiel** ou courbe de **polarisation**. L'intensité étant directement liée à la vitesse.

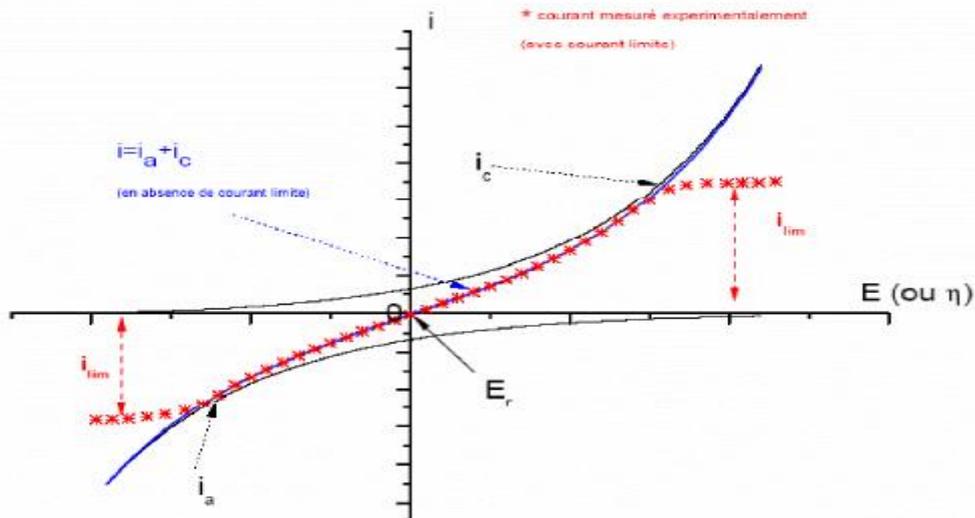


Fig. (I.11) : courbe intensité-potentiel ou courbe de polarisation.

2-Potentiel de dissolution ou de corrosion:

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, le métal a tendance à se dissoudre et par conséquent à se corroder. Donc le métal se charge négativement quand les ions positifs passent en solution et prend un potentiel de corrosion ou de dissolution.

Les potentiels de dissolution dépendent de la nature du métal, du milieu corrosif, de l'état de surface, des déformations mécaniques, de la concentration des ions agressifs et de la température [16].

I.7: Les milieux corrosifs:

❖ Corrosion atmosphérique:

La corrosion atmosphérique est l'attaque d'un matériau exposé à l'air, elle est due essentiellement à l'oxygène et à l'humidité mais elle peut être modifiée par la présence de contaminant ou polluants, notamment les composés sulfureux existant en milieu urbain et industriel, et par les chlorures existant en milieu marin [17].

Il est important de se rappeler que, exception faite pour les atmosphères les plus corrosives, les vitesses moyennes de corrosion des métaux sont en général plus faible à l'atmosphère que dans les eaux naturelles ou dans les sols.

❖ Corrosion par les sols:

La corrosion dans les sols ressemble à la corrosion atmosphérique du point de vue des vitesses observées, bien qu'elles soient habituellement plus élevées que dans l'atmosphère, et varie d'un degré marqué avec le type de sol. Un métal peut se comporter très bien en certaines régions du pays mais mal ailleurs à cause des différences spécifiques dans la composition du sol, du PH, du taux d'humidité... etc.

Parmi les facteurs qui interviennent dans la corrosivité d'un sol donné, il y a: la porosité (aération), la conductibilité électrique, les sels dissous comportant des dépolarisants ou des inhibiteurs, l'humidité, et l'acidité ou l'alcalinité [18].

❖ Corrosion par les eaux:

L'eau de mer est le seul électrolyte naturel, contenant une concentration relativement forte en sels, très répandu puisqu'il occupe les deux tiers de la surface terrestre, il est d'ailleurs à la fois l'un des plus familiers et des plus sévères agents corrosifs naturels. L'utilisation fréquente des aciers dans les milieux marins pose de ce fait un problème important de corrosion pour ces matériaux [19].

L'eau de mer est sensiblement équivalente de point de vue force ionique à une solution de 3% en poids de chlorure de sodium, mais présente en fait une composition beaucoup plus complexe, incluant d'autres constituants principaux, à savoir: les ions SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ et la plus part des éléments naturels à l'état de traces.

Approximativement, on peut estimer les divers sels contenus dans 1000 grammes d'eau de mer, déterminant ainsi sa composition chimique minérale et qui se répartissent de la manière suivante:

Sels	Concentration (g/kg)
NaCl	27.0
MgCl	3.2
MgSO ₄	1.6
CaSO ₄	1.3
K ₂ SO ₄	0.8
CaCO ₃	0.1
Divers (Bromures, phosphates...)	0.5

Tableau (I.1): la concentration de quelques sels en eau de mer (de salinité : 3.5%) [20].

I.8: La corrosion d'alliages de cuivre:

I.8.1: Les caractéristiques de l'alliage de cuivre:

Les alliages de cuivre font partie des métaux et alliages non ferreux. L'utilisation industrielle des matériaux sidérurgiques, laisse une très grande part aux alliages à base de fer (acier, fontes). Ces matériaux se mettent en forme facilement, ont des propriétés mécaniques intéressantes (surtout les aciers) et ont un coût de production faible (sauf les aciers alliés). Ce sont ces raisons qui expliquent que ce sont les alliages les plus utilisés (production 20 fois plus élevée que celle de tous les autres métaux réunis).

Leur principal inconvénient est une très grande faiblesse aux attaques de la corrosion. Il existe certains remèdes (aciers alliés) mais restent chers. On peut trouver à moindre prix des matériaux qui résistent bien à la corrosion: les métaux et alliages non ferreux. Leur résistance à la corrosion n'est pas le seul motif de leur emploi: On peut rechercher d'autres paramètres comme les facilités au moulage ou la conduction thermique ou électrique (ou la non conduction), la masse volumique plus faible que celle des aciers etc.... [21].

- **Les alliages cuivre-nickel 90/10**

Les alliages cuivre-nickel sont faciles à usiner et ils offrent d'exceptionnelles propriétés de soudabilité car le cuivre et le nickel sont intégralement miscibles et forment un réseau cristallin cubique à faces centrées sur l'ensemble de la zone d'alliage.

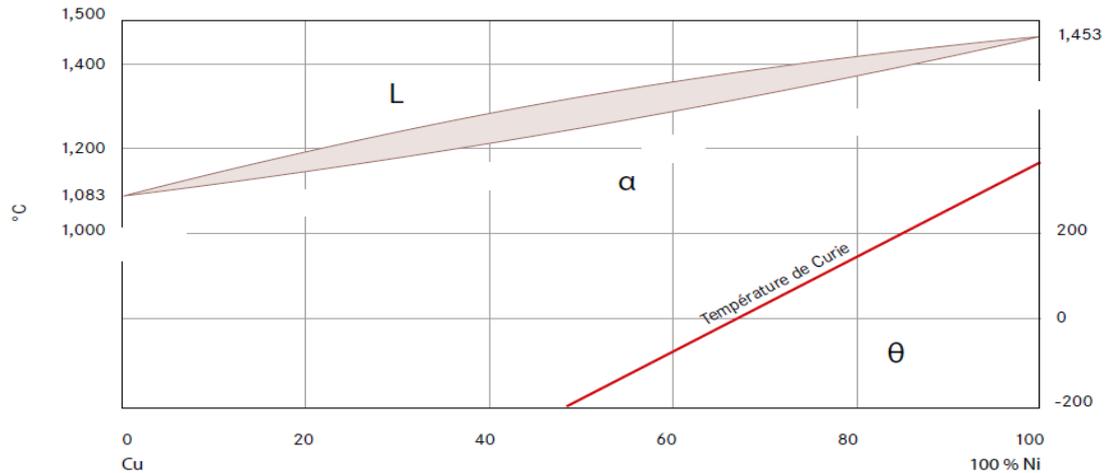


Fig. (I.12): diagramme des phases cuivre-nickel avec pourcentage massique du nickel dans le cuivre.

1.8.2. Normalisation:

a - Anciennes normes:

Symbole abrégé du métal (ici le cuivre U) éventuellement suivi d'un chiffre compris entre 0 ET 9 qui est l'indice de pureté. On trouve ensuite séparé par un tiret des lettres précédentes, les éléments d'addition dont le fonctionnement est le même que celui des aciers fortement alliés.

- **Exemple:** U-Z 10: laiton à 10% de Zn
U-Z 28 N 9: Mallechort (63 % de cuivre, 28% zinc, 9 % nickel)

b - Nouvelles normes:

Les cuivres affinés sont désignés par le symbole chimique de cuivre (Cu), suivi d'un tiret et d'un groupe de caractères alphabétiques en majuscules, définissant le type de cuivre.

- **Exemple:** *CU ETP: cuivre contenant de l'oxygène affiné électrolytiquement.*
La désignation des alliages de cuivre comporte successivement:
 - Le symbole chimique du cuivre Cu.
 - Les symboles abrégés des éléments d'addition, respectivement suivis de leur teneur, classés dans l'ordre décroissant.
- **Exemple:** *CuNi30Mn1Fe [21].*

1.8.3. Propriétés des alliages cuivre-nickel:

❖ Propriétés mécaniques:

Résistance à la traction				Limite d'élasticité à 0,2%		Allongement	Dureté
N/mm ²		PSI		N/mm ²	PSI	% min. on L=5.65 √S ₀	HV5 max.
min.	max.	min.	max.				
280	-	40.611	-	105	15.229	30	120

Tableau (I.2): propriétés mécaniques des alliages cuivre-nickel, (90/10).

Le tableau ci-après décrit les propriétés des alliages cuivre-nickel à l'exemple du cuivre-nickel 90/10 (CuNi 90/10).

	KME Alloy OSNA®-10 (CuNi 90/10)	DIN CEN/TS 13388 CW352H	DIN 86019 WL 2.1972	BS 2871 ¹⁾ CN 102	DIN EN 12449	EEMUA 144-1987 UNS C 7060 x	MIL-T-16420K ASTM B 466 ²⁾ C 70620	JIS H 3300 C 7060 T
Ni %	10.0 - 11.0	9.0 - 11.0	9.0 - 11.0	10.0 - 11.0	9.0 - 11.0	10.0 - 11.0	9.0 - 11.0	9.0 - 11.0
Fe %	1.5 - 1.8	1.0 - 2.0	1.5 - 1.8	1.0 - 2.0	1.0 - 2.0	1.5 - 2.0*	1.0 - 1.8	1.0 - 1.8
Mn %	0.6 - 1.0	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	0.5 - 1.0	max. 1.0	0.2 - 1.0
C %	max. 0.02	max. 0.05	max. 0.05	max. 0.05	max. 0.05	max. 0.05	max. 0.05	
Pb %	max. 0.01	max. 0.02	max. 0.01	max. 0.01	max. 0.02	max. 0.01	max. 0.02	max. 0.05
S %	max. 0.005	max. 0.05	max. 0.005	max. 0.05	max. 0.05	max. 0.02	max. 0.02	
P %	max. 0.02	max. 0.02	max. 0.02		max. 0.02	max. 0.02	max. 0.02	
Zn %	max. 0.05	max. 0.50	max. 0.05		max. 0.50	max. 0.20	max. 0.50	max. 0.50
Sn %		max. 0.03			max. 0.03			
other imp.	max. 0.20	max. 0.20	max. 0.20	max. 0.30	max. 0.20	max. 0.30		
Cu %	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	rem.	+Ni+Fe+Mn min. 99.5

¹⁾ n'est plus valable

²⁾ égal à C 70600 pour le soudage ultérieur

* La teneur en fer a été spécifiée afin d'améliorer la résistance à la corrosion

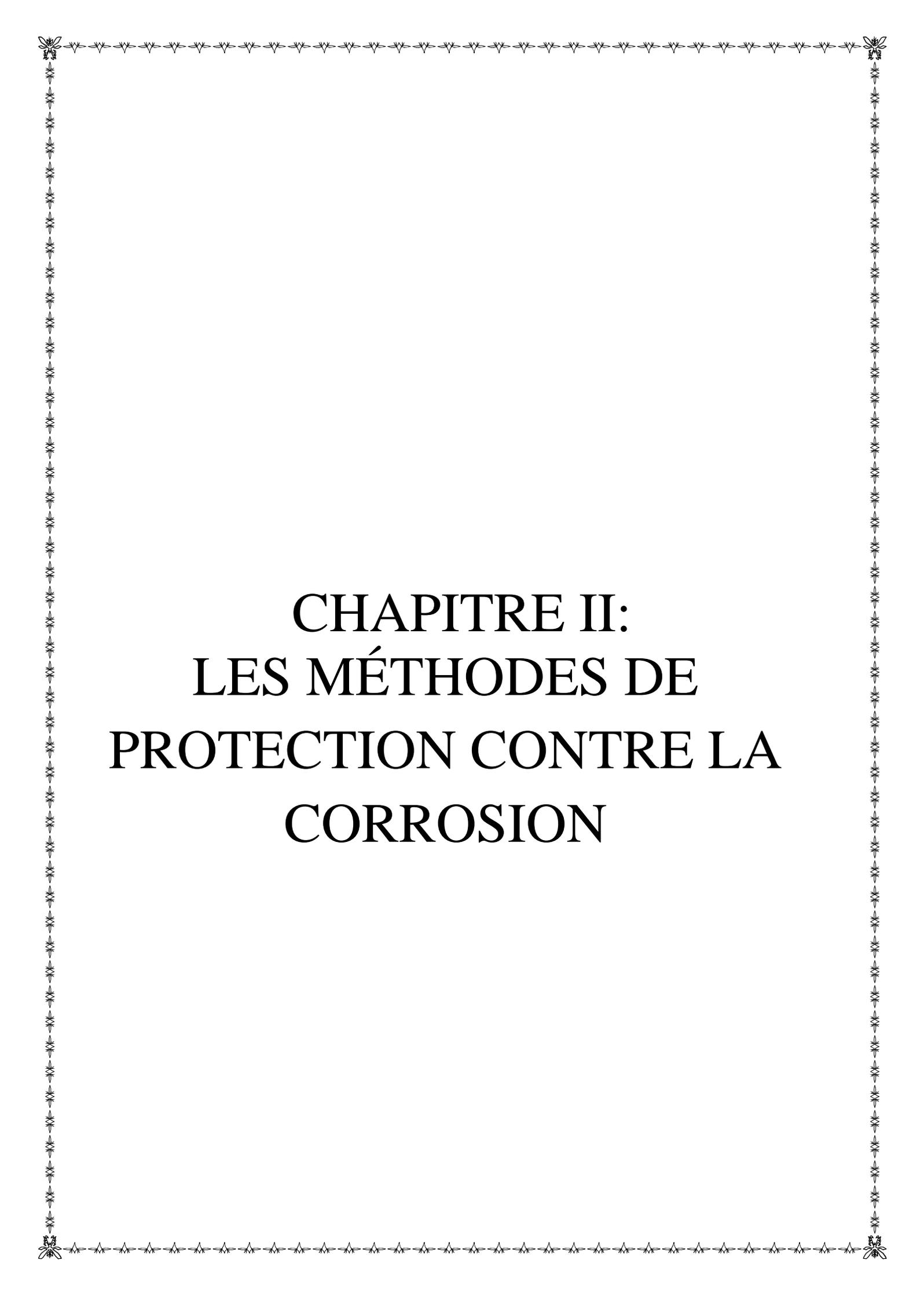
Tableau (I.3): Comparaison des Spécifications standard pour OSNA®-10 (CuNi 90/10).

En résumé, le cuivre résiste :

1. à l'eau de mer.
2. aux eaux douces, chaudes ou froides. Le cuivre et ces alliages conviennent particulièrement bien pour le transport d'eaux riches en O_2 dissous, pauvres en acide carbonique et en sel de manganèse.
3. aux acides dilués, désaérés, chauds ou froids : H_2SO_4 et H_3PO_4 , acide acétique et autres acides non oxydants.
4. à l'exposition atmosphérique.

Le cuivre et ces alliages n'est pas résistant :

1. Aux acides oxydants, par exemple HNO_3 , H_2SO_4 chaud concentré et aux acides non-oxydants aérés (dont l'acide carbonique).
2. à NH_4OH (plus O_2). Un ion complexe se forme : $Cu(NH_3)_4^{++}$. Des composés d' NH_3 (amines) substitués sont aussi corrosifs. Ces composés sont ceux qui provoquent la fissuration par corrosion sous tension d'alliages de Cu susceptibles.
3. Aux eaux aérées de fort débit et aux solutions aqueuses. Dans les eaux corrosives (riches en O_2 et CO_2 ; pauvres en Ca^{2+} et Mg^{2+}) le débit doit être maintenu en dessous de **1.2m/s**, dans les eaux moins corrosives < $65^\circ C$ en dessous de **2.4m/s** .
4. Aux sels oxydants de métaux lourds, par exemple $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$.
5. A H_2S , S et quelques composés soufrés. [15]



CHAPITRE II:
LES MÉTHODES DE
PROTECTION CONTRE LA
CORROSION

Chapitre II: Méthodes de protection contre la corrosion

La protection des métaux contre la corrosion: On peut la définir par la protection totale, très souvent passive, qui empêche pratiquement l'apparition de la corrosion.

Toutefois ce n'est pas toujours possible de le faire, on se contente de freiner ou de diminuer au minimum la vitesse de la réaction de corrosion de telle manière que soit évité le mauvais fonctionnement d'une pièce technique ou d'un système.

Nous nous proposons dans Ce chapitre de donner une vue d'ensemble des différentes méthodes de protection [22].

II.1. Protection par revêtements

Le but des revêtements est d'isoler le métal du milieu environnant pour limiter l'intensité globale de la corrosion.

II.1.1. Revêtements métalliques:

C'est la formation d'une couche protectrice par un métal sur la surface de métal traité selon le métal utilise comme un revêtement, on distingue deux type de revêtement:

❖ Revêtement anodique:

C'est où le métal de revêtement est moins noble que le métal traité. Il assure une protection par effet barrière et en plus protégé du fait d'un couplage galvanique, tel que les revêtements de zinc appliqué sur l'acier [23].

❖ Revêtement cathodique:

C'est où le métal de revêtement est plus noble que le métal traité. Il n'assure une protection par effet barrière et en cas de défaut le métal protégé devient une anode et peut subir une corrosion très accélérée, tel que les revêtements de nickel ou de chrome appliqué sur l'acier [23].

II.1.2. Revêtements non métalliques:

Parmi les revêtements non métalliques 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 aux substrats sont en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat; la composition des couches est alors indépendante de Celle du substrat [24].

II.1.3. Les revêtements organiques:

Il existe une grande variété de revêtement organique parmi les quels les polymères et les peintures. Les revêtements limitent ou empêchent l'acier du milieu corrosif au métal et sont souvent faciles à appliquer. L'utilisation des oxydes de zinc et carbonate calcium comme des additifs à la peinture diminue la perméabilité de revêtement [25].

II.1.3.1. Les revêtements en bitume

Ils sont utilisés pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Le bitume contient différents hydrocarbures appartenant aux résidus de distillation en pétrole.

II.1.3.2. Les revêtements polymériques

Les revêtements polymériques appliqués à l'usine de fabrication de tubes assurent une bonne adhérence et continuité. Ils sont sans défauts et exempts de pores. Il existe une grande variété de revêtements polymériques tel que : Polyéthylène, Polypropylène, le caoutchouc...etc.

II.1.3.3. Les peintures et vernis

Elles se distinguent des autres revêtements par des couches plus minces (inférieure à 100 nm).

Ce sont des mélanges de pigments insolubles en suspension dans un véhicule organique. Les peintures constituent normalement des liquides biphasés opaques, les vernis contrairement aux peintures constituent un liquide monophasé coloré ou non, ils servent surtout comme des couches décoratives. En pratique, on ne fait pas toujours la distinction entre peinture et vernis. Le rôle des peintures est d'isoler une surface pour la protéger d'un milieu corrosif sans oublier l'aspect décoratif [24].

II.2. La cémentation:

On appelle cémentation, la saturation superficielle des aciers en carbone pour obtenir une teneur qui varie de 0.8 à 1.2%. Le carbone est adsorbé à la surface métallique par diffusion de carbone atomique. L'opération est réalisée en général à des températures qui varient entre 910°C et 930°C. Il y a deux modes essentiels de cémentation.

La cémentation par des agents solides comme le charbon de bois, ou la cémentation par des agents gazeux comme le gaz de méthane [26]. L'élément principal de cémentation est le carbone, mais l'existence des cémentations [27].

II.3. Les bactéricides:

Les bactéricides sont des produits chargés de tuer les bactéries. En règle générale, il y a adsorption par la bactérie du bactéricide, qui bloque les processus du métabolisme bactérien à un niveau bien spécifique. On utilise souvent comme bactéricide, des bactéries sulfato-réductrices, chlorophénol (biocide GR801) et chlorure de diméthylbenzyle sel d'ammonium quaternaire (normium C85) [28].

II.4. La protection électrochimique

II.4.1. La protection cathodique par anode sacrificielle:

Ce procédé met à profiter les phénomènes de corrosion bio métalliques. En connectant électriquement la structure à protéger des masses d'un métal moins nobles, ils vont se corroder préférentiellement et fournir un courant cathodique à la structure. Il suffit de mettre un nombre suffisant de tels anodes sacrificielles. L'emploi de ce type de système est bien approprié aux électrolytes presque neutres et très conducteurs, comme l'eau de mer [26].

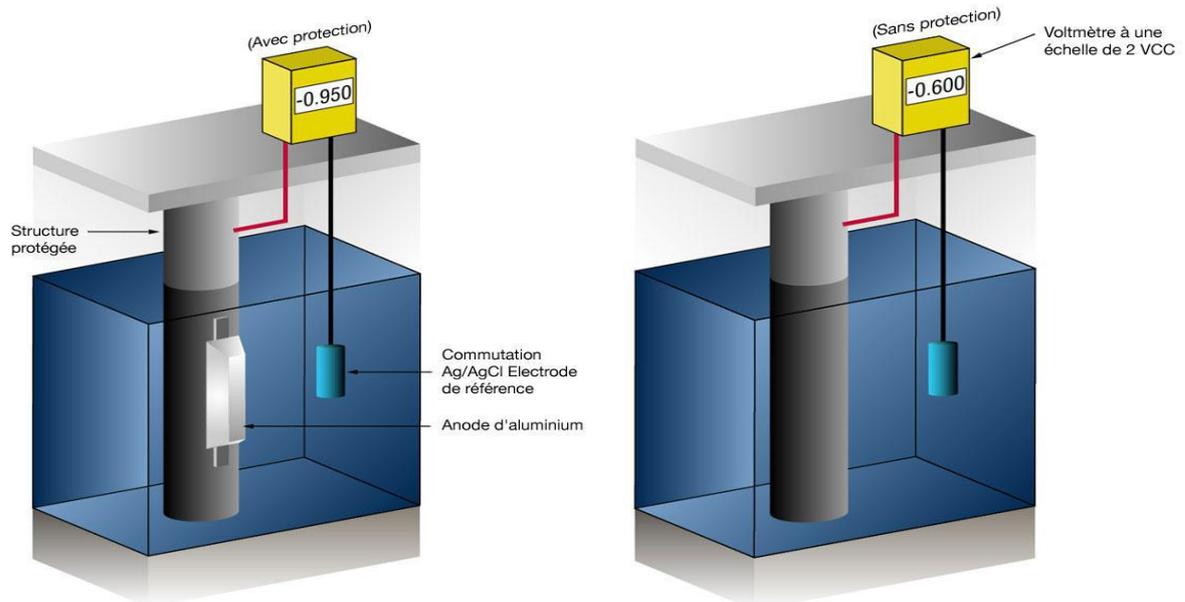


Fig (II.1): Mesure du potentiel de protection cathodique (à gauche sans protection - à droite avec protection).

II.4.2. La protection cathodique par courant imposé:

IL s'agit de mettre à profiter l'effet d'un courant électrique injecté dans l'électrolyte à partir d'une anode déversoir. On utilise pour ce la, une source de courant continu dont le pôle positif est relié à l'anode [26].

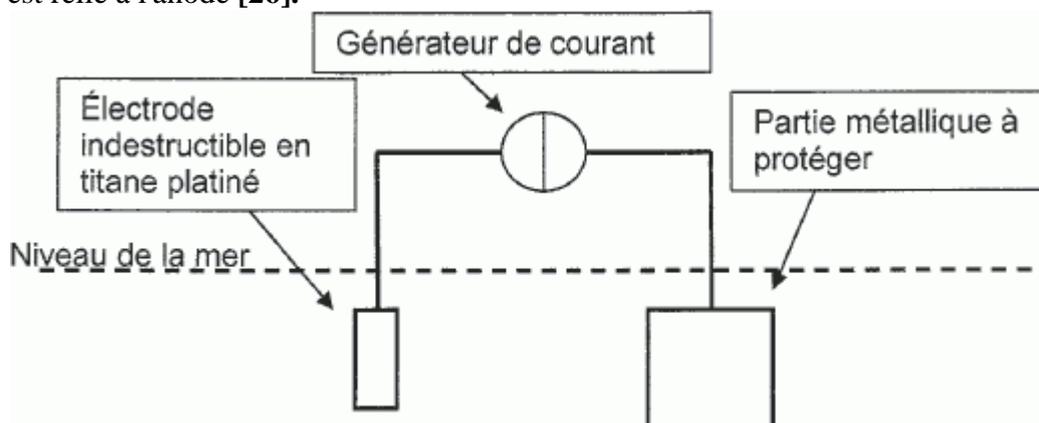


Fig. (II.2): Schéma de protection cathodique par courant impose.

II.4.3. La protection anodique:

Elle consiste à appliquer une polarisation anodique pour placer une surface métallique dans le domaine de passivité. L'application d'une protection anodique est souvent délicate car la passivité ne s'étend souvent que sur une gamme limitée de potentiel, qui exige une conception précise [23].

II.5. La protection par des inhibiteurs

II.5.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [31], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [32].

II.5.2. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique, que l'on ajout très faible dose au milieu agressif, diminuant ou annulant son agressivité sans modifier de manière notable les autres propriétés de milieu [29], [30].

II.5.3. Propriétés

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

II.5.4. Les classes d'inhibiteurs

IL existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières:

- ❖ La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou inorganiques).
- ❖ les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- ❖ les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

II.5.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur:

a). Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [32]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- la radicale *amine* (-NH₂).
- le radical *Mercator* (-SH).
- le radical *hydroxyle* (-OH).
- le radical *carboxyle* (-COOH).

b). Les inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins, suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficace. On les classe en inhibiteur non passivant ou en inhibiteurs passivant. Les premiers agissent plutôt par la formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [33].

II.5.4.2. Domain d'application

Selon le milieu ou on applique l'inhibiteur:

1. En milieu aqueux:

On distingue les inhibiteurs pour les milieux acides, qui sont employés entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on l'ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour un milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

2. En milieu organique:

Les lubrifiants pour moteurs de l'essence, souvent contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques, qui peuvent provoquer une corrosion généralement les inhibiteurs sont utilisés à de grandes quantités.

3. Les inhibiteurs pour phase gazeuses:

Ils sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : Instruction de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Par exemple, les amines s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [29].

II.5.4.3.Réaction partielle

D'après l'influence des réactions électrochimiques partielles on distingue trois types d'inhibiteurs [33]:

1. Les inhibiteurs anodiques.
2. Les inhibiteurs cathodiques.
3. Les inhibiteurs mixtes.

II.5.4.4.Isotherme d'adsorption (Isotherme de Langmuir)

Langmuir a développé une isotherme d'adsorption. Les constants de vitesse chimique des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement Θ il n'y a pas d'interaction entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme est [34].

$$\Theta/(1-\Theta)=B.C$$

Avec :

B : constante d'équilibre d'adsorption.

Θ : taux de recouvrement.

C : concentration de l'inhibiteur.

II.5.4.5.Mécanismes d'inhibition

Selon le mécanisme réactionnel, on distingue différents modes d'inhibition:

a- Par adsorption:

La corrosion peut se ralentir suite à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ces mécanismes sont particulièrement importants en milieu acide [29].

b- Par passivation:

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion des agents tampons, qui augmentent le PH pré de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas. Parmi les inhibiteurs oxydants, on trouve notamment les chromates CrO_4^{2-} et les nitrites NO_2^- , les molybdates MoO_4^{2-} et les nitrates NO_3^- , qui agissant de la même façon mais sont moins efficaces [29].

c-Par précipitation :

Ce sont des inhibiteurs qui provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus ils bloquent partiellement la dissolution anodique. Les poly-phosphates $(\text{NaPO}_3)_n$ et les organo-phosphates font partie de cette catégorie d'inhibition [29].

d-Par l'élimination de l'agent corrosif :

Cette inhibition n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [29].

e-Protection de corrosion :

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais compatibles avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation [29].



CHAPITRE III: LE CAROUBIER

PRESENTATION DU CAROUBIER : CERATONIA SILIQUA L.

III.1 Taxonomie :

Le nom scientifique du caroubier, *Ceratonia siliqua* L. dérive du grec Keras (=corne) et du latin siliqua désignant une siliqua ou gousse et faisant allusion à la dureté et à la forme du fruit, il est connu aussi sous le nom de pain de St. Jean-Baptiste [35]. Par ailleurs, le nom dialectal *kharouv*, originaire de l'hébreu, a donné lieu à plusieurs dérivés tels que *Kharroub* en arabe, *algarrobo* en espagnol, *carroubo* en italien, *caroubier* en français, etc....[36]. Cette espèce appartient au genre *Ceratonia* de la sous-famille des *Caesalpinioïdae*, de la famille des *Fabaceae* (Légumineuses), qui fait partie de l'ordre des *Fabales* (Rosales), Classe des *Magnoliopsida* [37].

Certains auteurs ont désigné *Ceratonia* comme étant l'un des genres les plus archaïques des légumineuses [38]. Et qui serait complètement isolé des autres genres de sa famille [39].

III.2 LE CAROUBIER

III.2.1 DESCRIPTION DU CAROUBIER

Le caroubier est un arbre dioïque à feuilles persistantes de la famille des *Caesalpinaceae* [40,41]. On le retrouve dans la région méditerranéenne principalement en Espagne, en Italie, en Grèce, au Portugal et au Maroc [40,42]. Cependant, il est originaire des pays arabes [43].

Le caroubier présente une bonne résistance à la sécheresse mais est sensible au froid [40]. Il peut atteindre une taille allant de 8 à 15 m et vivre jusqu'à 500 ans. Il s'agit d'une essence thermophile retrouvée sur les pentes arides. Les caroubiers constituent un outil de lutte contre la déforestation et la désertification, en limitant l'érosion des sols [40,44].

Le caroubier est cultivé pour son fruit, la caroube et pour les graines contenues dans celle-ci.



Feuilles

Fleurs

Gousses vertes

Gousses mûrs

(Fig. III.1) Feuillage, inflorescences et fructification du caroubier (The nature conservancy, 2001).

III.2.2 SITUATION ECONOMIQUE DE LA CAROUBE

On estime à plus de 15000 tonnes la production mondiale annuelle de gomme de caroube [42].

Les données reprises ci-après sont issues des statistiques de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO). Les statistiques comprennent les fruits mais également les graines de caroubes.

En termes de surface cultivée, la culture du caroubier représente un peu plus de 100000 hectares (102939 hectares en 2008) à travers le monde. L'Espagne, le Maroc et le Portugal possèdent les surfaces cultivées les plus importantes, de l'ordre de 60000, 12000 et 10000 hectares respectivement.

Enfin, le tableau (III.1) présente la production de caroubes dans le monde et pour le bassin méditerranéen de ces dernières années.

Pays	Production (tonnes)									
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	
Espagne	93863	73211	74736	67403	79200	64100	70000	72000	72000	
Italie	38079	16282	24015	18637	19060	31665	26110	32784	31224	
Grèce	20192	16464	15015	14789	14594	14815	14506	15000	15000	
Maroc	23000	24000	24000	25000	25000	25000	25000	25000	25000	
Portugal	20000	20000	20000	20000	20000	20000	22000	23000	23000	
Turquie	14000	13500	13500	14000	14000	12000	12388	12161	12100	
Chypre	7300	2850	7200	6550	6250	6942	5650	3839	3915	
Monde	226829	177787	188070	174365	186595	181830	184115	193250	191167	

Tableau (III.1) : Production de caroubes dans le monde et pour le bassin méditerranéen de 2000 à 2008 (source : FAOSTAT). Les nombres noirs constituent des données officielles, les nombres rouges des estimations FAO et les nombres bleus peuvent inclure des données officielles, semi-officielles ou estimées.

III .3.Répartition géographique :

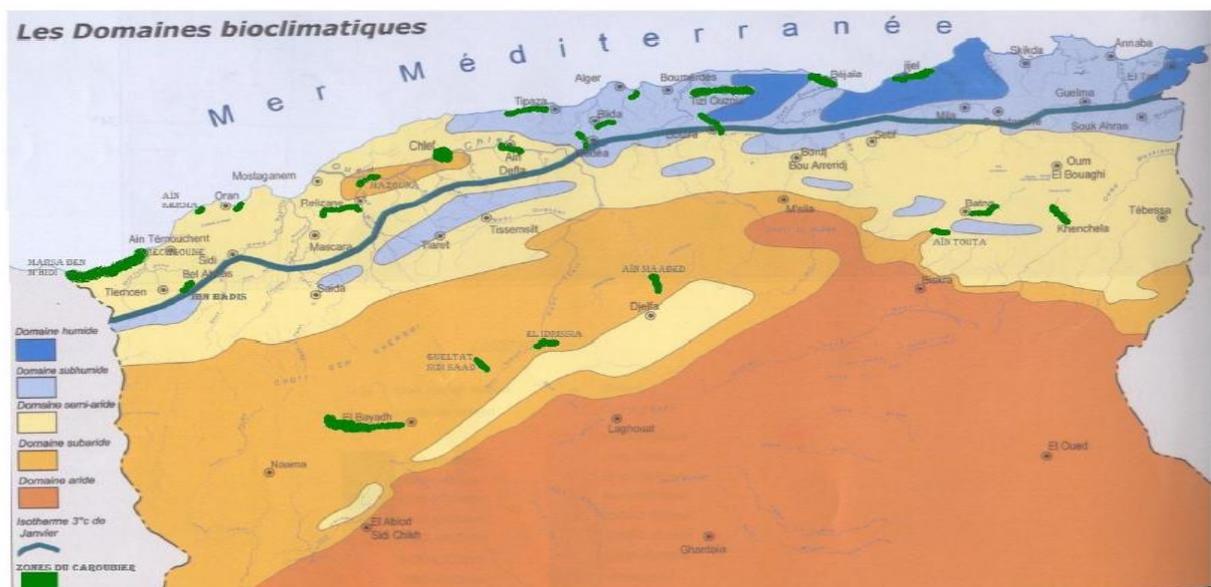
Originaire du Moyen-Orient, le caroubier est un arbre essentiellement méditerranéen d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable [46]. On le rencontre à l'état naturel principalement en Espagne, Portugal, Maroc, Grèce, Italie, Turquie, Algérie, Tunisie, Égypte, et Chypre. Il a été introduit aussi en Australie, en Afrique du Sud, aux États-Unis et en Amérique du Sud (Fig. III.2), [47].

En Algérie, le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien [37]. on le trouve à l'état naturel en association avec l'amandier, *Olea Europea* et *Pistacia Atlantica* dans les étages semi-aride chaud, subhumide et humide, avec une altitude allant de 100m à 1300m dans les vallons frais qui le protègent de la gelée ; avec une température de 5°C jusqu'à 20°C et une pluviométrie de 80mm à 600mm/an [48].

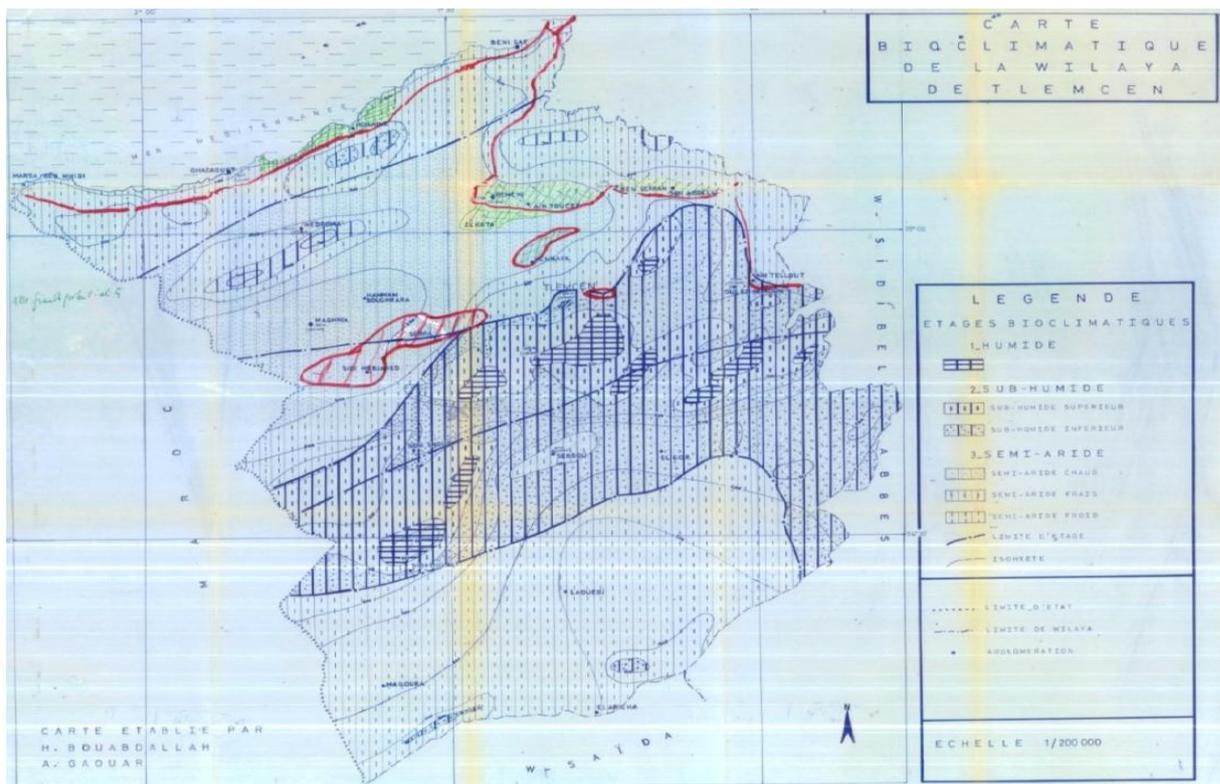
Suivant ces critères climatiques ; on a établi l'aire de répartition du caroubier en Algérie (fig. III.3) et à Tlemcen dans les régions suivantes : Sidi M'djahed, Sebra, Henaya, Tlemcen, Aïn Tellout, Sidi Abdli, Remchi, Ben Sekran, Aïn Youcef et de BeniSaf jusqu'à Marsat Ben M'hidi (fig. III.4).



Fig. (III.2): Centres d'origine et distribution du caroubier dans le monde (Batlle et Tous, 1997).



(Fig. III.3): Distribution du caroubier en Algérie suivant les domaines bioclimatiques (A.N.R.H, 2004).



(Fig. III.4) : Distribution du caroubier à Tlemcen suivant les étages bioclimatiques.

III .4.Composition chimique de la caroube :

La pulpe et les graines sont les deux principaux constituants de la gousse du caroubier et représentent respectivement 90% et 10% de son poids total. Selon plusieurs auteurs, la composition chimique de la pulpe dépend en général, du cultivar, de l'origine et parfois de la période de récolte [49].

La gousse de caroube est riche en hydrates de carbone et en fibres, elle contient une faible quantité de protéines et des teneurs négligeables en lipides ; quant à la teneur de la caroube en minéraux elle est appréciable [50].

La composition chimique de la graine a été évaluée par [41]. Qui a démontré que la graine était pauvre en minéraux en fibres et en protéines, par contre elle contient une quantité appréciable de lipides.

III .5.Intérêts et utilisations du caroubier :

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable.

En terme de produits, l'arbre et toutes ses composantes sont utiles et particulièrement le fruit.

III .5.1.Arbre :

Il est utilisé pour le reboisement et la reforestation des zones affectées par l'érosion et la désertification [36,40]. Il est également utilisé comme plante ornementale en bordure des routes et dans les jardins [35].

Actuellement, il est considéré comme l'un des arbres fruitiers et forestiers les plus performants puisque toutes ses parties (feuilles, fleurs, fruits, bois, écorces et racines) sont utiles et ont des valeurs dans plusieurs domaines [45].



Fig. (III.5) : L'arbre du caroubier (www.exoplantus.fr/.../28BC/4795/Caroubier.jpg)

III .5.2.Fruit :

Le fruit du caroubier ou la caroube, se compose d'une pulpe enveloppant des graines régulières. En effet la pulpe sucrée de la caroube est employée depuis longtemps comme nourriture de bétail à côté d'autres aliments comme la farine d'orge [51].



(Fig. III.6) : le fruit du caroubier.

III .5.3.Les autres parties de l'arbre :

Les autres parties de l'arbre sont aussi exploitées ; en effet, la fleur est utilisée par les apiculteurs pour la production du miel de caroube, alors que les feuilles sont utiles pour l'alimentation des animaux. L'écorce et les racines sont utilisées en tannerie grâce à leur teneur en tanins. Le bois du caroubier, dur, de couleur rouge, est estimé dans la charbonnerie et la menuiserie [46].

III .6.Production du caroube :

Selon les données du **FAOSTAT (2010)**, l'aire totale de la production mondiale du caroubier est estimée à 102939ha (**Tableau (III.2)**). La plus grande superficie, 83574ha, est celle de l'Europe, contre une superficie estimée à 1000ha pour l'Algérie et 13460ha pour les pays d'Afrique du Nord.

La production mondiale de caroube est estimée à 191355.64 tonnes. Elle est essentiellement concentrée en Espagne, Italie, Maroc, Portugal, Grèce, Turquie, suivie de Chypre, Algérie, Liban, et en dernier la Tunisie (**Tableau (III.3)**).

Pays	Superficie (ha) en 2004	Superficie (ha) en 2008
Algérie	1066	1000
Afrique du Nord	13526	13460
Europe	92218	83574
Monde	112711	102939

Tableau (III.2) : Superficie occupée par le caroubier (FAOSTAT 2010).

Pays	Production en tonnes (2004)	Production en tonnes (2008)
Espagne	67000	72000
Italie	24000	31224
Maroc	40000	25000
Portugal	20000	23000
Grèce	19000	15000
Turquie	14000	12100
Chypre	7000	3915
Algérie	4600	3600
Liban	3200	2800
Tunisie	1000	1000
Monde	182680	191167

Tableau(III.3) : Production mondiale de caroube (FAOSTAT 2010).

III.7. Préparation du matériel biologique végétal

Le matériel végétal, constitué de gousses de caroubier mûres, a été collecté dans deux différentes régions de l'Algérie. Les lots de gousses de chacune des deux régions de provenance ont fait l'objet d'étude physico-chimique. Ces régions donatrices appartiennent à deux étages bioclimatiques différents, semi-aride (Tlemcen), et humide (Constantine), dont la pluviométrie est respectivement de 500mm, 1200mm par an (**Fig. III.7**).

Au laboratoire, nous avons séparé la pulpe de la graine des gousses de chaque région afin de déterminer la teneur en eau. Ensuite, les quatre échantillons ont été broyés, séchés et conservés à l'abri de la lumière dans des flacons en verres pour des analyses ultérieures.



Fig. III.7 : (A) gousses et graines de caroube de Constantine, (B) gousses et graines de Tlemcen (C), pulpe broyée à droite, graines broyées à gauche

III .8.Méthodes d'analyses utilisées :

III .8.1.Les techniques d'extraction :

Le procédé d'extraction est basé sur la différence de solubilités des composés d'un mélange dans un solvant. Le mélange peut être solide ou liquide et le solvant liquide ou fluide supercritique. Dans notre travail, nous nous intéressons aux procédés d'extraction à partir d'un système solide, la plante.

Les plantes sont connues depuis longtemps dans plusieurs domaines spécialement les plantes médicinales, *Ceratonia siliqua L* est une plante beaucoup utilisé dans la médecine traditionnelle, et récemment a été utilisé dans la chimie verte comme inhibiteur de corrosion.

III.8.2. Les techniques conventionnelles :

Parmi les techniques conventionnelles, on trouve l'entraînement à la vapeur (hydrodistillation) [52], l'extraction par soxhlet [53], l'extraction en mode batch [54] et l'extraction assistée par sonication [55].

III .8.3. Principe

La pulpe de la plante le caroubier, *Ceratonia siliqua L*, séchés puis broyés sous forme de poudre.

Dans bicher de 200ml en prendre 5 g de poudre avec 100ml d'éthanol à température ambiant et sans agitation.

La filtration permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration est nommé filtrat ou permet, tandis que la fraction retenue par le filtre est nommé résidu, retentât ou gâteau.

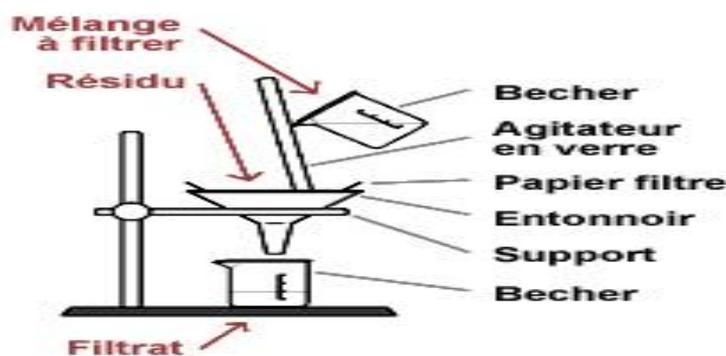
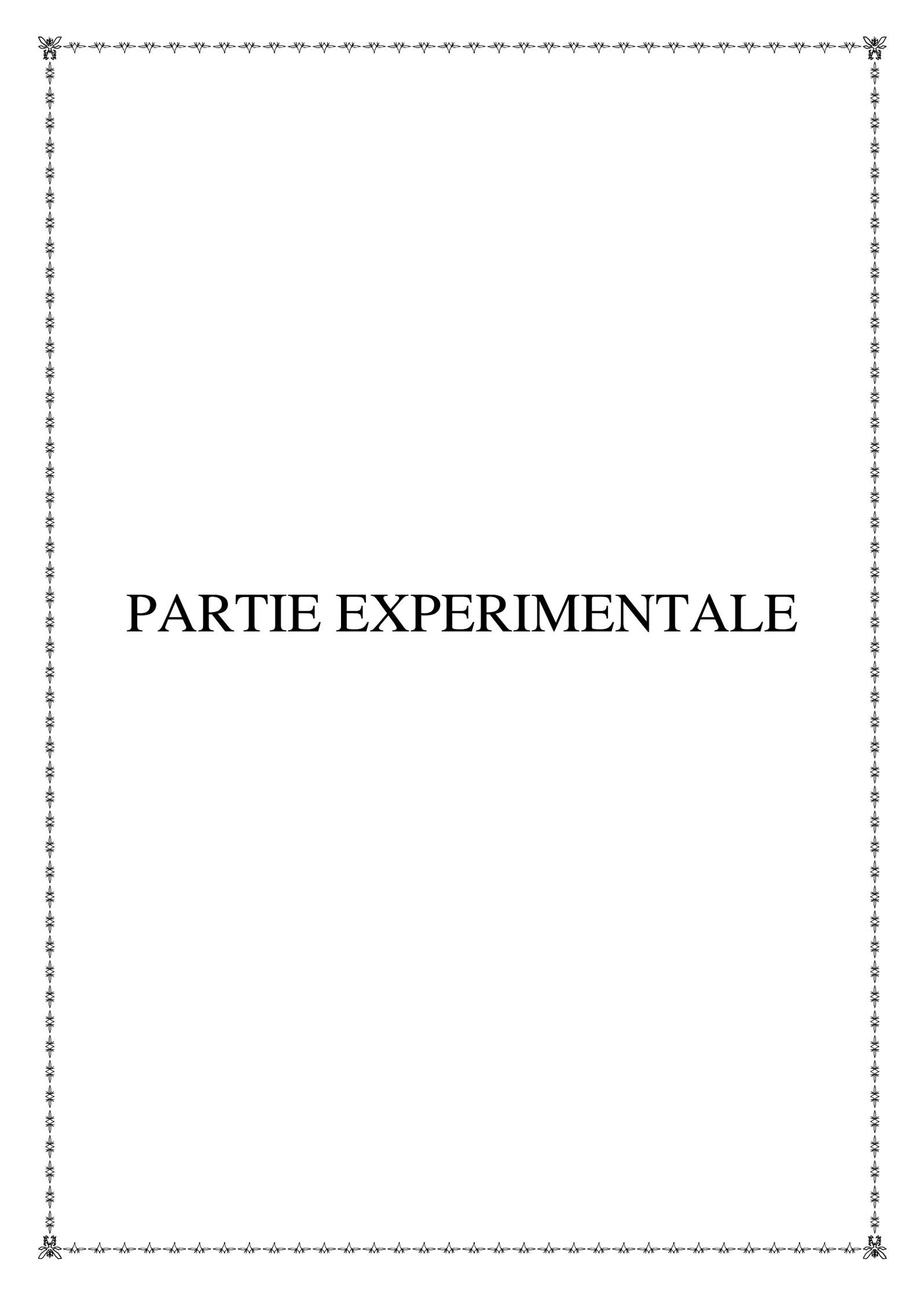
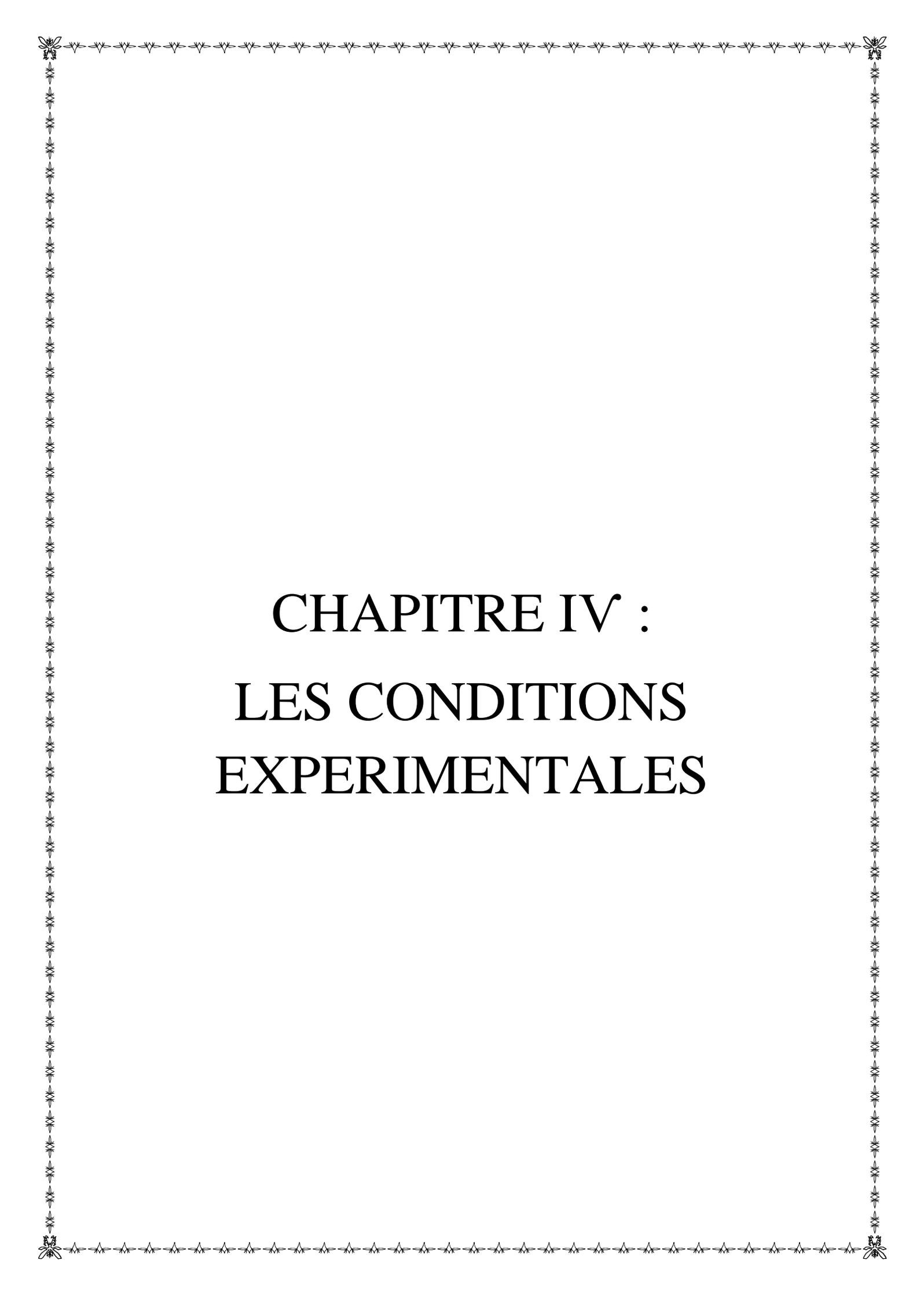


Fig. III.8. Filtration simple.



PARTIE EXPERIMENTALE



CHAPITRE IV :
LES CONDITIONS
EXPERIMENTALES

CHAPITRE IV : LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

IV.1. Description du matériau d'étude :

Le matériau sur le quel on a effectué notre étude est l'alliage de cuivre (Cu/Ni 90_10%), d'une densité moyenne de $d=8.96$, sa masse atomique moyenne est $M=63$ g/mol.

IV.2. Description du milieu d'étude :

La solution utilisée comme milieu agressif est une solution de chlorure de sodium (Na^+Cl^-) à 3.5%, c-a-d 35g/1000ml.

L'inhibiteur utilisé pour l'étude est le caroube à différents concentrations (10ppm, 50ppm, 100ppm, 200ppm, 500ppm, 800ppm, 1000ppm).

IV.3. Conditions générales des essais :

Nos essais ont été menés dans les conditions opératoires suivantes :

- Les essais ont été réalisés sans agitation.
- La vitesse de balayage de potentiel est de **30 mv/s**.
- Le domaine de balayage de potentiel pour les tests de chargement est de : **-600mv** et **200mv**.
- Le temps d'immersion est d'environ : **10min**.
- La surface de l'échantillon est de : **1.4cm²**.
- Le volume de solution est de : **200ml**.

IV.4. Le protocole opératoire

IV.4.1. préparation de surface

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 de la surface de l'échantillon a été effectuée en utilisant le matériel suivant :

*La première consiste en un polissage mécanique avec différent papiers abrasifs 400 et 1000.

*La deuxième consiste en un dégraissage à l'acétone suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

*La troisième étape consiste en un séchage des échantillons.

IV.4.2. Cellule, montage et électrolyte :

L'étude de la corrosion peut être effectuée en utilisant une instrumentation électrochimique tel que le Potentiostat/Galvanostat, cette technique nécessite un dispositif Appelé cellule électrochimique.

IV.4.2.1. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte. C'est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions (exemple la corrosion). Il ya deux types de cellules :

➤ Cellule électrolytique:

Une source de courant externe (batterie) est requise pour effectuer des réactions de transfert d'électrons.

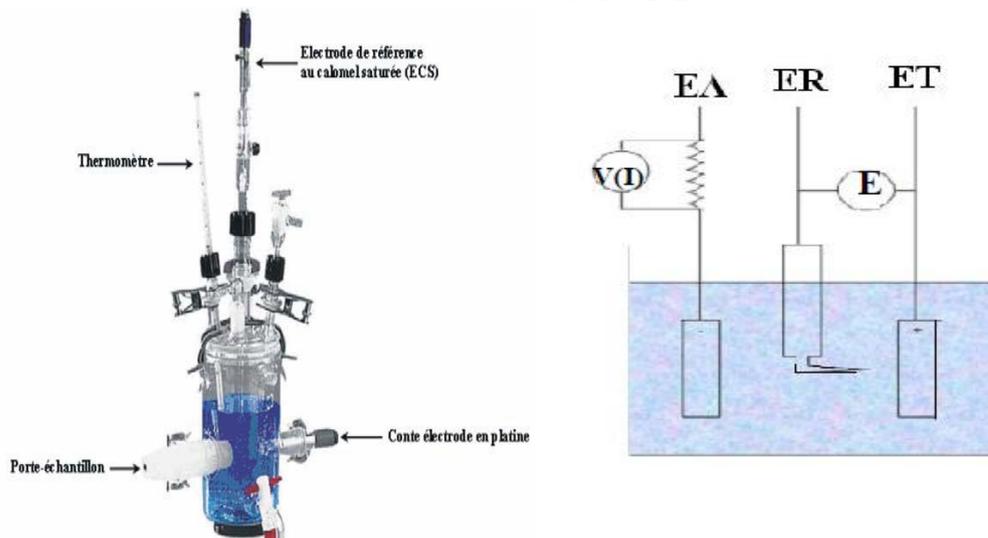


Fig. IV.1. Schéma représente le branchement de la cellule électrochimique.

➤ **Cellule galvanique:**

Produit de l'électricité à partir de réactions qui se produisent spontanément lorsque les électrodes sont connectées électriquement.

- EA: É l'électrode auxiliaire (ou contre électrode) de platine passe le courant à l'électrode de travail (échantillon) à étudier.
- ET: É l'éctrode de travail de cuivre doit être soigneusement préparée avec une zone de contact exposé connu.
- ER: É l'éctrode de référence au calomel saturé (ECS) placée à l'intérieur du capillaire de Luggin, ne transporte pas le courant de polarisation mais mesure le potentiel de l'électrode.



Fig. IV .2. *Dispositif expérimental de la technique potentiostatique.*

IV.4.2.2. Montage expérimental pour les mesures électrochimiques

Le montage utilisé de type classique, comprend un Potentiostat-galvanostat PGP model **201** SA, relié d'une part à la cellule électrochimique à trois électrodes, et d'autre part par un ordinateur qui sert à calculer tout les paramètres électrochimiques.

La cellule d'essai est composée d'un récipient de capacité 200ml, qui comporte :

- *L'électrode de travail Cu-Ni (90/10%) (E_T).
- *L'électrode de référence (Ag/AgCl) (E_R).
- *L'électrode auxiliaire (P_t).

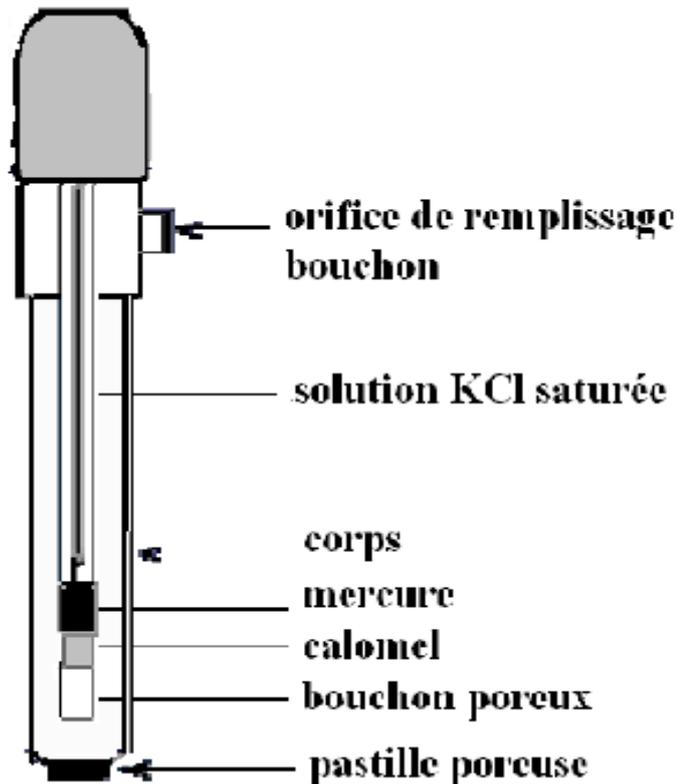


Fig. IV .3. Schéma d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

IV.4.3.préparation des solutions

Avant de lancer les manipulations on a besoin de préparer les solutions de NaCl **3.5%** sans inhibiteur, et avec inhibiteurs à différentes concentrations. Premièrement on prépare une solution de **35g/l, (la solution sans inhibiteur)**. Puis on l'utilise pour la réalisation des expériences suivantes :

On prépare **7** solutions :

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **1000ppm.**

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **800ppm.**

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **500ppm.**

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **200ppm.**

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **100ppm.**

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **50ppm.**

Solution de NaCl (3.5%) + solution de caroubier **10ppm.**

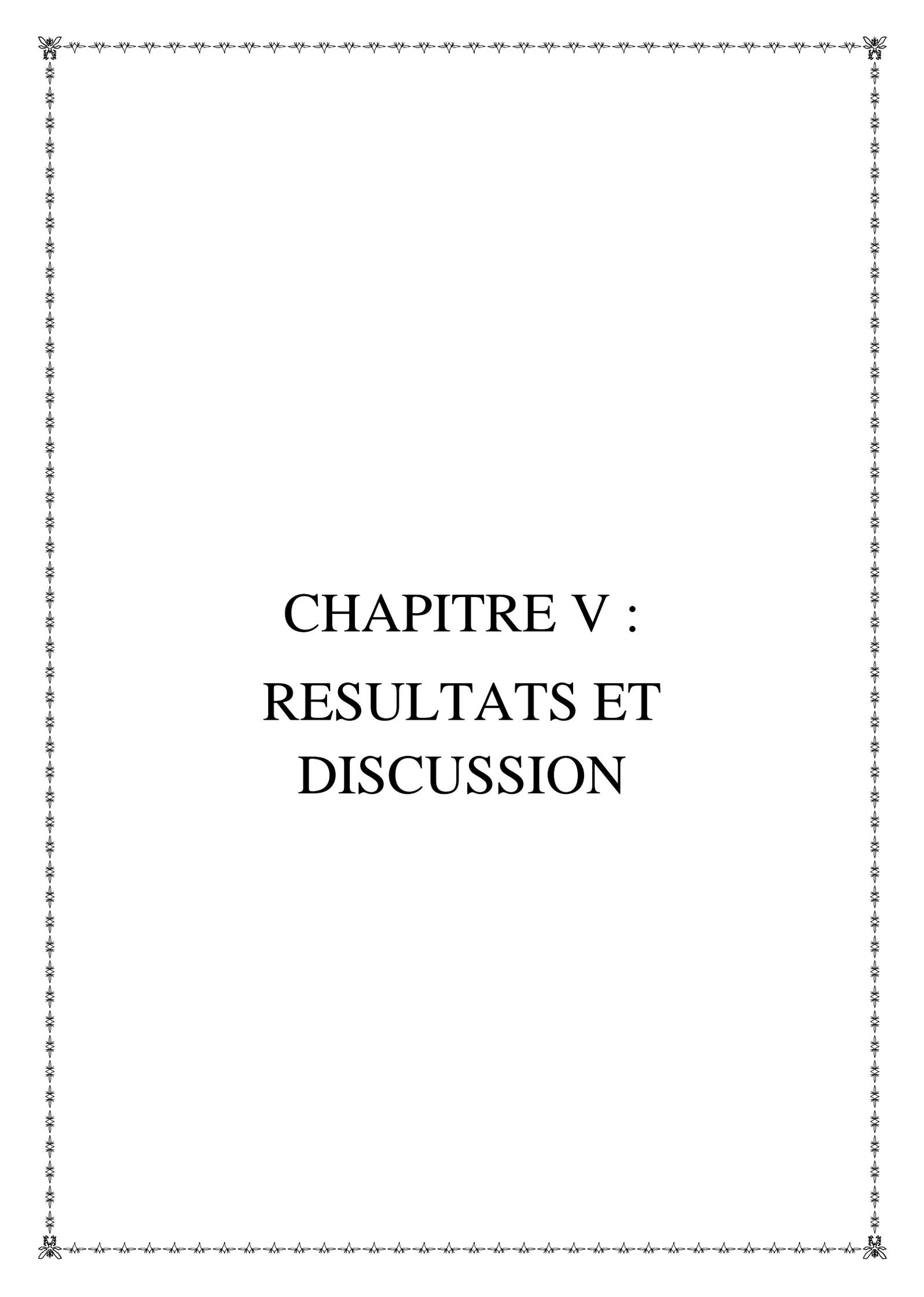
IV.4.4. Les expériences concernant les études électrochimiques

Dans cette partie on doit faire 8 essais pour :

La solution de NaCl **3.5%** sans ou avec inhibiteur (le caroube) à différentes concentrations (10, 50, 100, 200, 500, 800, 1000ppm).

Dans la cellule électrochimique on immerge l'électrode de travail dans la solution de NaCl 3.5% sans ou avec inhibiteur on attend la stabilité du potentiel abandon et on commence les mesures.

Après chaque essai l'électrode de travail subit le traitement de surface.



CHAPITRE V :
RESULTATS ET
DISCUSSION

V.1. Etude électrochimique

V.1.1. tracé des courbes de polarisation $\log i = f(E)$

Pour tracer les courbes de polarisation $\log i = f(E)$, nous avons utilisé le montage présenté dans la **Figure (IV.1)**. Dans la cellule, le courant électrique passe entre l'électrode de travail (E_t) et l'électrode auxiliaire (E_a). Le potentiel de l'électrode de travail est imposé par rapport à l'électrode de référence (E_r). Il est très important de réduire la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence pour abaisser le mieux possible la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte existant entre les deux électrodes.

La vitesse de balayage a été fixée à **10mV** par minute pour permettre aux réactions lentes d'avoir lieu.

Le calcul de la densité de courant de corrosion I_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} est effectué en extrapolant des droites de **TAFEL** anodique et cathodique vers le potentiel (E_{corr}) le point d'intersection nous donne directement I_{corr} et de E_{corr} , pente de **TAFEL** anodique (ba), pente de **TAFEL** cathodique (bc).

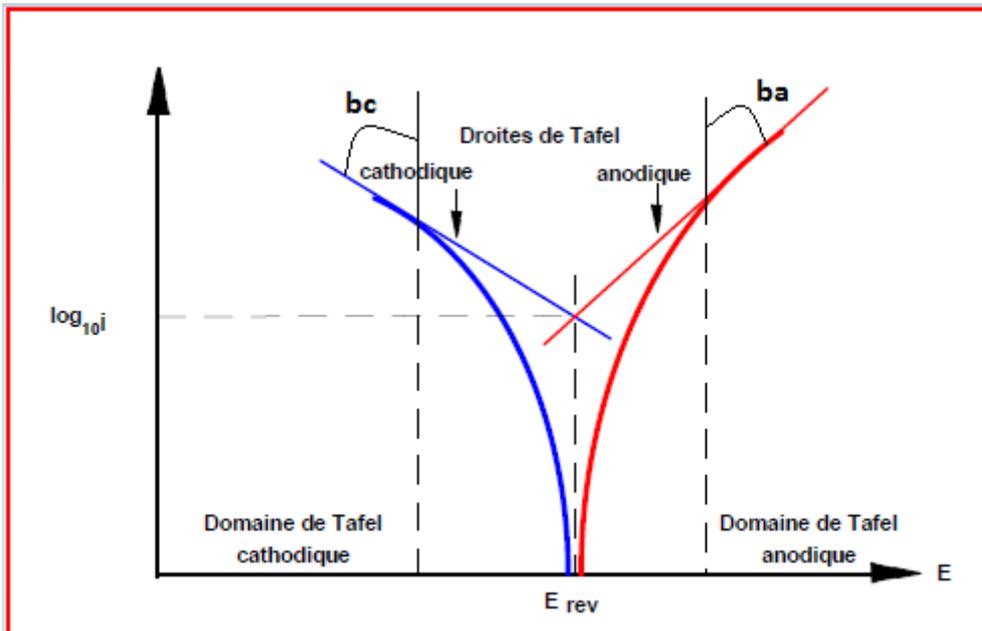


Fig. (V.1) : Méthode de l'extrapolation de TAFEL.

Pour calculer la vitesse de corrosion, par la méthode de l'extrapolation de TAFEL,

On applique la formule suivante :

$$V = I_{\text{corr}} \cdot t \cdot M \cdot 10 / n \cdot f \cdot d$$

V : vitesse de corrosion en (mm/an).

I_{corr} : densité de courant de corrosion en (A/cm²).

t : le temps qui correspond à une année (s).

M : masse molaire moyenne de l'alliage de cuivre.

n : valence du CuNi (+3).

d : densité du CuNi(90/10)%.

f : 96500C.

V.2.Représentation des résultats obtenus par des études électrochimiques :

Nous avons effectué les relevés de potentiel à partir de l'instant (t=0), qui est le moment d'immersion de l'électrode jusqu'à la stabilisation de la valeur donnée par l'appareil de mesure :

(VOLTALAB™ PGP201).

- Les concentrations en inhibiteurs sont de 0 ppm à 1000 ppm.
- La surface de l'électrode subit les mêmes opérations (polissage, dégraissage, lavage).
- Les relevés de potentiels sont effectués par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl).
- Les résultats obtenus sont présentés sous formes de courbes $E_{ab}=f(t)$.

L'efficacité inhibitrice est calculée par la formule :

$$EI(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \cdot 100$$

Concentration de caroube (ppm)	E_{COrr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Efficacité (%)	Taux de recouvrement Θ
0.00	-289.3	27.6	-	-
50	-291.3	14.86	46.16	0.461
800	-97.9	3.41	87.64	0.876
1000	-124.0	4.57	83.44	0.834

Tableau(V.1) : les résultats obtenus par les études électrochimique (région de Tlemcen).

Concentration de caroube (ppm)	E_{COrr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Efficacité (%)	Taux de recouvrement Θ
0.00	-289.3	27.6	-	-
50	-226.4	7.64	72.32	0.723
800	-11.4	1.77	93.58	0.935
1000	-245.4	12.31	55.39	0.553

Tableau(V.2) : les résultats obtenus par les études électrochimique (région de Constantine).

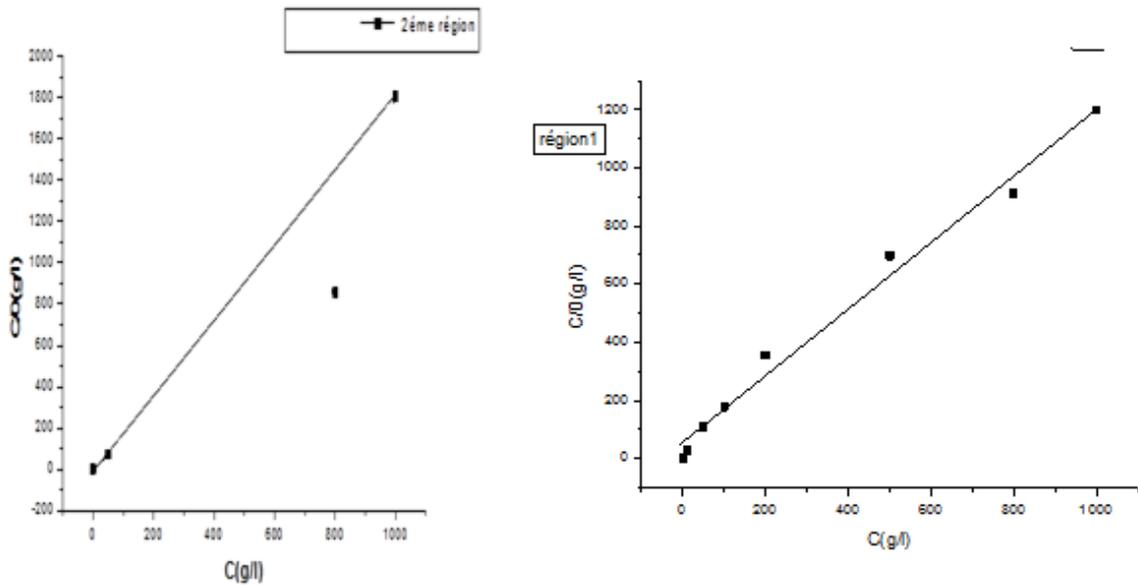


Fig. (V.2). Isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux région.

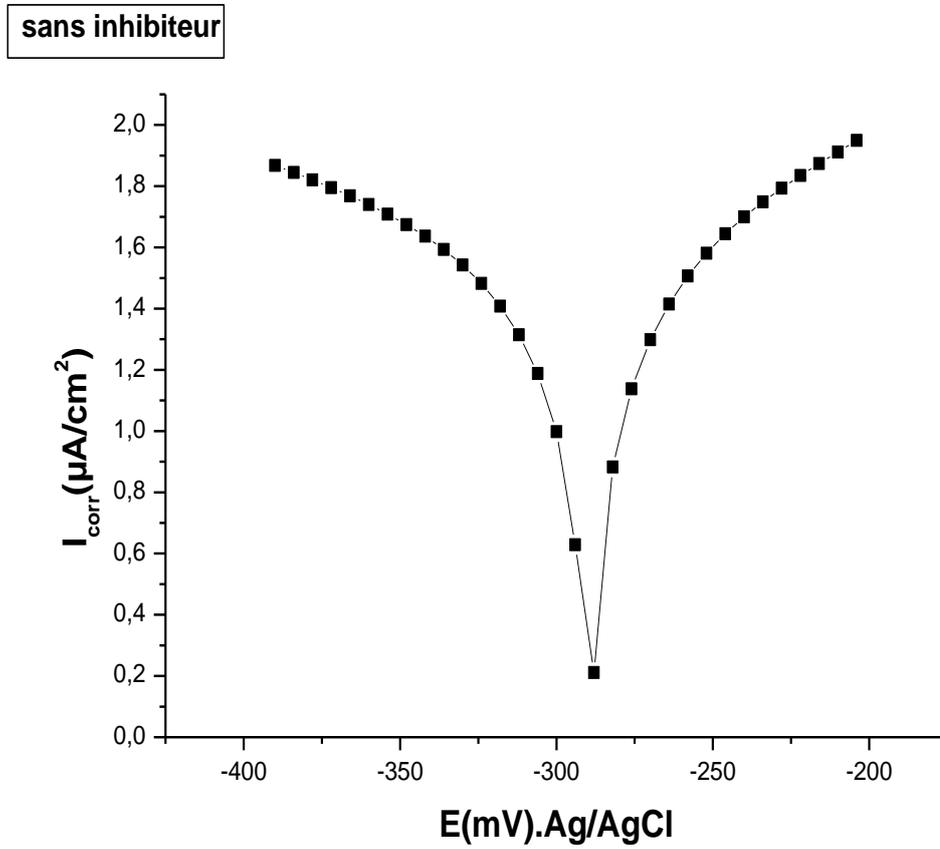
V.3.Représentation graphique :**a).Sans inhibiteur :**

Fig. (V.3).Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), sans inhibiteur.

b). avec inhibiteur la 1^{er} région :

➤ à 10ppm :

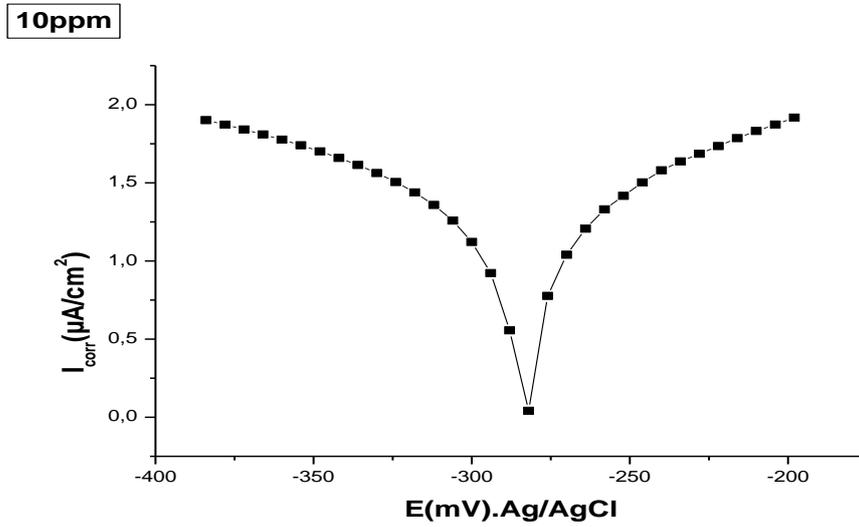


Fig. (V.4). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 10ppm d' inhibiteur.

➤ 50ppm :

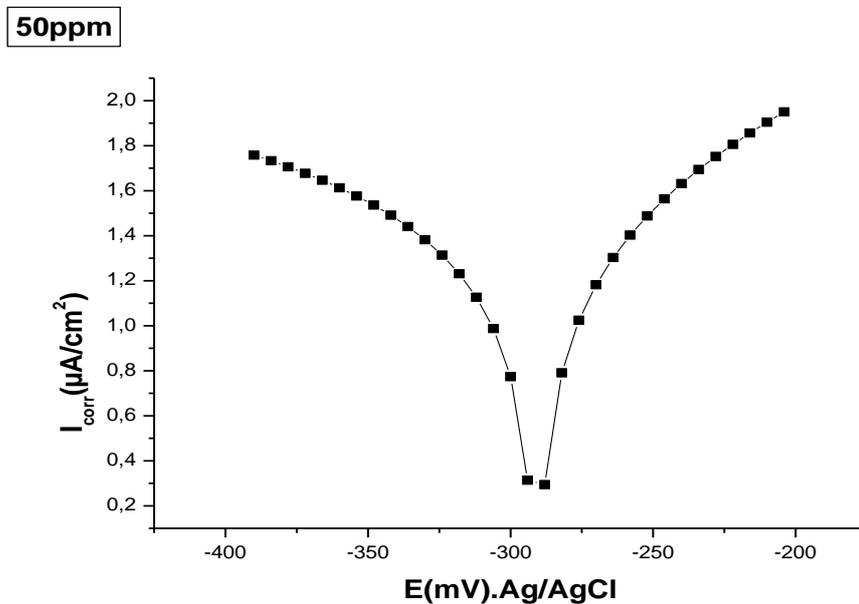


Fig. (V. 5). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 50ppm d' inhibiteur.

➤ 100ppm :

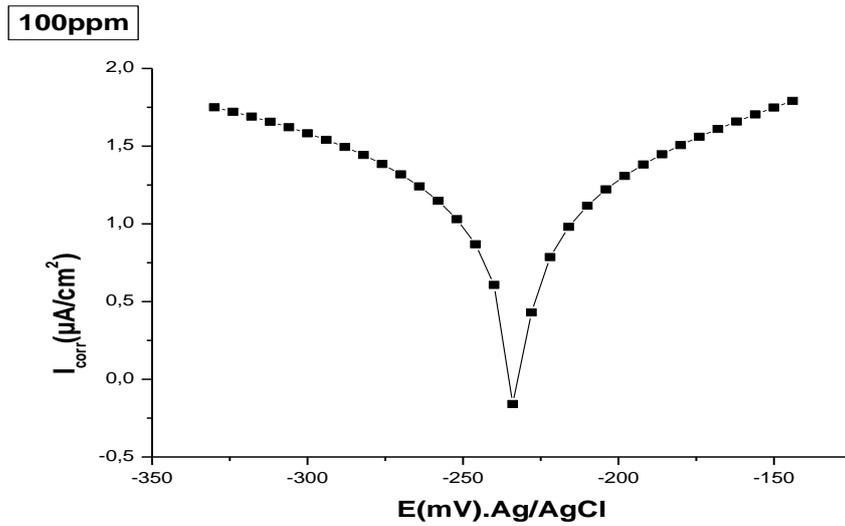


Fig. (V. 6). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 100 ppm d' inhibiteur.

➤ 200ppm :

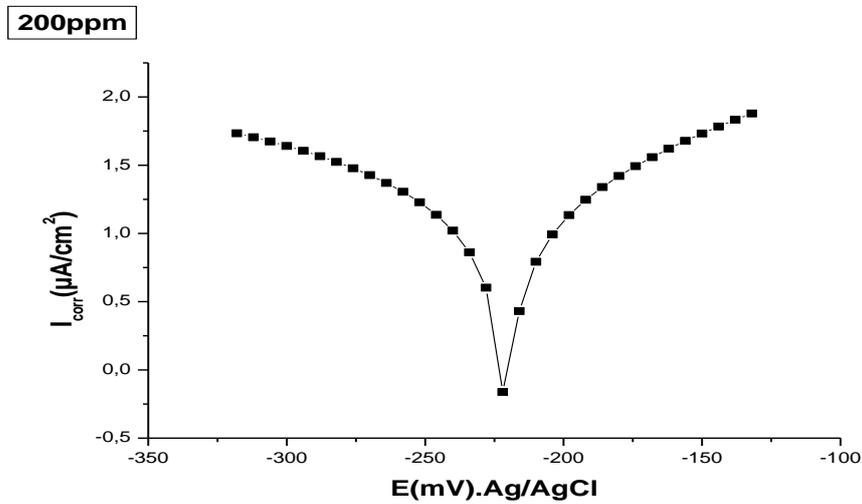


Fig. (V. 7). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 200ppm d' inhibiteur.

➤ 500ppm :

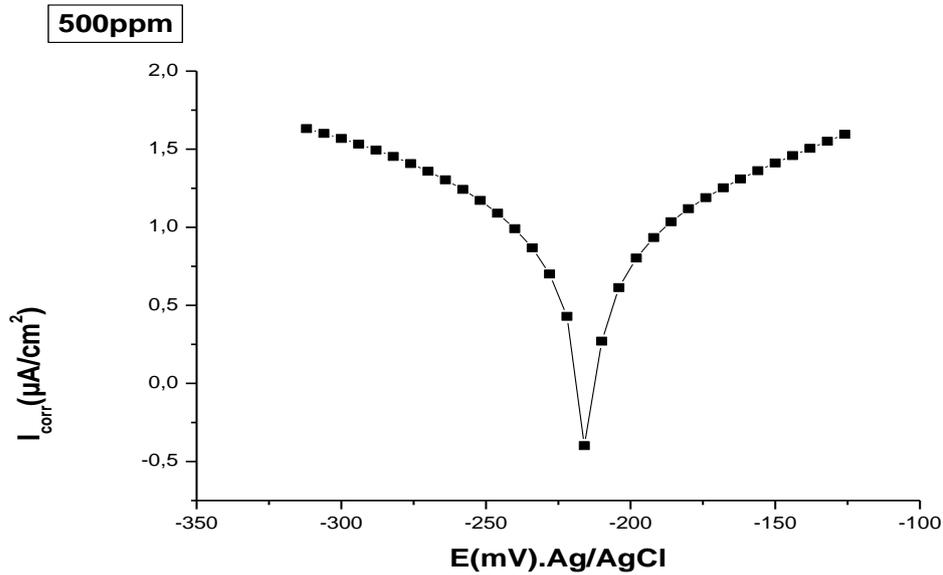


Fig. (V. 8). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 500ppm d' inhibiteur.

➤ 800ppm :

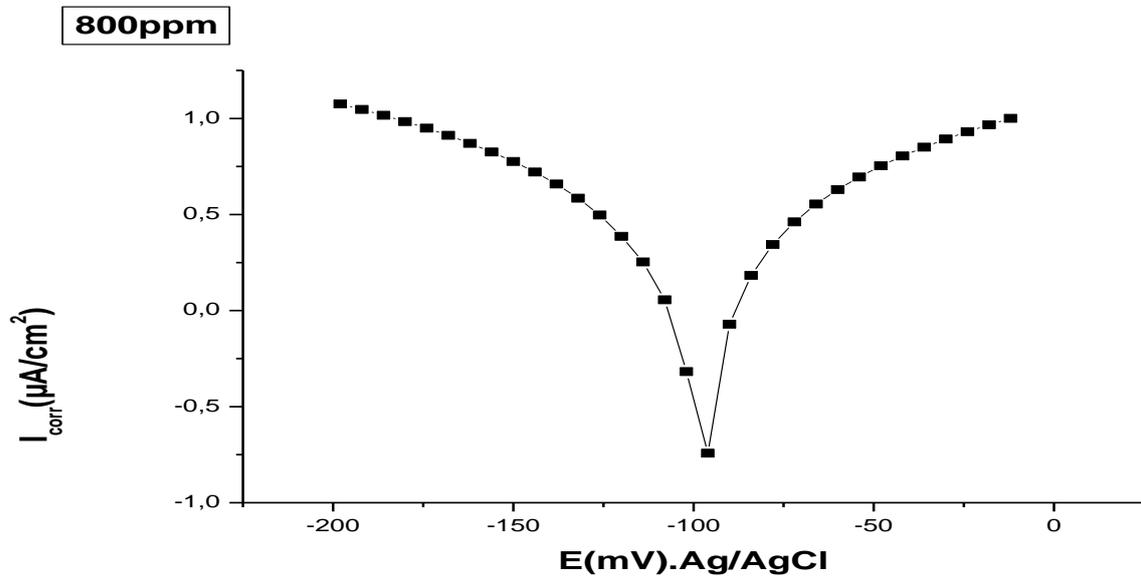


Fig. (V. 9). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 800ppm d' inhibiteur.

➤ 1000ppm :

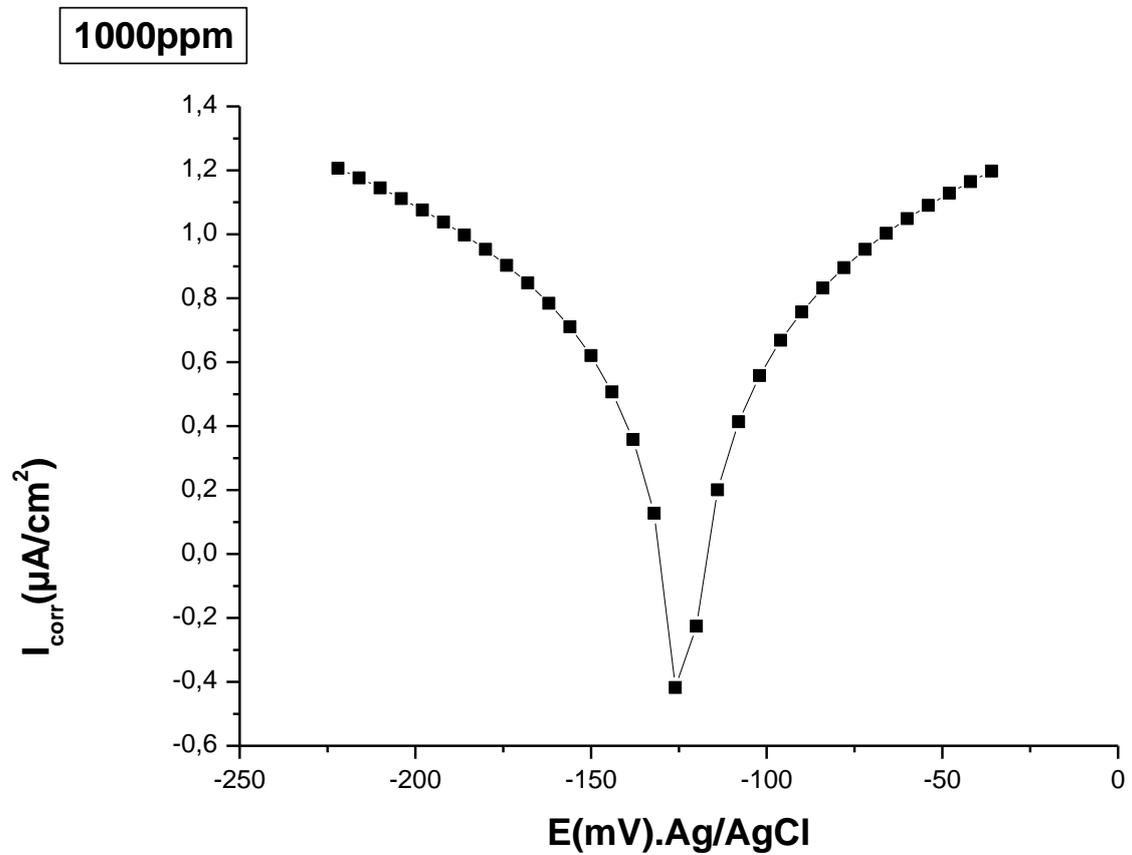


Fig. (V. 10). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), à 1000ppm d' inhibiteur.

c). Comparaison entre les différentes concentrations :

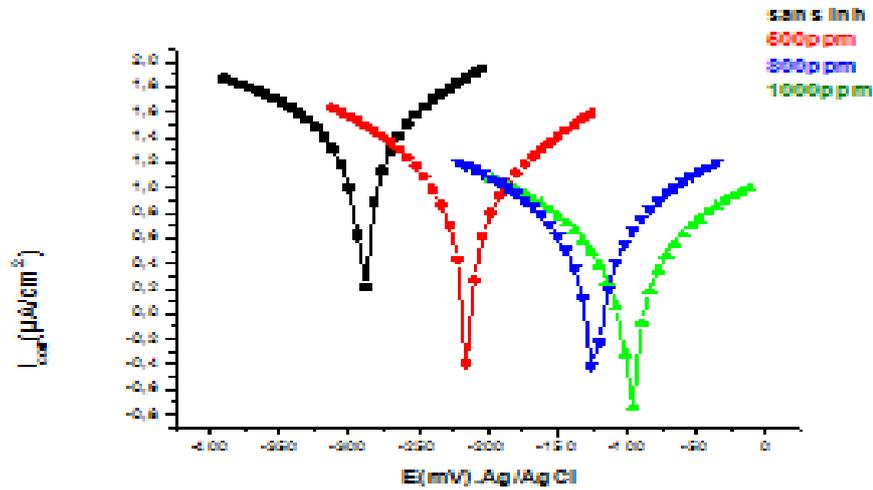


Fig. (V. 11).La superposition des Courbe de polarisation d’alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%),avec les concentrations 500ppm, 800ppm, 1000ppm d’ inhibiteur.

d). avec inhibiteur la 2^{ème} région :

➤ 50ppm (Constantin) :

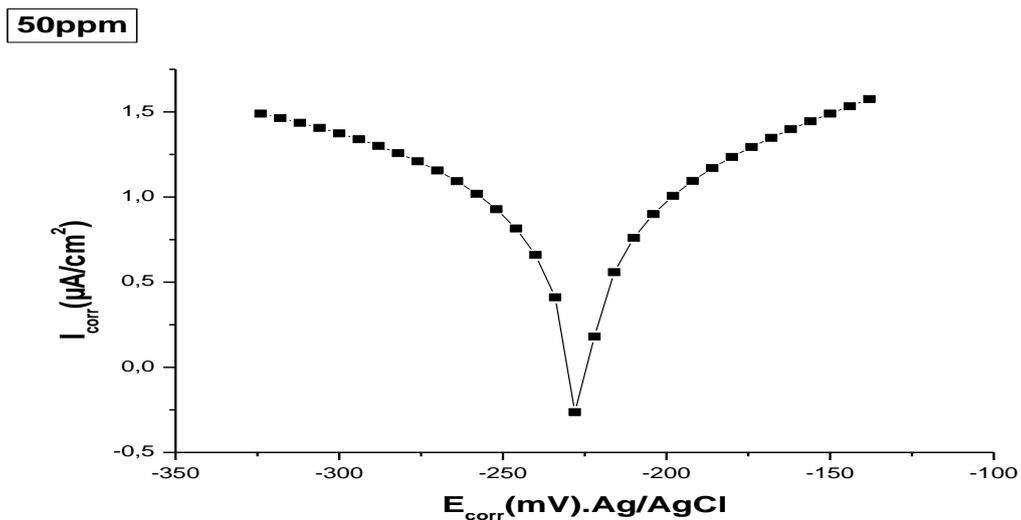


Fig. (V. 12).Courbe de polarisation d’alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), avec 50ppm d’ inhibiteur 2^{ème} région Constantin .

➤ 800ppm (Constantin) :

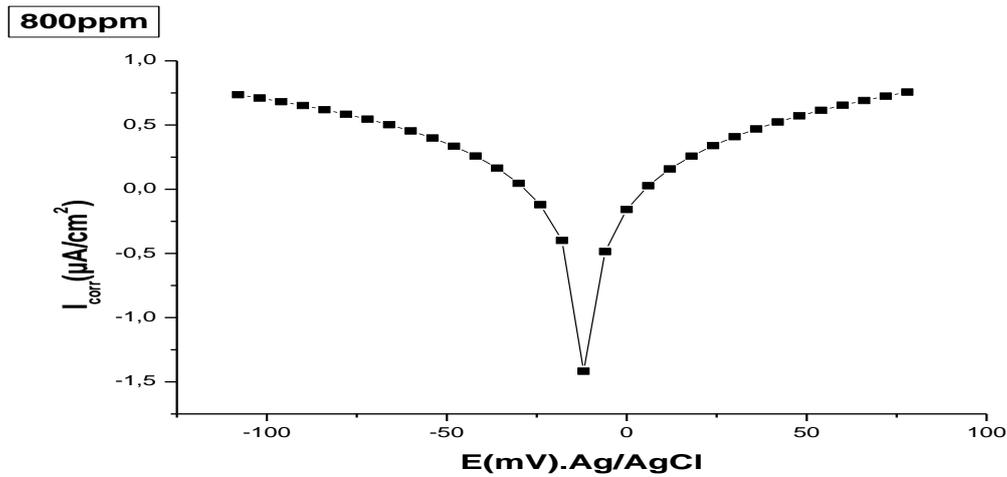


Fig. (V. 13). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), avec 800 ppm d' inhibiteur 2^{ème} région Constantin.

➤ 1000ppm (Constantin) :

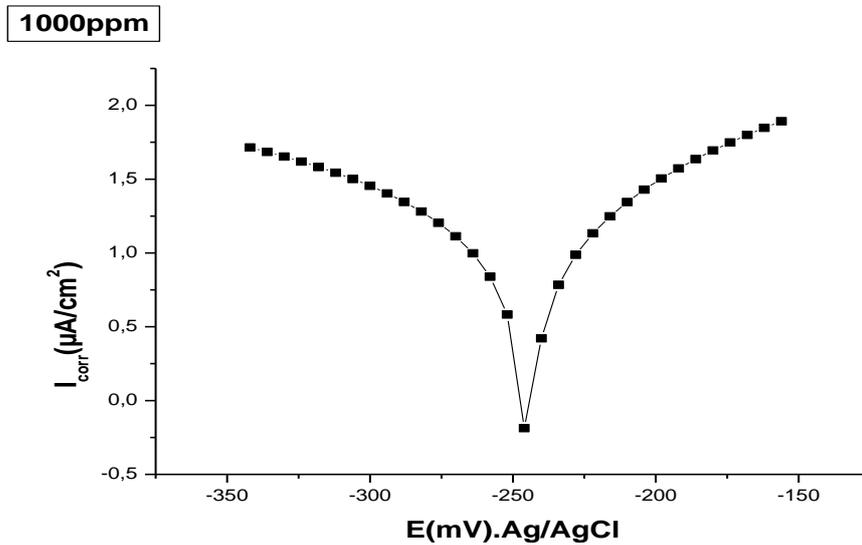


Fig. (V. 14). Courbe de polarisation d'alliage de cuivre CuNi(90/10%) dans une solution de NaCl(3.5%), avec 1000 ppm d' inhibiteur 2^{ème} région Constantin.

V.4. Interprétation Des Résultats:

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de la corrosion est de la valeur $27.6058\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

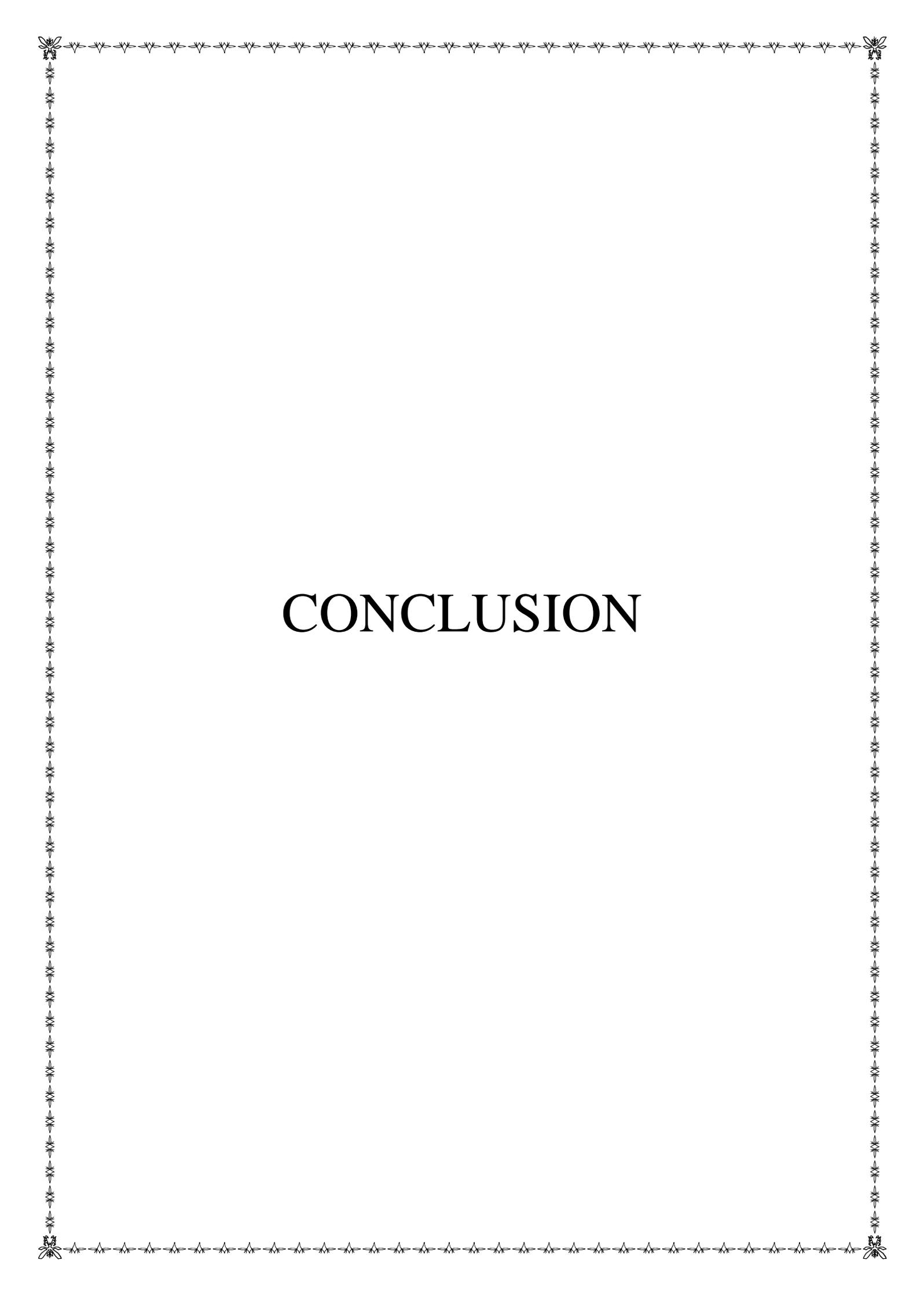
En présence de l'extrait de caroube comme inhibiteur, on observe que les densités de courants sont diminuées, c'est-à-dire l'inhibiteur protégé la surface de l'alliage et diminuée la transition des électrons entre la solution électrolytique et l'alliage de cuivre.

Dans l'intervalle de concentration (10 à 800ppm), l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration d'inhibiteur augmente.

Mais après une concentration de 800ppm l'efficacité inhibitrice est diminuée, Cette diminution en 1000 ppm est expliqué par la possibilité de :

*la désorption de quelque molécule d'extrait de caroube par l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

*l'encombrement stérique de l'extrait de caroube est arrêté la formation de double couche sur la surface de l'alliage, puisqu'il est de structure volumineux, si la protection par l'adsorption.



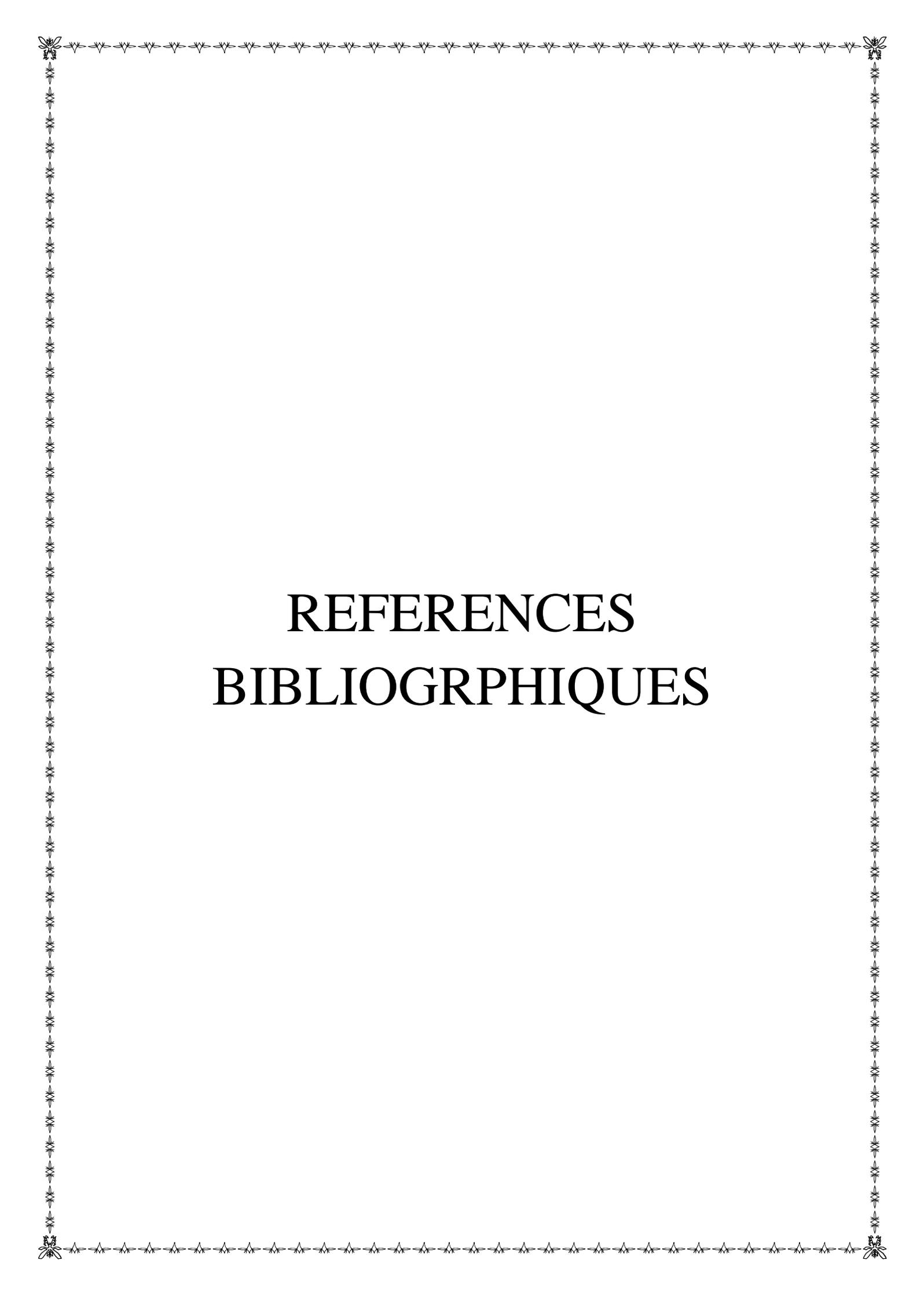
CONCLUSION

Conclusion

Ce travail décrit l'étude de comportement de la corrosion de l'alliage de cuivre (CuNi90/10%) en milieu NaCl 3.5% et l'utilisation d'un composé végétal « extrait de caroube» qui avait un effet sur la surface de cet alliage puisqu'il est constitué par des atomes organiques qui ont une activité plus élevée vis-à-vis des métaux , l'étude a été réalisée par La méthode électrochimique avec des différentes concentrations d'inhibiteur des extraits de caroube (10ppm ; 50ppm ; 100ppm ; 200 ppm ; 500ppm ; 800ppm ;1000ppm).

D'après les résultats obtenus on constate que la meilleure protection de l'alliage de Cuivre-Nikel (90/10%) contre la corrosion est dans le milieu NaCl et l'efficacité inhibitrice la plus élevée est obtenue avec une concentration de 800 ppm des extrait de caroube (87.64 % (région de Tlemcen) et 93.58% région de Constantine) dans le méthode électrochimique).

En fin d'étude les résultats obtenus par nos études ont montre la possibilité éventuelle substitution des substances inhibitrices synthétiques (contenant des éléments néfastes à la santé et même par fois toxique) par des substances naturelles qui n'ont aucun effet Indésirable sur la santé humaine.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Dieter Landolt**. Corrosion et chimie de surface des métaux traite des métaux .1er Edition PPUR, Paris, 1993.
- [2] **E. Mc Cafferty**, Introduction to Corrosion Science, Springer Science + Business Media, LLC 2010.
- [3] Conseil économique et sociale des nations unies .La pollution atmosphérique due à la corrosion. Genève ,29/05/2007.
- [4] (Centre de Perfectionnement de L'entreprise (SONATRACH), corrosion et protection contre la corrosion en milieu Industriel, (2000) ,265.
- [5] **R.D. Krusten**, et A, Ball, National Association of Corrosion Engineers, (1991), 47, (65), 359-368.
- [6] **Z. Fang, Y. Wu, et R. Zhu**, National Association of Corrosion Engineers, (1994), 50(3), 171-175.
- [7] **D. Randolt**, Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, (1993), 12, 11, 91,111-116, 332,333.
- [8] **L.LEGRAND.et G.POIRIER**, théorie des eaux naturelles, paris 1972.
- [9] **Eric, VRIGNAUD**, Eau et Environnement, Univ. Picardie, miens (1998).
- [10] Comité des techniciens, chambre syndical de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, corrosion et inhibition des puits et collectes, édition technique1981).
- [11] **L.MEHIAOUI**, corrosion au milieu aqueux (CPE 1989).
- [12] **F.MOHELLEBI**, corrosion et techniques de protection (2000 ENP).
- [13] **John CHRISTOPHER SCULLY**, corrosion protection; Masson (1995).
- [14] Comité des techniciens, chamber syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, manuel de traitement des eaux d'injection, éditions techip (1973). 31 .

- [15] **Uhlig, H.** corrosion et protection contre corrosion. DUNOD, Paris, 1970.
- [16] **Wahez, R, Devallez, B.** Chimie générale. 4emeed, O.P.U Alger publisud, Paris, 1988.
- [17] **Sloa, R.** Matériaux et technique. 15, 1994, 3.
- [18] **Romanoff, M.** Underground corrosion. Circulaire 579, National Bureau of standars, 1957.
- [19] **Normand, N, Richard, C, Wery, M.** Prevention et lute contre la corrosion. PPUR, Paris, 1972.
- [20] **Bernard Sutter du CETIM, M.** Corrosion et anticorrosion. Paris, 1997.
- [21] *Lycée Raymond LOEWY. Alliage de cuivre.*
- [22] **Karl, H. Totman.** Corrosion et protection contre la corrosion. R.F.A, Aalen, 1984.
- [23] **J.Philibert, A.Vignes, Y. Brechet, et P.Combrade,** Métallurgie du minerai au Matériau, (1998) ,946-947,985-988,990.
- [24] **Fuvelle, C.** Introduction à la corrosion-Formes et prevention .CETM, France, 1979.
- [25] **B.Del-amo, R.Romagnoli, et V.F.Vetere,** Ind.Eng.Chem.Res,(1999) ,38(6) ,2310-2314.
- [26] (Centre de Perfectionnement de L'entreprise (SONATRACH), corrosion et protection contre la corrosion en milieu Industriel, (2000), 39, 43,71.
- [27] **R.B Seymour, W.R.PASCOE, et R.D.Stout,** National Association of Corrosion Engineers, (1951), 265.
- [28] Publication De L'association Des Ingénieurs en Anticorrosion, Dégradation Microbienne Des Matériaux.
- [29] **DIETER Landolt,** corrosion et chimie de surface des métaux, presses polytechnique et universitaires romandes (1993).
- [30] **C.ROCHAIX** Electrochimie Thermodynamique –cinétique(1995).
- [31] **WALDRIP H.E.** Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 1948, vol. 4, pp. 611-618.

[32] **FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N.** Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et 32 ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp. 245-266.

[33] **Christian Fiaud.** Inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur (M-160).ETI sciences et techniques, Europe, France, 2000.

[34] langmuir, i.the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica , and platinum .j.am.chem.soc.40:1361,1918.

[35] **Batlle I., Tous J., (1997),** Carob tree *Ceratonia siliqua* L., Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 17, Gatersleben: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Rome: International Plant Genetic Resources Institute, pp. 92.

[36] **Boudy P., (1950),** Economie forestière Nord-Africain, Tome II : Monographie et traitement des essences forestières, Ed. Larose, Paris, pp.443-445.

[37] **Que zel P. et S. Santa (1963),** Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales (tome1), Editions du centre national de la recherche scientifique, pp.557.

[38] **Tucker S. C. (1992).** The developmental basis for sexual expression in *Ceratonia siliqua* (Leguminosae:Cesalpinoideae: Cassieae), Am. J. Bot. Vol.79, N°3, pp. 367-327.

[39] **Zohary M. (1973),** Geobotanical Foundations of the Middle East, vol. 2, Stuttgart.

[40] **BINER B. et al., 2007.** Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean(*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey. *Food Chemistry*, **100**, 1453-1455.

[41] **BOUZOUITA N. et al., 2007.** The analysis of crude and purified locust bean gum: a comparaison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chemistry*, **101**, 1508-1515.

[42] **DAKIA P. A. et al., 2008.** Composition and physiochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid and water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, **22**, 807-818.

[43] **PETIT M. D. & PINILLA J. M., 1995.** Production and purification of sugar syrup from carob pods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **28**, 145-152.

FAOSTAT, <http://faostat.fao.org/>, (13/03/10).

[44] **CORREIA P. J. & MARTINS-LOUCAO M. A., 2005.** The use of macronutrients and water in marginal mediterranean areas: the case of carob tree. *Field Crops Research*, **91**, 1-6.

[45] **Aafi A. (1996),** Note technique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.), Centre Nationale de la Recherche Forestière, Rabat (Maroc), pp. 10.

[46] Hariri A, N.Ouis, Sahnouni F et D.Bouhadi (2009), mise en oeuvre de la fermentation de certains ferments lactiques dans des milieux a base des extraits de caroube, rev. microbiol. ind. san et environn. pp. 37-55.

[47] Sbay H. et M. Abourouh, (2006). Apport des espèces à usages multiples pour le développement durable : cas du pin pignon et du caroubier, Centre de Recherche Forestière Haut-Commissariat aux Eaux et Forêts et à la Lutte Contre la Désertification, Rabat, pp.1-9.

[48] Rebour H. (1968), fruits Méditerranéen, la maison rustique Paris, 330pp.

[49] Orphanos P. I. and Papaconstantinou J. (1969), The carob varieties of Cyprus, Tech. Bull. 5. Cyprus Agricultural Research Institute, Ministry of Agriculture and Natural Resource, Nicosia.

[50] Avallone R, Plessi M., Baraldi M. and Monzani A. (1997), Determination of Chemical Composition of Carob (*Ceratonia siliqua*): Protein, Fat, Carbohydrates, and Tannins, Journal of food composition and analysis, Vol.10, pp.166–172

[51] Ait Chitt M., Belmir M. et Lazrak A., (2007), Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier. Transfert de technologie en Agriculture, N°153, IAV Rabat, pp.1-4.

ملخص

التآكل هو ظاهرة ذات أهمية كبيرة وخاصة من حيث تأثيرها على الأنشطة البشرية والنشاط البدني في آلات متقدمة جدا ومرافق مثل المراكز النووية والمرافق الصناعية ومرافق النفط والمعادن في اتصال مع مياه البحر . في هذا العمل، ونحن نهدف إلى إيجاد وسيلة للحد من تآكل سبائك النحاس والنيكل 90-10% واستخدام الكيمياء الخضراء لاستخراج مثبطات التآكل. هذا الأخير هو خلاصة الخروب، سيراتونيا أتبية L، والذي تم استخدامه بتركيزات مختلفة في محلول كلوريد الصوديوم، حصلنا على نتائج مرضية. وقد أجريت الدراسة من خلال طريقة الاستقطاب.

كلمات المفتاح: التآكل، والمانع للتآكل، والاستقطاب، وسبائك النحاس، الكيمياء الخضراء

RÉSUMÉ

La corrosion est un phénomène de grande importance en particulièrement termes de leur impact sur les diverses activités humaines, de l'activité physique à une machine très avancé et les installations comme les centres nucléaires, des équipements industriels, des installations du pétrole et des métaux en contact avec l'eau de mer.

Dans ce travail, nous visons à trouver un moyen de réduire la corrosion de l'alliage cuivre Cu-Ni 90-10% et l'utilisation de la chimie verte pour extraire un inhibiteur de corrosion. Ce dernier est un extrait de caroubier, *Ceratonia siliqua L*, qui a été utilisé à différentes concentrations dans une solution de NaCl, nous avons obtenu des résultats satisfaisants. L'étude a été réalisée par une méthode par potentiostat.

Mots clés : corrosion, inhibiteur de corrosion, polarisation, alliage de cuivre, chimie verte.

ABSTRACT

Corrosion is a phenomenon of great importance especially in terms of their impact on human activities, physical activity at a very advanced machines and facilities such as nuclear centers, industrial facilities, facilities for oil and metals in contact with seawater. In this work, we aim to find a way to reduce the corrosion of copper alloy Cu-Ni 90-10% and the use of green chemistry to extract a corrosion inhibitor. The latter is an extract of carob, *Ceratonia siliqua L*, which was used at different concentrations in a solution of NaCl, we obtained satisfactory results. The study was conducted by a method potentiostat.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, polarization, copper alloy, green Chemistry.