

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 de

Master professionnelle

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Par : **BOUKRIOUA Ismail**
BENSLIM Naoui

Thème

**Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur
la corrosion d'Aciers C38 en milieu acide
chlorhydrique (HCl) 0.5M**

Soutenu publiquement le : 21 /10/2014 devant le jury d'examen composé de :

| | | | |
|-----------------|------------------------|----------------------|------------------|
| Dr N. BELKHEIRI | Maitre assistant « A » | Université de Djelfa | <i>Président</i> |
| Mr A. DJEMOUI | Maître de conférences | Université de Djelfa | <i>Encadreur</i> |
| Mr M. SOUADEA | Maître de conférences | Université de Djelfa | <i>Examineur</i> |
| Dr L. SOULI | Maitre assistant « A » | Université de Djelfa | <i>Examineur</i> |

Dédicace

À Mes Très Chers Parents qui m'ont offert la plus belle chance de la vie qui est celle d'étudier, en témoignage de mon éternelle reconnaissance et de mon affection.

À Ma Très Cher Mère qui a toujours veillé sur moi.

À Mon Très Cher Père qui m'a toujours guidé.

À Ma Sœur Nadjea et Frères :

Abd aziz, Hamza, Nouh, farok, mossa , et surtout très chère frère Mohamed Zoher.

À toute ma famille Bukrioua. Zarouil.

À tous mes amis



Remerciments

Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique de l'Université Sciences et Technologie Zaine Achour Djelfa sous la direction de Docteur A. DJEMOUI, Docteur Maitre assistant « A » à l'Université Sciences et Technologique Zaine Achour Djelfa, Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour son aide et ses qualités scientifiques et humaines. Il était et il restera un exemple que je m'efforcerai de suivre tout au long de ma carrière scientifique.

Je souhaite remercier monsieur L. SOULI, Maitre assistant « A » à l'Université Sciences et Technologique Zaine Achour Djelfa,

TABLE DES MATIERES

| | |
|------------------------------|----|
| Table des matières | 04 |
| Liste des figures..... | 10 |
| Liste des tableaux | 12 |
| Liste des abréviations | 13 |
| Introduction générale..... | 15 |

Chapitre I

L'acier et ses alliages

| | |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| I.1. L'acier et ses alliages | 18 |
| I.1.1. Généralités sur L'acier et ses alliages | 18 |
| I.1.2. Histoire de l'acier | 19 |
| I.1.3.Fabrication de l'acier..... | 20 |
| I.1.3.1.Composition des aciers..... | 20 |
| I.1.4. Les différentes phases de l'acier | 22 |
| I.1.4.1.Différente « familles » d'aciers..... | 22 |
| I.1.4.2.Différentes classifications..... | 22 |
| I.1.4.2.1.Anciennes normes françaises..... | 22 |
| I.1.5. Aciers non alliés | 24 |
| I.1.5.1. Aciers non alliés à usage général (types S, E, ...). | 24 |
| I.1.5.2. Aciers spéciaux (type C)..... | 24 |
| I.1.5.3. Aciers inoxydables..... | 24 |
| I.1.6. Autres aciers alliés..... | 24 |
| I.1.6.1. Aciers faiblement alliés..... | 24 |

| | |
|----------------------------------------------------|----|
| I.1.6.2. Aciers fortement alliés | 25 |
| I.1.6.3. Aciers multiphasés | 26 |
| I.1.7. Propriétés des aciers | 26 |
| I.2. La Corrosion | 27 |
| I.2.1 Introduction | 27 |
| I.2.2. Définition | 27 |
| I.2.3 Classement selon le mécanisme d'action | 28 |
| a) Mécanisme d'action électrochimique | 29 |
| b) Mécanismes d'action interfaciale | 31 |
| I.2.4. Les différentes formes de corrosion | 32 |
| I.2.4.1. La corrosion Généralisée (uniforme) | 32 |
| I.2.4.2. La corrosion Localisée (ponctuelle) | 32 |
| I.2.4.3. La Corrosion galvanique | 33 |
| I.2.4.4. La Corrosion caverneuse | 33 |
| I.2.4.5. La Corrosion par piquûre | 34 |
| I.2.4.6. La Corrosion inter granulaire | 34 |
| I.2.4.7. La Corrosion sélective | 34 |
| I.2.4.8. La Corrosion-érosion | 35 |
| I.2.4.9. La Corrosion sous contrainte | 35 |
| I.2.5. Les facteurs de la corrosion | 36 |

Chapitre II

Les inhibiteurs de corrosion

| | |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion | 37 |
| II.1.1. Historique | 37 |
| II.1.2. Définition | 38 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.3. Conditions d'utilisation..... | 39 |
| II.1.3.1. Fonctions essentielles | 39 |
| II.1.3.2. Utilisations industrielles courantes | 40 |
| II.1.4 .Les classes d'inhibiteurs | 40 |
| II.1.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur..... | 41 |
| a) Les inhibiteurs organiques | 41 |
| b) Les inhibiteurs minéraux | 41 |
| c) <i>Composés organiques azotés</i> | 42 |
| 1 -Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif | 42 |
| 2 -Action filmante à la surface du métal | 42 |
| 3-Hydrophobisation de la surface du métal | 43 |
| d) Composés organiques soufrés | 43 |
| e) Composés organiques oxygénés..... | 43 |
| II.1.5 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide..... | 44 |
| II.1.5.1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide..... | 44 |
| II.1.5.2 Mécanismes d'action..... | 44 |
| II.1.6. Pouvoir protecteur..... | 46 |
| II.1.7 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux..... | 46 |
| II.1.8.Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion..... | 48 |
| II.1.8.1. Mesure du potentiel de corrosion..... | 48 |
| II.1.8.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel..... | 48 |
| II.1.8.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire..... | 49 |
| II.1.8.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 49 |
| II.1.9. Conclusion..... | 49 |
| II. Généralité sur de coloquinte et Mode extraction de coloquinte..... | 50 |
| II.2. Généralité sur de coloquinte..... | 50 |

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| II.2.1.Famille des cucurbitacées..... | 50 |
| II.2.2.Genre citrouilles..... | 50 |
| II.2.3.Espèce citrouilles colocynthis..... | 50 |
| II.2.3.1. Noms vernaculaires | 51 |
| II.2.3.2.taxonomie | 51 |
| II.2.3.3.description botanique..... | 52 |
| II.2.3.3.1-feuilles | 52 |
| II.2.3.3.2-fruits | 52 |
| II.2.3.3.3- FLEURS..... | 53 |
| II.2.3.3.4-GRAINES..... | 54 |
| II.2.3.3.5-RACINES..... | 54 |
| II.2.3.3.6-TIGES..... | 54 |
| II.2.3.4-REPARTIRION GEOGRAPHIQUE..... | 55 |
| II.2.3.5-CONSTITUANT PHYTOCHIMIQUES | 55 |
| II.2.4.L'utilisation traditionnelle et de l'activité..... | 57 |

Chapitre III

Technique d'études est conditions expérimentales

| | |
|--------------------------------------------------|----|
| III. Introduction | 58 |
| III.1. Extrait brut de le coloquinte..... | 58 |
| III.2.Comment Extrait brut de le coloquinte..... | 59 |
| III.3.Préparation des solutions de tests..... | 60 |
| III.3.1. Préparation de l'échantillon..... | 60 |
| III.3.2. Polissage mécanique | 60 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.3.3.PREPARATION DES SOLUTIONS..... | 60 |
| III.3.3.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique de différentes normalités... | 60 |
| III.4. préparation de surface..... | 60 |
| III.5. Polissage chimique (satinage) | 61 |
| III.6. PREPARATION DES SOLUTIONS..... | 61 |
| III.6.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique (0.5N HCl)..... | 61 |
| III.6.2. Préparation des solutions inhibitrices..... | 61 |
| III.7. Isotherme de Langmuir d'adsorption | 62 |
| III.8. ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR SUR LA CORROSION DE L'ACIER | 62 |
| III.8.1. Par la méthode de perte de corrosion | 62 |
| III.8.1.1.Sans inhibiteur | 62 |
| III.8.1.2.Avec inhibiteur | 62 |
| III.8.2. Etude de corrosion par potentiostatique..... | 63 |
| III.8.3. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage..... | 63 |
| III.8.4.Manipulation de la technique potentiostatique..... | 65 |

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|----------------------------------------------------------------|----|
| IV.1 INTRODUCTION | 66 |
| IV.2. METHODE POTENTIOSTATIQUE..... | 66 |
| IV.2.1. ETUDE DE L'EVOLUTION DU POTENTIEL EN FONCTION DU TEMPS | |
| E=f(t)..... | 66 |
| IV.3. Représentation graphique..... | 67 |
| IV.3.1. L'ETUDE SANS INHIBITEUR..... | 67 |
| a) Sans inhibiteur..... | 67 |
| b) Avec inhibiteur : (les pelures)..... | 67 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| c) Avec inhibiteur : (les Graines)..... | 68 |
| d) Avec inhibiteur : (Le pulpe)..... | 69 |
| IV.4. Effet de concentration..... | 70 |
| IV.4.1. Résultats et interprétation..... | 70 |
| IV.5. Effet de la température (20.35 et 45)°C sur la corrosion de l'alliage d'aciers 0.5N HCl71 | |
| a) Avec inhibiteur (des pelures) | 71 |
| b) Avec inhibiteur (des Graines) | 72 |
| c) Avec inhibiteur (de la pulpe) | 73 |
| IV.6. Isotherme de Langmuir d'adsorption | 74 |
| IV.7. INTERPRETATION DES RESULTATS | 76 |
| IV.8. CONCLUSION..... | 76 |
| Conclusion générale..... | 77 |
| REFERENCE BLBLIOGRAPHIQUE..... | 78 |

Liste de Figure

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure. I.1.1 : Diagramme de phase fer-cémentite, permettant de visualiser les conditions d'existence des formes d'acier..... | 21 |
| Figure I.2.1 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide..... | 28 |
| Figure I.2.2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide..... | 30 |
| Figure I.2.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique..... | 31 |
| Figure I.2. 4 : Corrosion uniforme..... | 32 |
| Figure I.2. 5: corrosion Localisé..... | 32 |
| Figure I.2.6: corrosion galvanique..... | 34 |
| Figure I.2.7 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C..... | 34 |
| Figure I.2.8: corrosion caverneuse..... | 35 |
| Figure I.2.9: corrosion par piqûre..... | 35 |
| Figure I.2.10: corrosion inter granulaire..... | 35 |
| Figure I.2.11: corrosion sélective..... | 36 |
| Figure I.2.12: corrosion érosion..... | 36 |
| Figure I.2.13: corrosion sous contrainte..... | 36 |
| Figure II.1.1 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux... | 45 |
| Figure II.2.1: Feuilles de coloquinte | 52 |
| Figure .II.2.2 : fuits de coloquinte..... | 53 |
| Figure II.2.3: fleur de coloquinte..... | 53 |
| Figure. II.2.4: graines de coloquinte..... | 54 |
| Figure. II.2.5: tige de coloquinte..... | 54 |
| FIGURE II.2.6: Citrullus coloquinte | 55 |
| Figure III.1 : Méthode d'extraction..... | 59 |
| Figure III.2: Procédé de séparation d'évaporation..... | 59 |
| Figure III.3: La méthode d'extraction de brut (A) les pelures; (B) les graines (C) la pulpe..... | 59 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III.4 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel..... | 63 |
| Figure III.5 : La cellule électrolytique..... | 64 |
| Figure III.6 : Dispositif expérimental de la technique potentiostatique..... | 64 |
| Figure IV.1: Courbe de polarisation de l’alliage d’acier dans une solution de 0.5N HCl sans inhibiteur | 67 |
| Figure IV.2: Courbe de polarisation des les pelures l’alliage d’acier dans une solution de 0.5N HCl Avec inhibiteur..... | 68 |
| Figure IV.3: Courbe de polarisation les Graines de l’alliage d’acier dans une solution de 0.5N HCl Avec inhibiteur..... | 70 |
| Figure IV.5: Efficacité inhibitrice des extraits bruts coloquinte de la corrosion de l’acier dans les solutions (0.5N) de HCL avec des différentes concentrations 100ppm, 300ppm, 500ppm, 700ppm, 1000ppm..... | 71 |
| Figure IV.6: Efficacité inhibitrice des pelures en fonction de température $Eff = f(C^\circ)$ | 72 |
| Figure IV.7: Efficacité inhibitrice des Graines en fonction de température $Eff = f(C^\circ)$ | 73 |
| Figure IV.8: Efficacité inhibitrice la pulpe en fonction de température $Eff = f(C^\circ)$ | 74 |
| Figure IV.9. L’isotherme de Langmuir à l’adsorption de des extraits bruts coloquinte à la surface de la plaque en milieu 0.5 N HCl..... | 75 |

Liste de Tableau

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I.2.1 : les principaux facteurs de corrosion..... | 37 |
| Tableau II. 1.1 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl..... | 47 |
| Tableau II.2.1 résume la composition en métabolite secondaire des différentes parties de la coloquinte (<i>Citrullus Colocynthis</i>)..... | 59 |
| Tableau III.1 : Propriétés physiques des alliages l'acier..... | 60 |
| Tableau IV.1 : Valeurs de polarisation dans Sans inhibiteur un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion..... | 67 |
| Tableau IV. 2: Valeurs de polarisation dan les pelures s un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion..... | 68 |
| Tableau IV. 3: Valeurs de polarisation dans les Graines un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion..... | 68 |
| Tableau IV. 4: Valeurs dans polarisation Le pulpe un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion..... | 69 |
| Tableau IV.5 : résultat de milieu 0.5 N HCl à température 20°C après 20 minutes d'immersion..... | 70 |
| Tableau IV.6: Variation de l'efficacité l'inhibiteur des pelures par température..... | 71 |
| Tableau IV.7: Variation de l'efficacité l'inhibiteur des Graines par fonction température..... | 72 |
| Tableau IV.8: Variation de l'efficacité l'inhibiteur de la pulpe par fonction température..... | 73 |
| Tableau IV.9. résultat de l'isotherme de Langmuir en milieu HCl 0.5 N à température 20°C..... | 74 |
| Tableau IV.10 : Paramètres thermodynamique..... | 76 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| M | Métal. |
| M⁺ⁿ | Ion métallique. |
| Ox | Oxydant. |
| Red | Réducteur. |
| né | Nombres d'électrons échangés dans la réaction. |
| Réa | réaction. |
| XO₄⁻ⁿ | Oxo-anion. |
| I | Intensité de courant. |
| E | potentiel. |
| I_{corr} | Densité de courant de corrosion. |
| i_{corr}^{inh} | Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur. |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion. |
| ppm | Partie par million. |
| ECS | Electrode au calomel saturé. |
| Log | Logarithme décimal. |
| I_a | courant anodique. |
| I_c | courant cathodique. |
| µm | micromètre. |
| µA | microampère. |
| mV | millivolt. |
| θ | Taux de recouvrement. |
| K | Constantes d'équilibre de l'adsorption. |
| C_I | Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. |

ΔG_{ads} L'énergie libre standard d'adsorption.

NACE National Association of Corrosion Engineers.

R La constante du gaz parfait.

T Température en °K.

EI l'efficacité inhibitrice.

INTRODUCTION GENERALE

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

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder sont généralement conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anti-corrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [2].

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

Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité. systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C).

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

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables [3].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tarte non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

C'est dans ce contexte que l'une des thématiques de l'équipe d'électrochimie de l'UMR ECOFOG est axée sur l'étude de molécules issues des espèces d'arbres de bois de Guyane pouvant offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis des alliages métalliques et notamment les aciers. Les travaux sont entrepris, entre autre, sur la

caractérisation électrochimique de diverses molécules et notamment d'alcaloïdes afin de ralentir la corrosion d'aciers utilisés en pH acides ou neutres.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des alcaloïdes de *Geissospermum laeve* et d'*Aspidosperma album*. Nous avons ensuite réalisé une étude électrochimique afin de qualifier ces molécules comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide 0.5M. Le but est de trouver des alcaloïdes biodégradables, respectueux de l'environnement et susceptibles d'inhiber temporairement la corrosion de cet acier (les taux d'inhibition devront être au moins aussi élevés que ceux décrits dans la littérature).

L'objectif poursuivi vise également à valoriser des espèces de plantes trouvées dans le désert algérien riche de sa biodiversité dont le potentiel est, à nos jours encore, mal connu et qui constitue un laboratoire de recherche unique au monde.

CHAPITRE I

PARTIE 1

I.1. L'acier et ses alliages

I.1.1. Généralités sur L'acier et ses alliages

L'**acier** est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2,14 % en masse). La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : en deçà de 0,008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de " fer " ; au-delà de 2,14 %, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage ; on parle d'acier « doux, mi-doux, mi-dur, dur ou extra-dur » (classification traditionnelle) ^[4].

On modifie également les propriétés des aciers en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et on parle d'aciers **alliés**. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes) prenant en surface ou à cœur de la matière ; on parle alors d'aciers **traités** ^[5].

Outre ces diverses potentialités, et comparativement aux autres alliages métalliques, l'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées dans les propriétés mécaniques fondamentales :

- résistance aux efforts : module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique ;
- dureté ;
- résistance aux chocs (résilience).

D'autre part, leur coût d'élaboration reste relativement modéré, car le minerai de fer est abondant sur terre (environ 5 % de l'écorce) et sa réduction assez simple

(par addition de carbone à haute température). Enfin les aciers sont pratiquement entièrement recyclables grâce à la filière ferraille ^[6].

On peut néanmoins leur reconnaître quelques inconvénients, notamment leur mauvaise résistance à la corrosion, mais à laquelle on peut remédier, soit par divers traitements de surface (peinture, brunissage, zingage, galvanisation à chaud, etc.), soit par l'addition d'éléments réalisant des nuances dites " inoxydables ". Par ailleurs, les aciers sont difficilement moulables, donc peu recommandés pour les pièces volumineuses de formes complexes (bâtis de machines, par exemple). On leur préfère alors des fontes. Enfin, lorsque leur masse volumique est compromettante (dans secteur aéronautique par exemple), on se tourne vers des matériaux plus légers (alliages à base d'aluminium, composites, etc.), mais parfois beaucoup plus chers.

De ce fait, les aciers restent privilégiés dans presque tous les domaines d'application technique : équipements publics (rails, signalisation), bâtiment (armatures, charpentes, ferronnerie, quincaillerie), moyens de transport (carrosseries, transmission), composants mécaniques (visserie, ressorts, câbles, roulements, engrenages), outillage de frappe (marteaux, burins, matrices) et de coupe (fraises, forets, porte-plaquette). Les aciers sont aussi très présents dans des produits destinés au grand public (meubles, ustensiles de cuisine) : cette liste est loin d'être exhaustive ^[7].

I.1.2. Histoire de l'acier

Depuis l'Âge du fer, on utilisait les bas fourneaux pour produire des massifs composés de fer et d'acier, qui devait ensuite être travaillé à la main par les forgerons.

On considère souvent Réaumur comme le fondateur de la sidérurgie scientifique moderne. Il réalise de très nombreuses expériences afin d'améliorer la fabrication de l'acier et publie le résultat de ses observations en 1712.

L'acier est apparu par l'évolution de la métallurgie, vers 1786. Cette année-là, trois savants français, Berthollet, Gaspard Monge et Vandermonde, caractérisèrent trois types de produits obtenus à partir de la coulée des hauts-fourneaux : le fer, la fonte et l'acier. L'acier était alors obtenu à partir du fer, lui-même produit par affinage de la fonte issue du haut-fourneau. L'acier était plus dur que le fer et moins fragile que la fonte.

Au XIX^e siècle sont apparues des méthodes de fabrication directe de conversion de la fonte, avec les convertisseur Bessemer en 1856 (Henry Bessemer) le procédé Thomas-Gilchrist en 1877 (Sidney Gilchrist Thomas et Percy Carlyle Gilchrist de déphosphoration de la fonte et Siemens-Martin. Ces découvertes, permettant la fabrication en masse d'un acier de " qualité " (pour l'époque), participent à la Révolution industrielle. Enfin, vers la seconde moitié du XIX^e siècle, Dmitry Chernov découvre les transformations polymorphes de l'acier et établit le diagramme binaire fer/carbone, faisant passer la métallurgie de l'état d'artisanat à celui de science ^[4].

I.1.3.Fabrication de l'acier

I.1.3.1.Composition des aciers

On distingue plusieurs types d'aciers selon le pourcentage de carbone qu'ils contiennent :

- les aciers hypoeutectoides (de 0,008 à 0,77 % de carbone) qui sont les plus mous ;
- les aciers eutectoides (0,77 % de carbone) ;
- les aciers hypereutectoides (de 0,77 à 2,11 % de carbone) qui sont les plus durs ;

La structure cristalline des aciers à l'équilibre thermodynamique dépend de leur concentration (essentiellement en carbone mais aussi des autres éléments d'alliage), et de la température. On peut aussi avoir des structures hors équilibre (par exemple dans le cas d'une trempe).

La structure du fer pur dépend de la température :

- en dessous de 721°C et au-dessus de 1 400°C le fer (fer α) a une structure cristalline cubique à corps centré (structure cristalline à température ambiante) ;
- entre 721°C et 950°C jusqu'à 1 400°C le fer (fer γ) a une structure cristalline cubique à faces centrées ^[8].

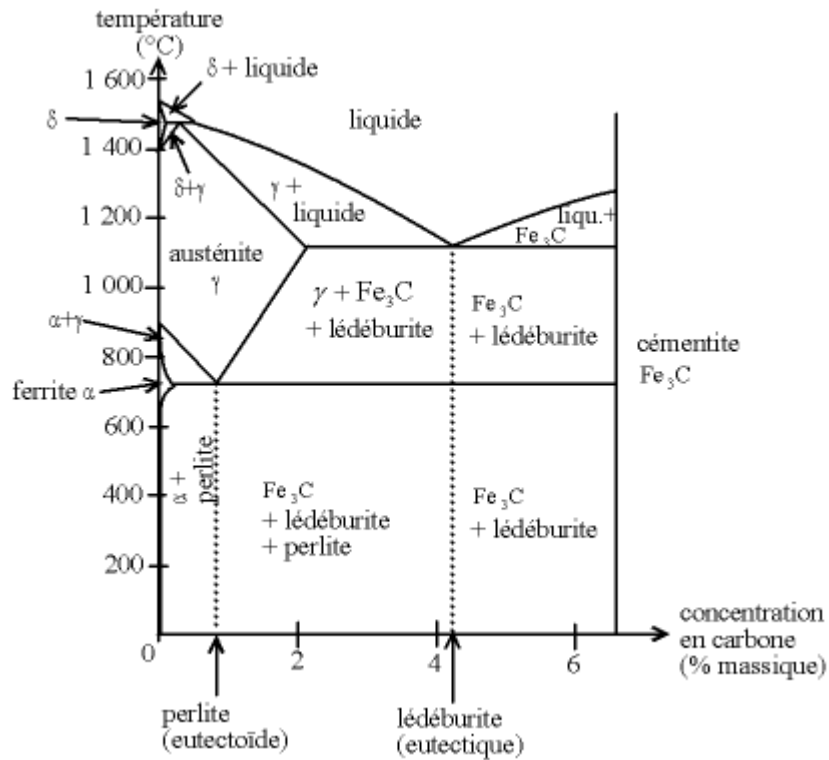


Fig. I.1.1 : Diagramme de phase fer-cémentite, permettant de visualiser les conditions d'existence des formes d'acier ^[9].

Les aciers non alliés (au carbone) peuvent contenir jusqu'à 2,11 % en masse de carbone. Certains aciers alliés peuvent contenir plus de carbone par l'ajout d'éléments dits " gammagènes ".

Le carbone provient du procédé de réduction du minerai, qui se fait avec du coke dans un haut-fourneau. Selon les propriétés désirées, on ajoute ou on enlève des éléments d'alliage :

- le bore renforce la cohésion des joints de grains, on en ajoute parfois en faible teneur (quelques centaines de ppm en masse) ;
- le soufre fragilise l'acier, par précipitation de sulfures aux joints de grains, on l'enlève donc lors de l'élaboration ;
- le nickel et le chrome protègent de la corrosion en venant former une couche passive, ils sont donc présents dans les aciers dits " inoxydables " ;

- mais aussi le magnésium, l'aluminium, le silicium, le titane, le manganèse, le cobalt, le zinc, l'yttrium...^[5].

I.1.4. Les différentes phases de l'acier

Austénite Bainite Cémentite Ferrite Martensite Perlite

I.1.4.1. Différente « familles » d'aciers

Il existe des aciers faiblement alliés, à faible teneur en carbone, et au contraire des aciers contenant beaucoup d'éléments d'alliage (par exemple, un acier inoxydable typique contient 10 % de nickel et 18 % de chrome en masse)^[4].

I.1.4.2. Différentes classifications

I.1.4.2.1. Anciennes normes françaises

En France, les aciers ont d'abord été classés selon leur ductilité : acier extra doux, doux (Adx), demi-doux, demi-dur...

Puis, on les a classés selon leur résistance à la rupture, R_{max} , exprimée en kg/mm², sous la dénomination " A R_{max} " (par exemple, l'acier " A 33 " avait une résistance à la rupture de 33 kg/mm²).

Puis, on les a classés selon leur limite élastique R_e , sous la dénomination " E R_{max} " (par exemple, l'acier " E 24 " avait une limite élastique de 24 kg/mm²). On peut établir les équivalences suivantes entre les deux normes :

Exemple :

| Norme E | Norme A |
|---------|---------|
| E 24 | A 37 |
| E 26 | A 42 |

À l'époque, la principale préoccupation était donc mécanique. On a créé d'autres normes selon les domaines. Par exemple, pour les tubes, on parlait d'acier " Tu 37 a " (" Tu " pour tube, " 37 " est le module à la rupture en kg/mm², " a " indiquent la pureté)^[4].

Au fur et à mesure, la composition de l'acier, l'alliage, est devenu de plus en plus important. On a donc abandonné les propriétés mécaniques pour indiquer la teneur en différents éléments. Pour les aciers non alliés, on distinguait la série CC de la série XC ; cette dernière avait un contrôle plus important sur la composition, et notamment une teneur en soufre et en phosphore (éléments fragilisants) plus basse. On indiquait la teneur en carbone en pourcentage massique multiplié par 100 :

✓ série CC :

➤ CC 10 : teneur moyenne en carbone de 0,10 % ;

✓ série XC

➤ XC 10 : teneur moyenne en carbone de 0,09 % ;

Pour les aciers faiblement alliés, on indiquait la teneur en carbone comme ci-dessous, puis la liste des éléments d'alliage par ordre de teneur décroissante, suivi d'un coefficient de teneur pour l'élément le plus concentré, la teneur étant obtenue en divisant le coefficient par un facteur de 4 ou 10 selon les éléments ^[10].

Par exemple, l'acier 35 NCD 16 est un acier ayant environ 0,35 % de C, contenant environ 4 % de Ni, ainsi que du Cr et du Mo en plus faible teneur. En l'occurrence, la norme indique :

✓ C : 0,30 – 0,37 % ;

✓ Ni : 3,70 – 4,20 % ;

✓ Cr : 1,60 – 2 % ;

✓ Mo : 0,3 – 0,5 %.

Les aciers fortement alliés commençaient par " Z ", suivi de la teneur en carbone (comme ci-dessus), et de la liste des éléments avec leur teneur — sans facteur multiplicatif. par exemple, l'acier Z 6 CN 18-09 contient environ 0,06 % de C, environ 18 % de Cr et 9 % de Ni ^[8].

I.1.5. Aciers non alliés

I.1.5.1. Aciers non alliés à usage général (types S, E, ...)

Ils ont une faible teneur en carbone et sont les plus utilisés, leurs qualités pouvant varier. Leurs applications vont de la construction soudée à l'ameublement en passant par l'électroménager.

I.1.5.2. Aciers spéciaux (type C)

Leur composition est plus précise et plus pure et correspond à des usages définis à l'avance.

Leurs applications courantes sont les forets (perceuses), ressorts, arbres de transmission, matrices (moules), ...

I.1.5.3. Aciers inoxydables

L'acier inoxydable est une des trois grandes familles d'aciers qui présente une grande résistance à la corrosion, à l'oxydation à chaud et au fluage (déformation irréversible). C'est un acier allié au nickel et au chrome. Ses applications sont multiples: chimie, nucléaire, mais aussi couteaux et équipements ménagers. Ces aciers contiennent au moins 12% de chrome ^[11].

I.1.6. Autres aciers alliés

I.1.6.1. Aciers faiblement alliés

Aucun élément d'addition ne dépassant 5 % en masse, ils sont utilisés pour des applications nécessitant une haute résistance.

Un exemple de désignation normalisée: 35 NiCrMo16. Le premier chiffre (35) représente le pourcentage de carbone multiplié par 100, les lettres qui suivent sont les éléments d'addition (Ni, Cr et Mo) et leurs pourcentages respectifs multipliés par un coefficient dépendant de sa nature définie par le tableau dessous ^[12].

Exemple :

| Élément d'addition | coefficient |
|---------------------------------------|-------------|
| Cr, Co, Mn, Ni, Si, W | 4 |
| Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr | 10 |
| Ce, N, P, S | 100 |
| B | 1 000 |

I.1.6.2.Aciers fortement alliés

Au moins un élément d'addition dépasse les 5 % en masse, destinés à des usages bien spécifiques, on y trouve des aciers à outils, réfractaires, *Maraging* (très haute résistance, utilisés dans l'aéronautique), *Hadfields* (très grande résistance à l'usure), à roulements.

Un exemple de désignation normalisée: X2CrNi18-9 où X est la lettre représentant les aciers fortement alliés, le premier chiffre (2) représente le pourcentage de carbone multiplié par 100, les lettres qui suivent sont les éléments d'addition (Cr et Ni) et leurs pourcentages respectifs donc ici on a un acier fortement allié avec 0,02 % de carbone allié avec du chrome à hauteur de 18 % et de nickel à hauteur de 9 % ^[13].

Les aciers rapides (HS) font partie de cette famille et sont décrits par les lettres HS suivies de la teneur des éléments d'alliages suivants: W, Mo, V, Co ^[15].

I.1.6.3.Aciers multiphasés

Ces aciers sont conçus suivant les principe des composites: par des traitements thermiques et mécaniques, on parvient à enrichir localement la matière certains en éléments d'alliage. On obtient alors un mélange de phases dures et de phases ductiles, dont la combinaison permet l'obtention de meilleures caractéristiques mécaniques. On citera, par exemple:

- les aciers damassés où des couches blanches ductiles pauvres en carbone absorbent les chocs, et les noires, plus riches en carbone, garantissent un bon tranchant (lien)

- les aciers Dual Phase qui sont la déclinaison moderne de l'acier damassé, mais où la distinction entre phase dure (la martensite) et phase ductile (la ferrite), se fait plus finement, au niveau du grain ^[14].
- les aciers TRIP (TRansformation Induced Plasticity), où la ferrite se transforme partiellement en martensite après une sollicitation mécanique. On débute donc avec un acier ductile, pour aboutir à un acier de type Dual Phase ^[16].

I.1.7. Propriétés des aciers

Ils ont un module de Young d'environ 210 GPa, indépendamment de leur composition. Les autres propriétés varient énormément en fonction de leur composition, du traitement thermo-mécanique et des traitements de surface auxquels ils ont été soumis.

Le traitement thermo-mécanique est l'association :

- d'un traitement thermique, sous la forme d'un cycle chauffage-refroidissement (trempe, revenu...);
- d'un traitement mécanique, une déformation provoquant de l'écaillage (laminage, forgeage, tréfilage...).

Le traitement de surface consiste à modifier la composition chimique ou la structure d'une couche extérieure d'acier. Cela peut être :

- une réaction en phase liquide (chromatation, carburation, nitruration en bain de sel, galvanisation...);
- une réaction en phase gazeuse (nitruration en phase liquide);
- une projection d'ions (implantation ionique);
- un recouvrement (peinture, zingage) ^[14].

CHAPITRE I

PARTIE 2

LA CORROSION DE L'ACIER

I.2. La Corrosion

I.2.1 Introduction

La corrosion en phase aqueuse fait intervenir au moins les quatre phénomènes suivants : une oxydation du métal au niveau des sites anodiques, une réduction d'espèces en solution au niveau des sites cathodiques, une conduction ionique via l'électrolyte entre les deux sites pour l'acheminement des espèces, une conduction électronique au sein du métal pour le transfert des électrons entre les deux sites.

I.2.2. Définition

La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécaniques sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides.

Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe.

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal /environnement .c'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif ^[17].

I.2.3 Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) données dans la figure I.2.1. L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

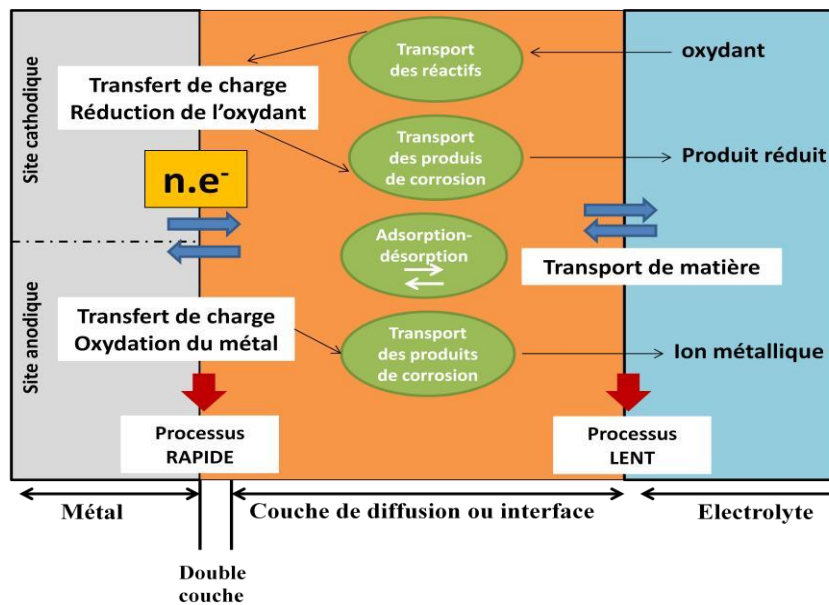
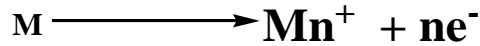


Figure I.2.1 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

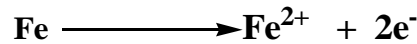
a) Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

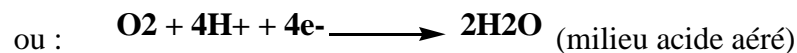
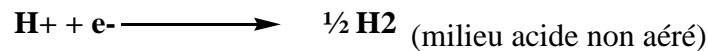
-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



-Exemple :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure 1.2).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par

piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage. On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- -L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial ;
- -Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques) ;
 - -La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

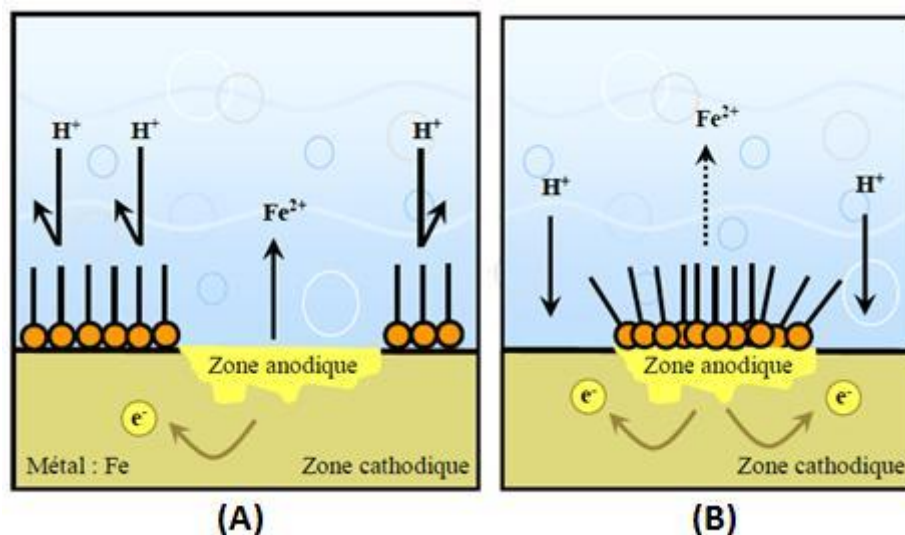


Figure I.2.2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide ^[18].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

b) Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase".

Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

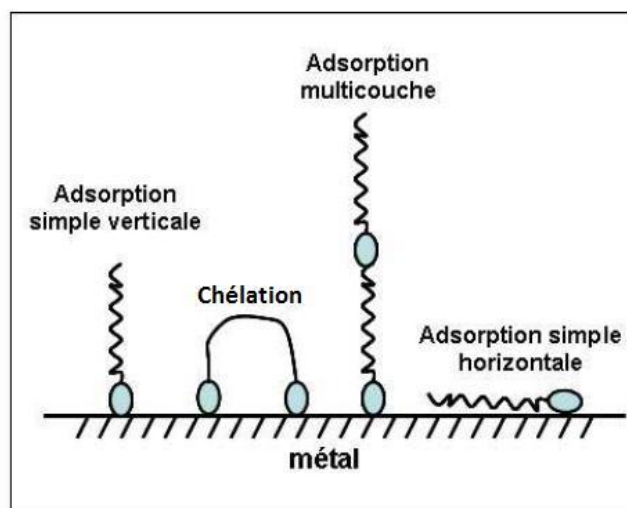


Figure I.2.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du

produit organique et le type d'électrolyte ^[19]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.2.3.

I.2.4. Les différentes formes de corrosion

Deux types de corrosion : Généralisée (uniforme) et Localisée (ponctuelle) ^[20].

I.2.4.1. La corrosion Généralisée (uniforme)

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

Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée: toute la surface est simultanément cathode et anode.

Elle se traduit en diminution d'épaisseur si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

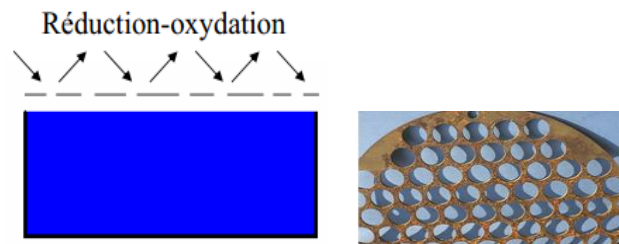


Figure I.2. 4 : Corrosion uniforme ^[20].

I.2.4.2. La corrosion Localisée (ponctuelle) :

Corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique¹.

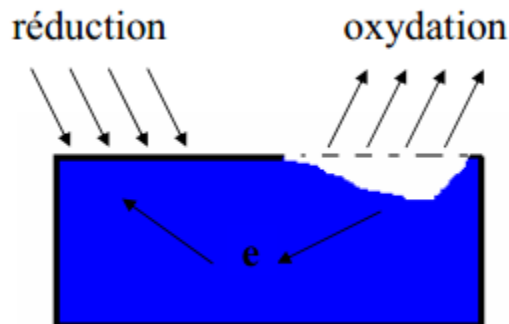


Figure I.2. 5: corrosion Localisée ^[20].

I.2.4.3. La Corrosion galvanique

Lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact et forment ainsi une "pile " accélérant la corrosion d'un des deux matériaux ^[20].



Figure I.2.6: corrosion galvanique ^[20].

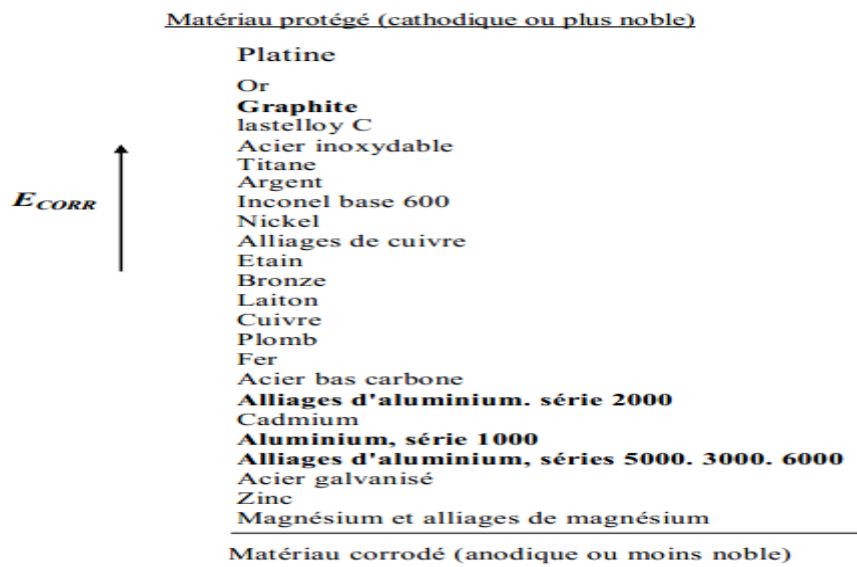


Figure I.2.7 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C ^[26,27].

I.2.4.4. La Corrosion caverneuse :

Due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène ^[20].



Figure I.2.8: corrosion caverneuse ^[20].

I.2.4.5. La Corrosion par piqûre :

Produite par certains anions, notamment le chlorure. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre ^[20].



Figure I.2.9: corrosion par piqûre ^[20].

I.2.4.6. La Corrosion inter granulaire :

Attaque sélective aux joints de grains d'un métal ou d'un alliage qui se traduit par une diminution de la résistance mécanique et de la ductilité de ce dernier ^[20].

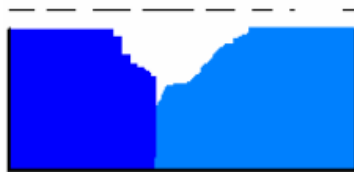


Figure I.2.10: corrosion inter granulaire ^[20].

I.2.4.7. La Corrosion sélective :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse ^[28].



Figure I.2.11: corrosion sélective ^[20].

I.2.4.8. La Corrosion-érosion :

Liée à l'action conjointe d'une corrosion électrochimique et d'une abrasion mécanique du fait de la vitesse d'écoulement d'un fluide.

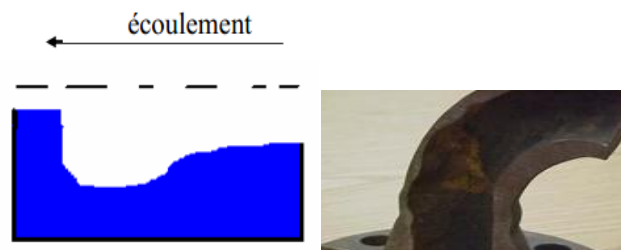


Figure I.2.12: corrosion érosion ^[20].

I.2.4.9. La Corrosion sous contrainte :

La « fissuration due à une corrosion assistée par la contrainte »

=

action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique: il y a rupture sans attaque notable du métal.



Figure I.2.13: corrosion sous contrainte ^[20].

I.2.5. Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau II.1)^[29].

Tableau I.2.1 : les principaux facteurs de corrosion.

| Facteurs du milieu corrosif | Facteur métallurgique | Facteur définissant les condition d'emploi | Facteurs dépendant du temps. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none">- Concentration du réactif- Teneur en oxygène- pH du milieu- Température- Pression | <ul style="list-style-type: none">- composition de l'alliage- Procédés d'élaboration- Impuretés- Traitement thermique- traitement mécanique | <ul style="list-style-type: none">- Etat de surface- Forme des pièces- Emploi d'inhibiteur- Procédés d'assy ;emblage | <ul style="list-style-type: none">- Vieillessement- Tensions mécaniques- Modification des revêtements protecteurs. |

CHAPITRE II

PARTIE I

II. Les inhibiteurs de corrosion

II. Les inhibiteurs de corrosion.

II.1. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

II.1.1. Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contrario, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 ^[34], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des

chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarantes dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés^[35]. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

II.1.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the reaction of the metal with the environment » (un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu)»^[36].

Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers)^[17]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

II.1.3. Conditions d'utilisation

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

- -Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose ^[2] ;
- -Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

II.1.3.1 Fonctions essentielles

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- -Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- -Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- -Être stable aux températures d'utilisation ;
- -Être efficace à faible concentration ;
- -Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- -Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

II.1.3.2. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- -Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- -L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- -La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- -L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.1.4 .Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières ^[34] :

- -Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- -Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- -Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- -Soit à partir du domaine d'application.

II.1.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière^[37]. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), Le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont

les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates,^[38,39].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés^[40].

c) Composés organiques azotés

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- -Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C) ;
- -Les arylamines (dérivés de l'aniline) ;
- -Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C) ;
- -Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$) ;
- -Les pyridines ;
- -Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

1 -Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif :

la plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide)^[25].

2 -Action filmante à la surface du métal : cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne

aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule ^[41]. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

3-Hydrophobisation de la surface du métal : l'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique ^[42]. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice ^[42].

d) Composés organiques soufrés

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée.

L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène (H₂S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N-CS-NH₂). Sont également utilisés :

- -Les mercaptans (RSR') ;
- -Les composés sulfonium (RR'R''S) ;
- -Les sulfoxydes (RR'SO) ;
- -Les thiocyanates (RSCN) ;
- -Les thiazoles (C₃H₃NS).

e) Composés organiques oxygénés

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en

tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer.

II.1.5 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

II.1.5.1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

II.1.5.2 Mécanismes d'action

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure 1.4). D'après Bockris ^[43], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

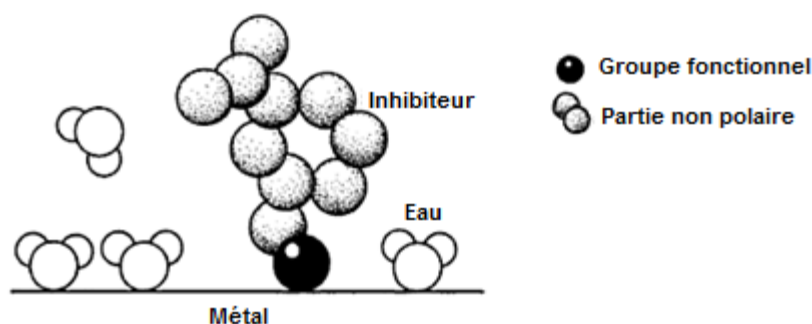


Figure II.1.1 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- -L'étude des isothermes d'adsorption ;
- -L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons. La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

II.1.6. Pouvoir protecteur

Quel que soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante^[44] :

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

i_{corr} et i_{corr}^{inh} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, en utilisant des techniques électrochimiques^[41].

II.1.7 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions^[45]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau 1.1 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau II. 1.1 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

| Composés | Exemples | Références |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------|
| Diazoles : | Hexaméthylènetétramine ou méthénamine | [46] |
| | imidazole et ses dérivés | [47] |
| | Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole | [38,39] |
| | Dérivés du bipyrazole | [30,31] |
| | Azotés Oxadiazoles | [32,33] |
| | Dérivés de la quinoléine | [34,35] |
| | Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione | [36] |
| | Dérivés de la pyridine | [37] |
| Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde | | [38,39] |
| | | |
| Soufrés | Thiourée et ses dérivés | [40,41] |
| | Thiadiazole et ses dérivés | [42,43] |
| Oxygénés | Lactones | [44] |
| | Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,...) | [45,46] |

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements (de l'ordre de 90 %) en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

II.1.8. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

- a) Sur une surface métallique propre,
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

La plupart des essais électrochimiques de laboratoire sont en général très difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels par suite de la formation d'une couche de produits identique à celle formée dans des milieux naturellement.

Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi.

Parmi ces méthodes, on peut citer les quater suivantes ^[29].

II.1.8.1. Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion.

Elle indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel ^[29].

II.1.8.2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaire anodique et cathodique de l'électrode de travail.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte des possibilités suivantes : Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par

une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué.

- Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution réelle du métal ^[37].

II.1.8.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

Elle consiste à réaliser un balayage de potentiel au voisinage du potentiel de corrosion de l'électrode de travail. Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin pour chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi, dans le temps, du comportement de l'inhibiteur ^[38].

II.1.8.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse complète du mécanisme de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charge, diffusion, adsorption...) est bien élucidé. Les valeurs de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation permettent de calculer la vitesse de corrosion ^[38].

II.1.9. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention sur le milieu corrosif. Le contrôle de la corrosion devient facile à mettre en œuvre et peu onéreux.

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leur limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

CHAPITRE II

PARTIE 2

II. Généralité sur de coloquinte et Mode extraction de coloquinte

II.2. Généralité sur de coloquinte

II.2.1.Famille des cucurbitacées

La famille des cucurbitacées englobe un grand nombre de plantes à valeur médicinale, elle contient environ 130 genres et 800 espèces^[39]. Généralement annuelles, grimpantes, les feuilles sont palmatilobées et les fleurs habituellement unisexuées, généralement monoïques^[70]. Les fruits et les graines de certaines cucurbitacées ont été rapportés d'avoir des propriétés purgatives émétiques et anthelminthique issues du contenu cucurbitacine des métabolites secondaires^[39].

II.2.2.Genre citrouilles

Ce genre est composé de l'espèce annuelle citrouilles lanatus et l'espèce vivace citrouilles colocynthis ainsi que deux autres sauvages qui poussent dans le désert de Kalahari en Afrique, citrouilles cirrhoses avec des fruits amers et citrouilles rehmi avec des fruits non comestibles tachetés de rose et de vert^[41]

II.2.3.Espèce citrouilles colocynthis

La **coloquinte** vraie est une plante herbacée vivace de la famille des Cucurbitacées. Elle est cultivée dans les pays tropicaux comme plante médicinale pour la pulpe de ses fruits, qui est amère et toxique.

La coloquinte communément appelée « colosynth », « vigne-de-Sodome » et « Tumba »^[42], « amer pomme », ou « sauvage gourde »,est une plante tropicale qui pousse en abondance dan de nombreux endroits dans le monde^[43].

En Algérie C.Colocynthis se trouve dans plusieurs endroits, du désert chaud^[44,45].

II.2.3.1. Noms vernaculaires

Arabe : حنظل, حدج

Barebère : Taberka ,Tefersite, Tadjellet.

Français : coloquinte, Chicotin.

Anglais : colocynth, bitter Apple, Bitter gourd.

Allemand: bitterzitzulle. Bitterapfel

Inde: tunmba ou gartoomba

Italien: coloquintida .popone amaro coloquinte^[46]

II.2.3.2. taxonomie

Règne: végétale

Sous règne: plantes vasculaires

Super division: spermaphytes

Division: angiospermes

Classe: dicotylédones

Sous classe: dialypétales

Ordre: violales

Famille: cucurbitacées

Genre: ctriullus

Espèce: citriullus colocynthis^[47]

II.2.3.3.description botanique

II.2.3.3.1-feuilles

Les feuilles sont alternativement situées sur de longs pétioles chaque feuille est presque de 5 à 10 centimètres de longueur et compte environ 3 à 7 lobes parfois le lobe moyen pourrait avoir une structure ovale .

Les feuilles ont une forme triangulaire avec de nombreuses fissures les feuilles ont une texture rugueuse poilue avec des sinus ouverts. La surface supérieure des feuilles est d'une couleur verte vive et la surface inférieure est comparativement pâle^[48]



Figure II.2.1:FEUILLES DE COLQUINTE.

II.2.3.3.2-fruits

Chaque plante se pomme amère produit environ 15 à 30 fruits globulaires un diamètre de presque 7 à 10 centimètres du fruit est recouverte d'une peau verte avec des rayures jaunes les fruits peuvent aussi être de couleur jaune les fruits murs sont caractérisés par une fine mais dure couenne les fruits ont une pulpe blanche et douce remplie avec des graines ovales et comprimées^[47]



Figure II.2.2 : fruits de coloquinte.

II.2.3.3.3- FLEURS

Les fleurs de couleur jaune apparaissent séparément à l'aisselle des feuilles ils sont monoïques les pistils et étamines sont présents dans différentes fleurs de la même plante ils ont de longs pédoncules chaque fleur se compose également d'une corolle jaune campanulée à cinq lobes et le calice est divisé en cinq les fleurs femelles sont facilement identifiables par les mâles grâce à leurs villosités et leur ovaire poilu ^[47]



Figure II.2.3: fleur de coloquinte^[47]

II.2.3.3.4.GRAINES

Les graines sont d'environ 6mm de diamètre lisses comprimées et de forme ovoïde ils sont situés sur le placenta les graines sont d'une couleur claire jaune orange à brune foncée^[78]



Figure. II.2.4:graines de coloquinte^[29]

II.2.3.3.5-RACINES

La plante a une grande racine vivace qui envoie des tiges longues minces anguleuses durs rugueuses^[47]

II.2.3.3.6-TIGES

Sont de 0.5 à 1.5 m .couchées ramifiée. Et hirsute^[40]



Figure. II.2.5: tige de coloquinte^[41]

La plante citrouilles colocynthis est illustrée sur la figure I.6



FIGURE II.2.6: CITRULLUS CLOCYNTHIS^[47]

II.2.3.4-REPARTIRION GEOGRAPHIQUE

La coloquinte originaire des sols arides est très fréquente dans les régions tropicales humides ou modérément sèches elle est peu présente dans les zones tempérées^[42]

Principalement trouvée dans l'Asie tropicale et en Afrique elle est largement distribuée dans les régions saharo-arabes phytogéographiques et les régions méditerranéennes de l'Afrique^[43] et dans les régions de Maroc, l'Égypte, le Soudan^[44], l'Arabie saoudite^[45], l'Iran, l'Inde, le Pakistan, l'Afghanistan^[46] et la Turquie^[47]

II.2.3.5-CONSTITUANT PHYTOCHIMIQUES

Le screening photochimique des différentes parties de la coloquinte (racines, tiges, graines et feuilles) a permis de caractériser les familles de composés chimiques existants dans la plante.

Les résultats d'un examen photochimique montrent la présence d'alcaloïdes dans toutes les parties de la coloquinte surtout dans les graines et l'épicarpe, les stéroïdes et les tanins sont retrouvés dans toutes les parties, et à des quantités moindres les flavonoïdes et les saponines. Il a aussi mentionné que les coumarines, les anthracénosides, les anthraquinones, les ergoliers et les émmodols sont totalement absents^[38].

Les graines de coloquinte contiennent 26,6 % d'huile, 13,5% de protéine, 2,1% de cendre, 52,9% de fibre brute, 4,9% d'azote libre et contiennent 332 mg/100g de potassium, 119 mg/100g de phosphore et 3,3 mg/100g de fer^[39]. Elles contiennent aussi la phytostéroline, phytostérols, hydrocarbures, saponines, alcaloïdes, polysaccharides, glycosides et des tannins^[40].

Tableau II.2.1 résume la composition en métabolite secondaire des différentes parties de la coloquinte (*Citrullus Colocynthis*).

| Métabolites | Partie | Composés | Références |
|-------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Flavonoïdes | Fruits | Isovitexine, iso-orientine. 3-méthyle éther iso-orientine. | [30] |
| | Partie aérienne | 8-C-p-hydroxybenzoyl- iso-vitexine. 6-C-p-hydroxylvitexine. 8-C-p-hydroxybenzoyl- iso-vitexine 4-O-glucoside | |
| Saponines | Fruits | 2-O-β-D-glucopyranosyl-cucurbitacine I,J,K etL | [31] |
| Glycosides | Fruits | 2-O-β-D-glucopyranosyl-cucurbitacine I. 2-O-β-D-glucopyranosyl-cucurbitacine E. 2-O-β-D-glucopyranosyl-cucurbitacine L. 2-O-β-D-glucopyranosyl-(22-27) hexano cucurbitacine I. | [32] |
| | | Trois flavone glycosides : Isosaponarine, isovitexine et isoorientine 3'-O-méthyle éther. Deux glycosides cucurbitacines : 2-O-β-D-glucopyranosyl- cucurbitacinesL. | [33] |
| | | Deux nouveaux glycosides triterpéniques cucurbitacines :colocynthosides A et B. | [34] |
| | Pulpe | A-élaterine-2-D- glycopyranoside. | [35] |
| Alcaloïdes | Fruits | -Un choline. - Dérivés de la pyridine : C ₁₀ H ₁₅ N O ₃ et C ₂₀ H ₃₂ N O. -Le dérivé de la pyridine ou de la quinoline : C ₁₆ H ₂₄ N O ₇ | [36] |

II.2.4.L'utilisation traditionnelle et de l'activité

Les avantages pour la santé de l'extrait de melon amer sur le système digestif

Bitter vers d'extrait de melon ont des véhicules. Cette propriété est utilisée pour traiter les maladies intestinales et les vers parasites peut tuer dans notre corps. Il peut traiter les maladies intestinales parce qu'ils sont des véhicules qui peuvent tuer des substances toxiques qui continuent de tuer les bonnes bactéries à l'intérieur de nous.

Les avantages pour la santé d'infections dans l'extrait de melon amer

Extrait de melon amer est également utilisé pour traiter certaines maladies. Il peut empêcher la croissance des bactéries paludisme. Eh bien, comme nous le savons tous, la prévention est toujours mieux que guérir. Il a également une fonction-inflammatoire. Vous pouvez trouver cette fonctionnalité sur ses graines ^[37].

Les avantages pour la santé de l'extrait de melon amer dans le diabète

Extrait de melon amer est également l'un des meilleurs traitements pour le diabète. Il a la capacité d'augmenter la sensibilité à l'insuline dans le corps. le fruit de cette charantin maintient le composé de la quantité de sucre est faible, et que rsquo; S pourquoi je pense que si vous êtes déjà voir hypoglycémique, ne pas manger de ce fruit ou de feuilles. Mais si vous êtes un diabète certifié ?, quantité régulière d'extrait de melon amer vous donner un meilleur résultat. Si vous le pouvez et rsquo; T supporter le goût, vous pouvez trouver dans certains des comprimés dans les pharmacies que le melon amer a été décrit comme un complément alimentaire comme un traitement pour le diabète ^[39],

Chapitre III

Technique d'études est conditions expérimentales

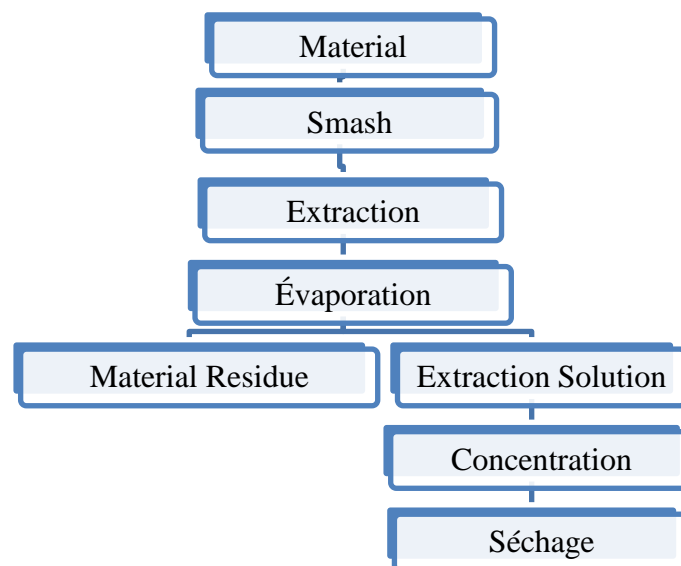
III. Introduction

Les plantes sont connues depuis longtemps dans plusieurs domaines spécialement les plantes médicinales, qui sont riches en alcaloïdes et les flavonoïdes. (De coloquinte) est une plante beaucoup utilisé dans la médecine traditionnelle, et récemment a été utilisé dans la chimie verte comme inhibiteur de corrosion.

III.1. Extrait brut de le coloquinte

Grain usine (de citrouilles), et séché, puis concassé tous (les pelures -graines-la pulpe) sous forme de poudre. Et nous prenons 5 grammes de cette poudre, et mettre le tout dans un sac de toile, chaque sac a été mis dans 100 ml d'éthanol à 50 ° C dans un bain d'eau pendant 4 heures (Figure III.1). Était une combinaison des trois jus et mettre le tout dans un flacon de verre, un processus que nous avons l'évaporation et la déshydratation. Nous enlevons les solutions d'éthanol solvant de trois à une température de 78° C à feu dépend de la densité, et après évaporation de la solution de l'éthanol, des échantillons sont prélevés et mis dans trois tubes à essai et le laisser pendant une journée,

III.2. Comment Extrait brut de le coloquinte



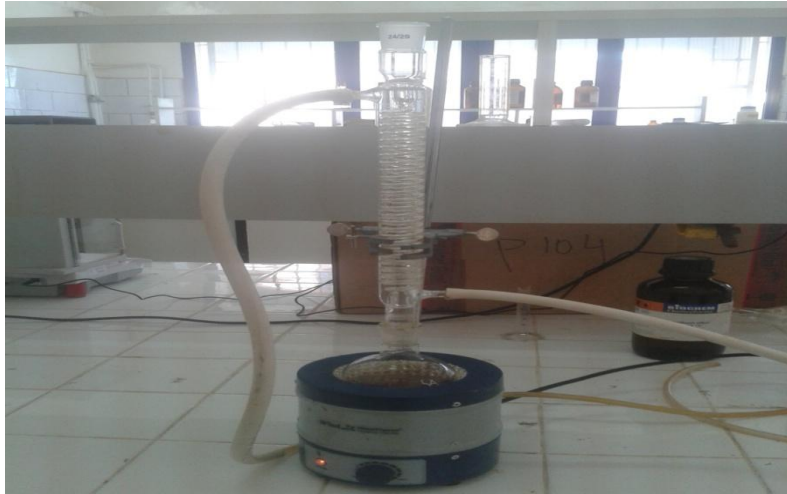


Figure III.1 : Méthode d'extraction

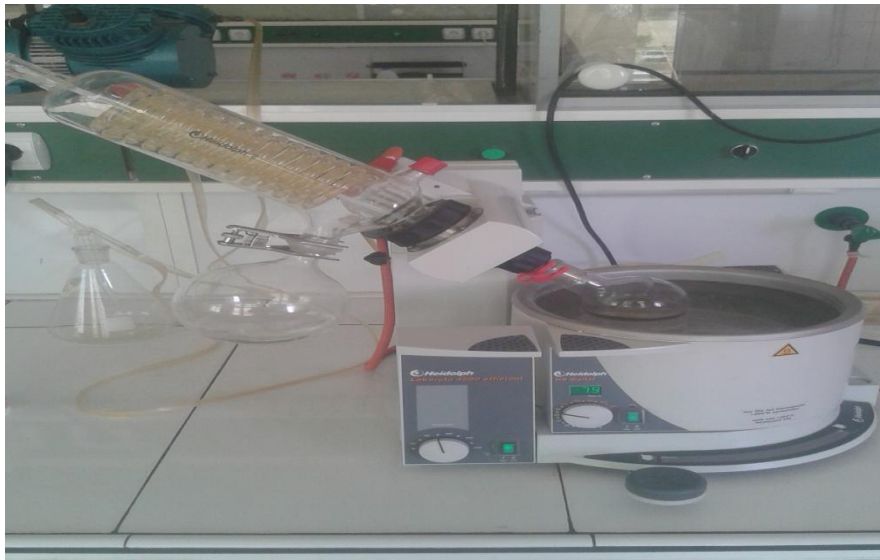


Figure III.2: Procédé de séparation d'évaporation

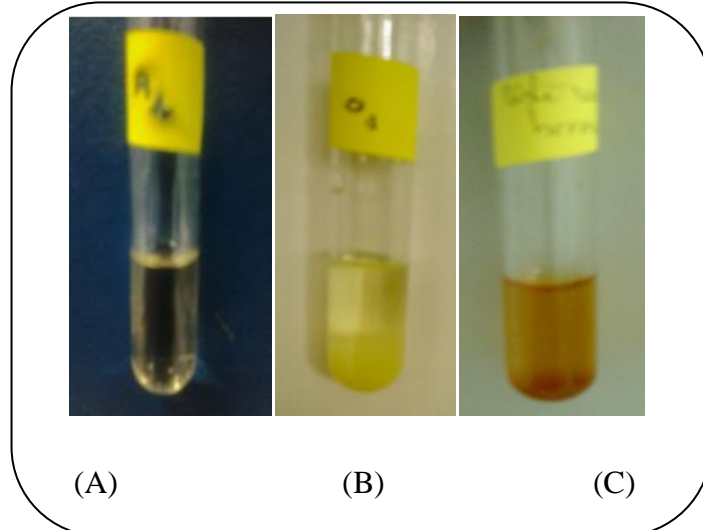


Figure III.1.3: d'extraction de brut (A) les pelures; (B) les graines (C) la pulpe.

III.3. Préparation des solutions de tests :

Nous préparons la solution de HCl 0,5 N en flacon de 250 ml, était de préparer une solution contenant une quantité d'extrait brut de melon amer, et chaque fois que nous nous concentrons indice 100ppm.300ppm.500ppm.700ppm.1000ppm.

III.3.1. Préparation de l'échantillon

Le matériau utilisé dans notre travail est un alliage l'acier. Ce dernier a été obtenu sous forme de plaquettes et de propriétés et compositions suivant :

Tableau III.1 : Propriétés physiques des alliages l'acier.

| Echantillon (electrochimique) | Echantillon (perte de masse) |
|----------------------------------|---------------------------------|
| -Surface 0,33cm ² | -Surface 1.3 cm ² |
| -densité 7.8 | -densité 7.8 |

Après polissage chimique, la pièce sont rincées à l'eau distillée pendant 2 minutes, puis polissage mécanique.

III.3.2 Polissage mécanique :

L'opération de polissage mécanique a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600 et 1000. Ensuite, les pièces ont été, puis rincés avec de l'eau distillée et acétone.

III.3.3. PREPARATION DES SOLUTIONS

III.3.3.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique de différentes normalités

La préparation de la solution électrolytique (0.5N HCl) a été obtenue en brassage 11.11ml HCl par ordre concentré dans un 200ml d'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

III.4. 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 :

III.5. Polissage chimique (satinage) :

Procédé consistant à immerger la pièce dans une solution à laquelle on demande une action de dissolution capable de procurer un aspect défini et généralement homogène appelé satinage :

Après polissage chimique, la pièce sont rincées à l'eau distillée pendant 2 minutes, puis polissage mécanique.

III.6. PREPARATION DES SOLUTIONS

III.6.1. Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique (0.5N HCl) a été obtenue en brassage 11.11ml HCl par ordre concentré dans un 200ml d'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

III.6.2. Préparation des solutions inhibitrices

Dans un ballon de 100 ml de solution HCl 33% on introduit 0.1g de l'inhibiteur des alcaloïdes extrait la coloquinte pour obtenir 1000 ppm de solution mère.

Ainsi on préparer des différentes concentrations de l'inhibiteur par dilution de la solution mère : 700ppm; 500ppm; 300ppm; 100ppm par rapport la solution mère et la solution électrolytique.

➤ $700\text{ml} \times 200\text{ppm} = 1000 \times V$ (technique perte de masse).

Au sens strict, un ppm correspond à un rapport de 10^{-6} , soit, par exemple, un milligramme par kilo ; au sens large, un ppm correspond à un milligramme pour 1 litre d'eau : dans ce cas un litre (unité de volume) de solution n'est pas équivalent à un kilogramme (unité de masse), mais la différence est très souvent négligeable. En outre, la ppm n'est pas une concentration mais un rapport, c'est-à-dire un quotient sans dimension, à l'instar d'un pourcentage.

La dilution s'effectue par rapport à un volume total de solution. C'est-à-dire par exemple que pour une dilution de 1 000 ppm, il faut placer un gramme de poudre dans l'éprouvette, puis compléter jusqu'au trait de jauge de 1 000 ml ou plus rigoureusement ajouter 999 g d'eau.

III.7. Isotherme de Langmuir d'adsorption :

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations du inhibitrice obtenues à partir des mesures de polarisation dans la température Étudié (20°C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au Processus d'adsorption des fenugrec. Cette isotherme est décrite par l'équation (1) .

Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (1)$$

où K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption

C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation (2)

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (2)$$

55.5 mol/l est concentration molaire de l'eau, R est gaz constant ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), et T température thermodynamique ($20^{\circ}\text{C}+273=293\text{k}$).

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée.

III.8. ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DES SUR LA CORROSION DE L'ACIER :

III.8.1. Par la méthode de perte corrosion:

III.8.1.1. Sans inhibiteur :

Par immersion de la pièce de surface bien déterminée dans une solution de HCl (0.5N), Pendant 20 minutes pour chaque concentration et variation la température (20°C ,35°C et 45°C).

III.8.1.2. Avec inhibiteur :

Par immersion de la pièce de surface bien déterminée dans une solution d'inhibiteur (HCl 33% : 0.5N), Pendant 20 minutes pour chaque concentration et Différentes concentration de l'inhibiteur et variation la température (20°C ,35°C et 45°C).

Pour chaque essai, on a calculé l'efficacité de corrosion (EI%)^[40],

III.8.2. Etude de corrosion par potentiostatique

La méthode potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de prédire et d'évaluer les processus de corrosion. La polarisation anodique dans les tests potentiostatique est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux. Lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodique et cathodique change de manière à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué. Le potentiel varie du potentiel de corrosion naturel fixe à une nouvelle valeur. Cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo-réduction. Cette méthode est extrêmement utile pour étudier le phénomène de corrosion, elle est basée sur le fait que dans le domaine compris entre 10 mV et 20 mV autour du potentiel de corrosion (E_{corr}), ce dernier varie linéairement avec le courant appliqué^[43]. En général, cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur.

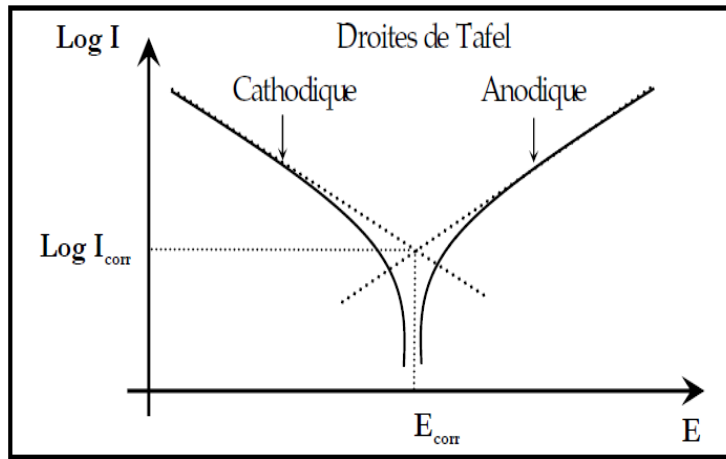


Figure III.4 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

III.8.3. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

Le protocole est nécessite le matériels suivants :

- potentiostat, micro ordinateur qui existe un logiciel «volta master ».
- cellule électrolytique.
- Echantillon (alliage de l'acier) qui est l'électrode de travail.
- électrode de référence (Ag /AgCl).
- électrode auxiliaire (platine)^[44].

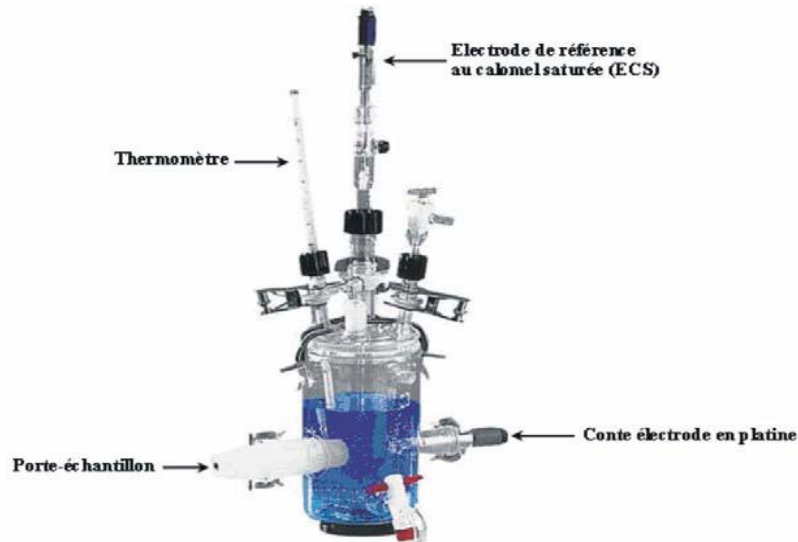


Figure III.5 : La cellule électrolytique

III.8.4. Manipulation de la technique potentiostatique

L'électrode de travail (alliage de l'acier), l'électrode de référence (Ag /AgCl dans KCl saturé) et l'électrode auxiliaire (contre électrode) ont été immergées dans 200ml d'une solution (0.5 N de HCl en présence et en absence d'inhibiteur) elles ont été connectées a un potentiostat. L'ensemble a été liée a un micro ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes : $I=f(E)$ et $\log I=f(E)$ ainsi que l'obtention du taux de corrosion en (mm /an) et de la vitesse de corrosion en (A/cm^2) tous ça pour les différentes concentrations d'inhibiteur (100ppm, 300ppm, 500ppm, 1000ppm).Le dispositif expérimental de cette technique est représenté par la figure (III.6) :



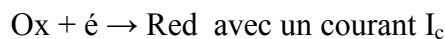
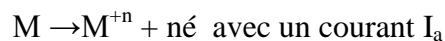
Figure III.6 : Dispositif expérimental de la technique potentiostatique

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire ^[45].

L'électrode de référence est conçue à partir d'un matériau spécial qui, en combinaison avec l'électrolyte, maintient un potentiel stable utilisé comme point de référence pour les mesures de potentiel. On utilise généralement des électrodes au calomel (Ag/AgCl dans KCl saturé). Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine ^[46].

L'étude du comportement anodique et cathodique du matériau s'effectue comme suit :

on commence par appliquer un potentiel bas ($E < E_{\text{corr}}$), le métal constitue alors la cathode puis on augmente le potentiel jusqu'à atteindre ($E > E_{\text{corr}}$), le métal, à ce moment, constitue l'anode. Si l'électrode de travail est un métal corrodable, on a un couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.



I_a : courant anodique, il est positif pour la réaction d'oxydation;

I_c : courant cathodique, négatif pour la réaction de réduction.

D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel (E). On obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale qui est la résultante des courbes élémentaires qui donne : $i = i_a - |i_c|$ en fonction de E . Le courant i est le courant qui passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le potentiel de corrosion E_{corr} , correspond au cas où: $|i_c| = |i_a| = i_{\text{corr}}$.

Au point E_{corr} , la vitesse de corrosion est donnée par : $i_{\text{corr}} = |i_a| = |i_c|$, c'est cette densité de courant qui doit être déterminée ^[47].

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. INTRODUCTION :

Les taux de corrosion de l'alliage d'aciers immergé dans la solution (0.5N) HCl sont déterminés par la technique potentiostatique, les séries d'expériences ci-dessous sont réalisés avec l'addition d'un inhibiteur de corrosion (*des extraits bruts coloquinte*), dans un but de déterminer la meilleure concentration de notre inhibiteur extrais sachant l'étude se fait avec ou sans inhibiteur dans des paramètres contrôlés ; donc on peut varier la concentration d'HCL ainsi que la température du milieu réactionnel dans des concentrations inhibiteur différentes de 0 à 1000 ppm pour comparer les résultats obtenus et obtenir la meilleure concentration inhibiteur dans les conditions précédentes.

IV.2. METHODE POTENTIOSTATIQUE :

IV.2.1. ETUDE DE L'EVOLUTION DU POTENTIEL EN FONCTION DU TEMPS

$E=f(t)$

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 :

(VOLTALABTM 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 $E_{ab}=f(t)$.

IV.3. Représentation graphique

IV.3.1. L'ETUDE SANS INHIBITEUR

a) Sans inhibiteur

Tableau IV.1 : Valeurs de polarisation dans un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion

| Temps (s) | Rp (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) |
|-----------|----------------------------|------------------------------------------|
| 20 | 62.71 | 0.3622 |

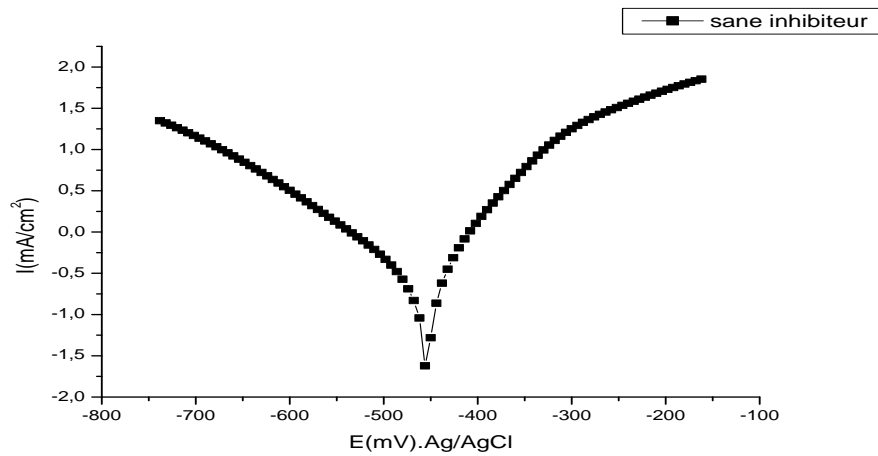


Figure IV.1: Courbe de polarisation de l'alliage d'acier dans une solution de 0.5N HCl sans inhibiteur

b) Avec inhibiteur : (les pelures)

L'efficacité inhibitrice est calculée comme suite :

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

Tableau IV. 2: Valeurs de polarisation dans un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion.

| t (s) | C ₁ (ppm) | R _p (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) | ΔI _{corr} (ma /cm ²) | EI (%) |
|-------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|
| 20 | 100 | 100.80 | 0.2162 | 0.4030 | 40.30 |
| 20 | 300 | 86.88 | 0.2215 | 0.3884 | 38.84 |
| 20 | 500 | 98.70 | 0.2016 | 0.4443 | 44.43 |
| 20 | 700 | 104.21 | 0.1665 | 0.5430 | 54.03 |
| 20 | 1000 | 258.50 | 0.0599 | 0.8346 | 83.46 |

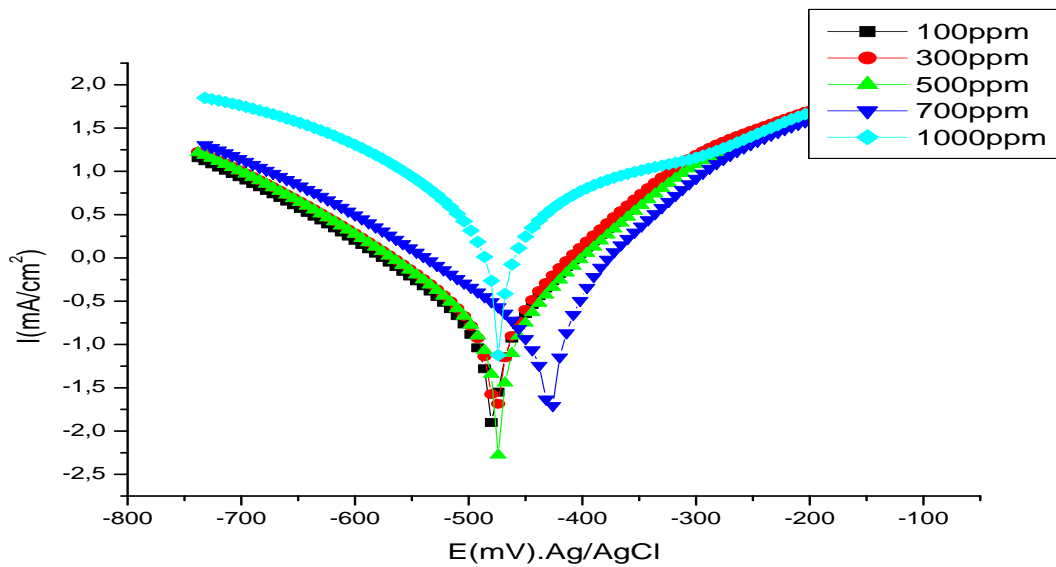


Figure IV.2: Courbe de polarisation de l'alliage d'acier dans une solution de 0.5N HCl Avec inhibiteur (les pelures)

c) Avec inhibiteur : (les Graines)

Tableau IV. 3: Valeurs de polarisation dans un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion.

| t (s) | C ₁ (ppm) | R _p (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) | ΔI _{corr} (ma /cm ²) | EI (%) |
|-------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|
| 20 | 100 | 63.40 | 0.3174 | 0.1236 | 12.36 |
| 20 | 300 | 159.64 | 0.1145 | 0.6838 | 68.38 |
| 20 | 500 | 152.52 | 0.1124 | 0.6896 | 68.96 |
| 20 | 700 | 136.37 | 0.1073 | 0.7037 | 70.37 |
| 20 | 1000 | 222.5 | 0.076 | 0.7901 | 79.01 |

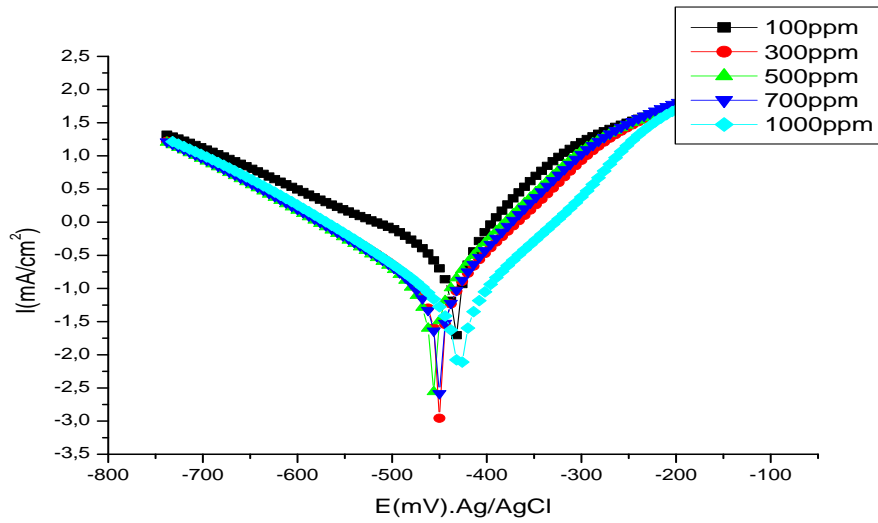


Figure IV.3: Courbe de polarisation de l'alliage d'acier dans une solution de 0.5N HCl Avec inhibiteur (les Graines)

d) Avec inhibiteur : (Le pulpe)

Tableau IV. 4: Valeurs dans polarisation un milieu de HCl 0.5N à 20°C après 20 minutes d'immersion.

| t (s) | C ₁ (ppm) | R _p (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) | ΔI _{corr} (ma /cm ²) | EI (%) |
|-------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|
| 20 | 100 | 130.93 | 0.1224 | 0.662 | 66.2 |
| 20 | 300 | 155.77 | 0.2169 | 0.6469 | 64.69 |
| 20 | 500 | 239.68 | 0.0842 | 0.7675 | 76.75 |
| 20 | 700 | 335.37 | 0.0527 | 0.7194 | 85.45 |
| 20 | 1000 | 287.38 | 0.0676 | 0.8133 | 81.33 |

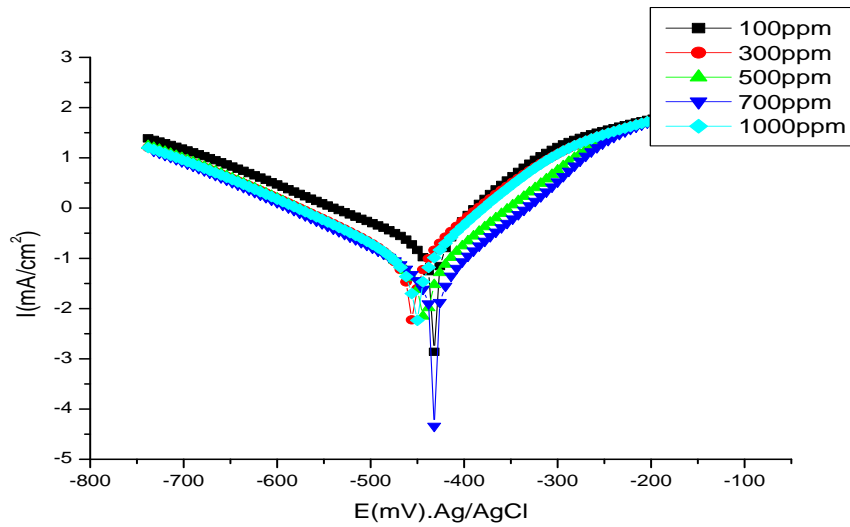


Figure IV.4: Courbe de polarisation de l'alliage d'acier dans une solution de 0.5N HCl Avec inhibiteur (Le pulpe)

IV.4. Effet de concentration :

IV.4.1. Résultats et interprétation :

Tableau IV.5.résultat de milieu 0.5 N HCl à température 20°C après 20 minutes d'immersion.

| Concentration (ppm) | 100 ppm | 300 ppm | 500 ppm | 700 ppm | 1000 ppm |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|----------|
| I% des pelures | 40.30 | 38.84 | 44.43 | 54.03 | 83.46 |
| I% des Graines | 12.36 | 68.38 | 68.96 | 70.37 | 79.01 |
| I% de la pulpe | 66.2 | 64.69 | 76.75 | 85.45 | 81.33 |

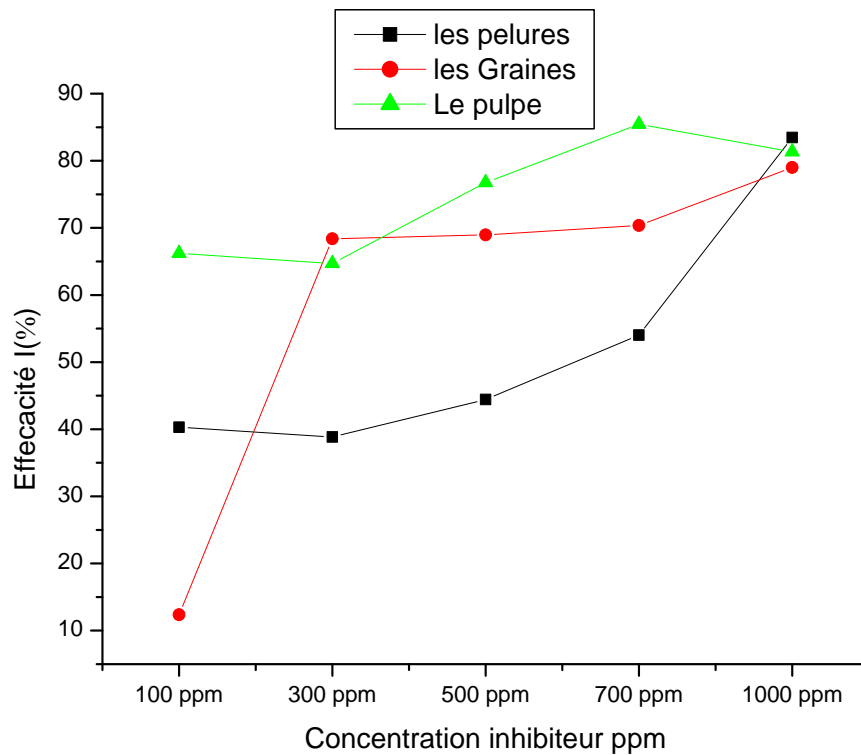


Figure IV.5: Efficacité inhibitrice des extraits bruts coloquinte de la corrosion de l'acier dans les solutions (0.5N) de HCL avec des différentes concentrations 100ppm, 300ppm, 500ppm, 700ppm, 1000ppm.

IV.5. Effet de la température (20.35 et 45)°C sur la corrosion de l'alliage d'aciers 0.5N HCl

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant

a) Avec inhibiteur (des pelures) :

Tableau IV.6: Variation de l'efficacité l'inhibiteur des pelures par température

| T(°C) | C _I (ppm) | R _p (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) | EI (%) |
|-------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|--------|
| 20 | 1000 | 258.50 | 0.0599 | 83.46 |
| 35 | 1000 | 66.20 | 0.3401 | 6.16 |
| 45 | 1000 | 63.37 | 0.3545 | 2.125 |

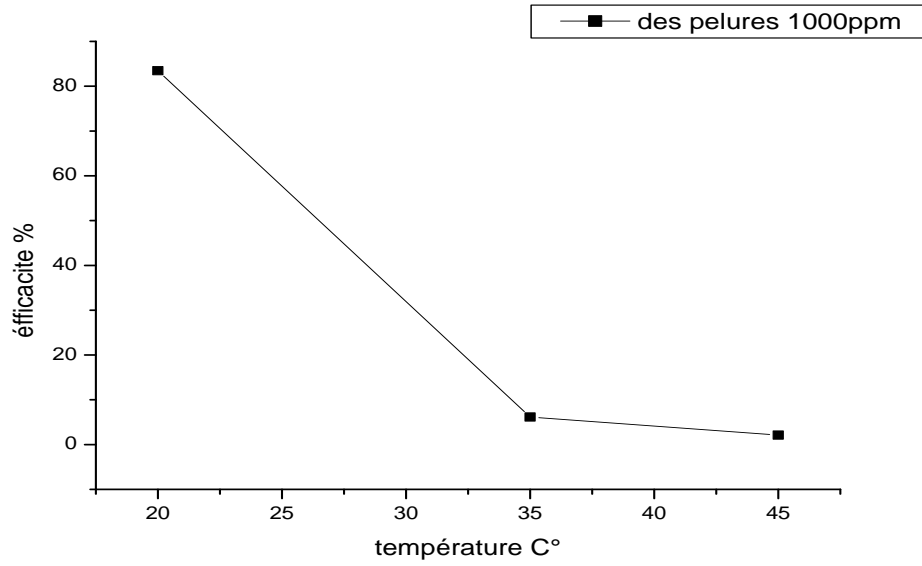


Figure IV.6: Efficacité inhibitrice des pelures en fonction de température

$$Eff = f(C^\circ)$$

b) Avec inhibiteur (des Graines) :

Tableau IV.7: Variation de l'efficacité l'inhibiteur des Graines par fonction température

| T(°C) | C _I (ppm) | R _p (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) | EI (%) |
|-------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|--------|
| 20 | 1000 | 222.5 | 0.076 | 79.01 |
| 35 | 1000 | 140.11 | 0.3247 | 10.35 |
| 45 | 1000 | 150.23 | 0.3502 | 3.3130 |

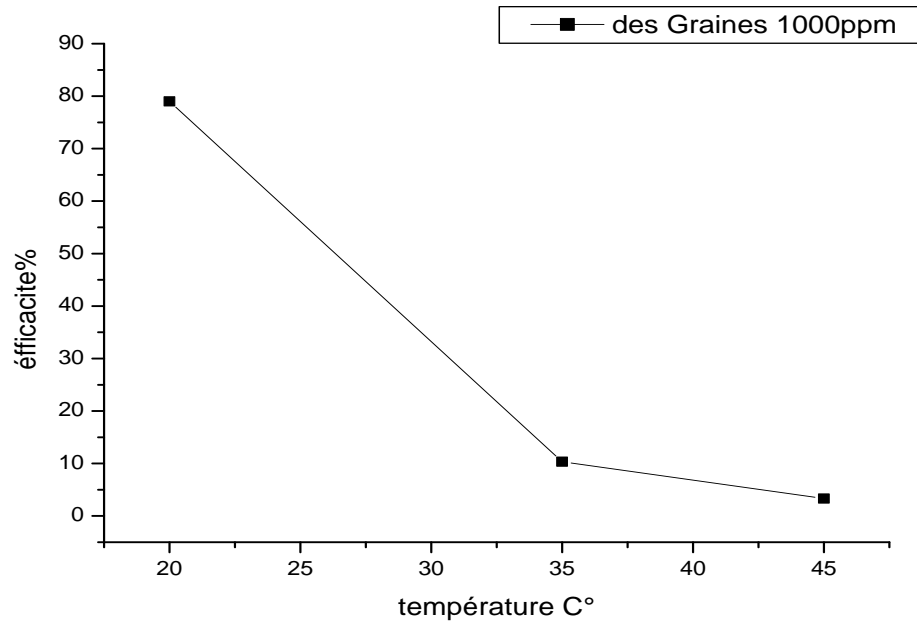


Figure IV.7: Efficacité inhibitrice des Graines en fonction de température

$$Eff = f(C^\circ)$$

c) Avec inhibiteur (de la pulpe) :

Tableau IV.8: Variation de l'efficacité l'inhibiteur de la pulpe par fonction température

| T(°C) | C _i (ppm) | R _p (ohm .cm ²) | I _{corr} (ma /cm ²) | EI (%) |
|-------|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|---------|
| 20 | 700 | 335.37 | 0.0527 | 85.45 |
| 35 | 700 | 137.49 | 0.2028 | 44.0088 |
| 45 | 700 | 99.67 | 0.1829 | 49.503 |

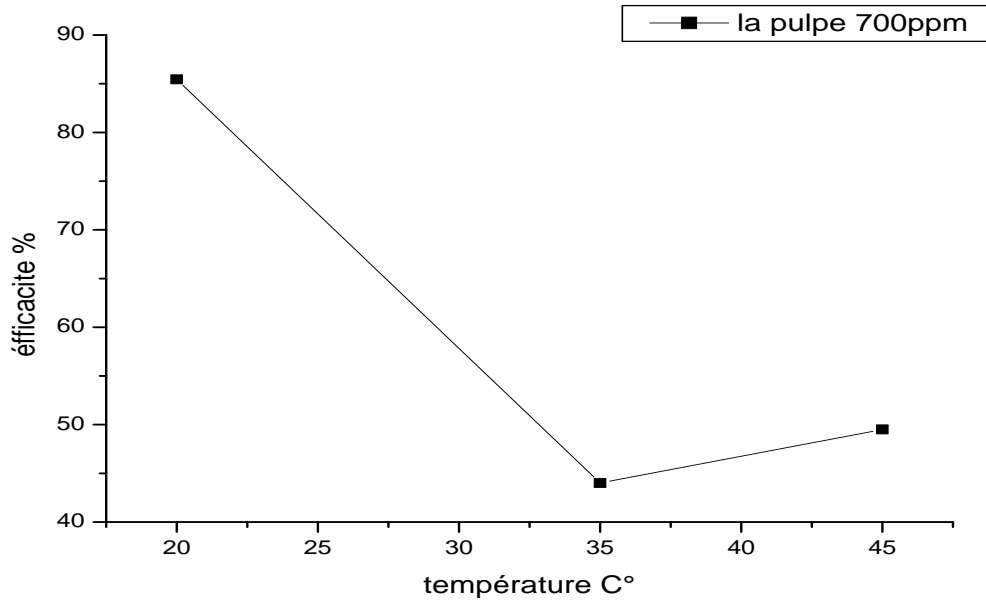


Figure IV.8: Efficacité inhibitrice la pulpe en fonction de température
 $Eff = f(C^\circ)$

Remarque :

✓ La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température indique qu'il ya une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface de notre alliage.

IV.6. Isotherme de Langmuir d'adsorption :

Les données thermodynamiques obtenues pour les des extraits bruts coloquinte des étudiés, en utilisant

L'isotherme de Langmuir est :

Tableau IV.9. résultat de l'isotherme de Langmuir en milieu HCl 0.5 N à température 20°C

| C (g/l) | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| θ | 0.9931 | 0.9847 | 0.9851 | 0.9854 | 0.9981 |
| C/θ (g/l) | 1.0069 | 3.0466 | 5.0756 | 7.1037 | 10.0190 |

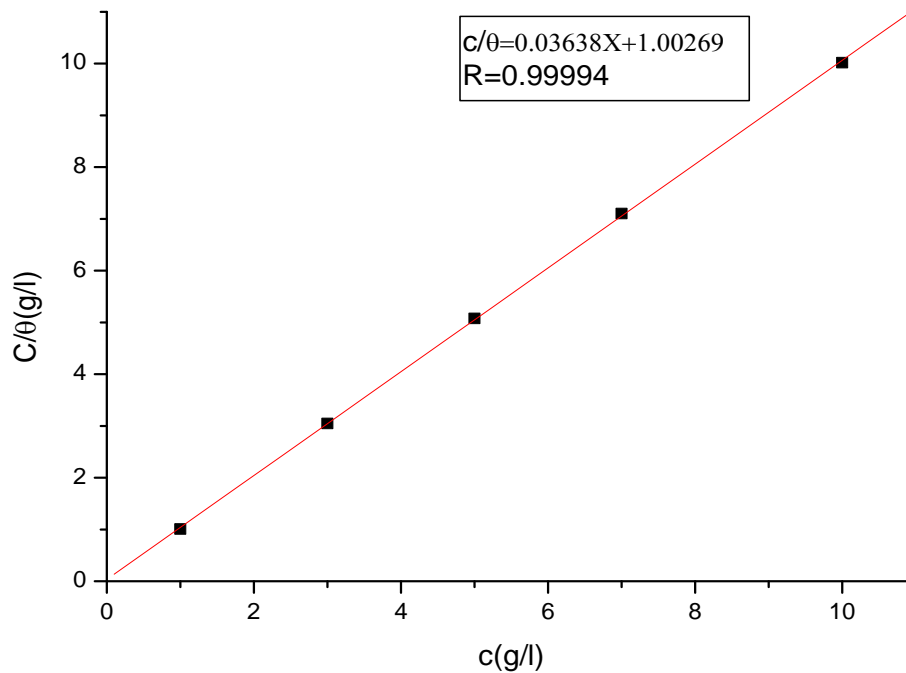


Figure IV.9. L'isotherme de Langmuir à l'adsorption de des extraits bruts coloquinte à la surface de la plaque en milieu 0.5 N HCl

La courbe représente le rectum, ce qui explique pourquoi dans le mécanisme d'adsorption de Langmuir suivante, de la courbe, on peut tirer les paramètres thermiques suivants :

Tableau IV.10 : Paramètres thermodynamique

| | |
|---------------------------------|----------|
| Concentration (ml) | 0.5N HCl |
| K_{ads} (l/g) | 0.9973 |
| ΔG°_{ads} kJ/mol | -9.777 |

Commentaire :

Concentration inhibitrice jouent un rôle important dans la corrosion :

On a également noté que l'augmentation de l'efficacité en augmentant inhibiteur de mise au point et l'inhibition de la diminution de la concentration, mais l'efficacité de l'(1000 ppm de graines et de pelures). Et 700 ppm pour la pâte à papier,

Enfin, j'ai eu une meilleure efficacité inhibitrice (85,45%) avec une concentration inhibitrice 700bbm de l'électricité dans la pulpe (HCl 0,5 N) et la bonne adsorption à une température de 20 ° C.

IV.7. INTERPRETATION DES RESULTATS:

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de la corrosion est de la valeur 0.3622 mA /cm².

En présence des extrait bruts de coloquinte 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 acier.

Dans l'intervalle de concentration (100 a 1000ppm), l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration d'inhibiteur augmente.

Il est important de noter que l'ajout de l'inhibiteur conduit a la diminution des valeurs des potentiels de corrosion on a expliqué par notre inhibiteur de extrait de extrait bruts de coloquinte est un inhibiteur cathodique (Ecorr vers des valeurs plus négative).

IV.8. CONCLUSION

En conclusion, nous avons montré que le «extrait bruts de coloquinte» ajouté au milieu conduit a une bonne protection de l'alliage d'acier pour une concentration optimale de 1000 ppm et cet inhibiteur est un inhibiteur cathodique (protection des zones cathodiques).

Conclusion générale

Ce travail décrit l'étude de comportement de la corrosion de l'alliage d'Acier en milieu acide (HCl : 0.5N) et l'utilisation d'un composé végétal « extrait de brut coloquinte» qui avait un effet sur la surface de cet alliage puisqu'il est constitué par des atomes organiques d'azote qui ont une activité plus élevée vis-à-vis des métaux, l'étude a été réalisée par deux méthodes (méthode perte de (gravimétrie)) dans un domaine de température différentes avec des différentes concentrations de milieu :(0,5N) HCl avec différentes concentrations d'inhibiteur des alcaloïdes extraits de coloquinte (100ppm ; 300ppm ; 500ppm ; 700ppm ; 1000 ppm) et méthode électrochimique (analyse potentiostatique)) dans un domaine de température de 20⁰C avec concentration de milieu 0.5N HCl , avec différentes concentrations de l'inhibiteur de extrait de coloquinte (100ppm ;300ppm ;500ppm ;700ppm, 1000ppm).

D'après les résultats obtenus on constate que la meilleure protection de l'alliage D'acier contre la corrosion est dans le milieu 0.5N HCl à 20°C et l'efficacité inhibitrice la plus élevée est obtenue avec une concentration de (1000 ppm des pelures, 1000ppm des Graines, 700ppm de la pulpe) de extrait de coloquinte (83.46%, 79.01%, 81.33%) dans le méthode électrochimique).

Enfin l'étude comparative des éthodes l'analyse (l'électrochimie) montre une très grande concordance des résultats ce qui confirme la complémentaire de ces méthodes.

REFERENCE BLBLOGRAPHIQUE

[1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).

[2] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.

[3] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113.

[4] . Ashby, Michael F; David RH Jones (1992). *Génie des Matériaux 2* (édition avec corrections). Oxford:. Pergamon Press ISBN 0-08-032532-7 .

[5]. hiver, Mark "tableau périodique: Fer" . L'Université de Sheffield . L'a informé sur 2007-02-28 .

[6]. F. BROOKINS, Theo (Novembre 1899). «Les minéraux communs et précieux minerais" . *oiseaux et tous Nature* (AW Mumford) **6** (4) . L'a informé sur 2007-02-28 .

[7]."fusion". *Britannica* . Encyclopedia Britannica. 2007.

[8]."alliage des aciers" . Consultants métallurgiques. 2006-06-28 . L'a informé sur 2007-02-28 .

[9]. Elert, Glenn. "densité de l'acier" . L'a informé sur 2009-04-23 .

[10]. Les sources divergent sur cette valeur de sorte qu'il a été arrondi à 2,1%, toutefois la valeur exacte est plutôt académique que de l'acier brut de carbone est très rare faite avec ce niveau de carbone. Voir:

- Smith & Hashemi 2006 , p. 363 à 2,08%.
- Degarmo, Black & Kohser 2 003 , p. 75 -2,11%.
- Ashby & Jones 1 992 -2,14%.
- ^ Wagner, Donald B. "de fer précoce en Chine, en Corée et au Japon" . L'a informé sur 2007-02-28 .

[11]. "pièce Quincaillerie Unearthed de la Turquie jugée la plus ancienne acier" . L'a informé sur 2009-03-27 .

[12]. "civilisations en Afrique: Le âge du fer au sud du Sahara" . Washington State University . L'a informé sur 2007-08-14 .

[13]. "Noricus Ensis,« Horace , Odes, i. 16,9

[14]. Wagner, Donald B. (1993). *fer et de l'acier dans la Chine ancienne: Deuxième impression, avec des corrections* . Leiden: EJ Brill. Page 243. ISBN 9004096329 .

- [15]. Needham, Joseph (1986) *Sciences et civilisation en Chine: Volume 4, partie 3, du génie civil et Nautisme* . Taipei: Caves Livres, Ltd Page 563.
- [16]. Gernet, 69.
- [17] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.
- [18]E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers,(1973)2.
- [19] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [20] : Khalil EL GUERMAÏ**, La corrosion. UNIVERSITE HASSAN IL – AIN CHOK Faculté de Médecine Dentaire de Casablanca Département de B.M.F.
- [21] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J. 5(1970) 270.
- [22] D. Chadwick, T. Hashemi, Corros. Sci. 20 (1978) 88.
- [23] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [24] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, (1968) 407.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, Electrochimica Metallorm, 3, 407 (1968) 407.
- [26] : Hack H P., Taylor. D, Metals Handbook** , Corrosion , Vol .13 , Ohio : Metals Park , , P.238 ,(1990).
- [27] : Perryman. E.C.W, Hadden. S.E**, Relation between the aging and stress-corrosion properties of aluminium –zinc alloys . Journal of the Institute of Metals , vol . 77, pp.207-235. (1950).
- [28] : GROSGOGAT. B, COLON. P**, la Corrosion Societe Francophone de Biomateriaux Dentaires (2009-2010).
- [29] : KHOUKHI. F**, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), (2008).
- [30] : Zain T et Sailaà A**, Etude de l'efficacité inhibition de l'aminotriazole (ATA) vis-à-vis la corrosion du cupro-nickel (90-10) en solution (Na⁺,Cl⁻)3% ,pp. 10-12 ,pp.20-21,(2011).
- [31] : Conway. B et Bockris. J**, Electrochemical Acta, 3, p.340,(1961).
- [31] : Landolt. D**, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, lausanne, (1993).
- [32] : Antropov. L**, Electrochimie Théorique, Moscou, (1965).
- [33] : Glastone. S**, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, (1936).
- [34] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [35] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of

Corrosion Engineers, (1973) 28.

[36] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965) 79.

[37] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Béranger, H.

Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002)245.

[38] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).

[39] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).

[40] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).

[41] F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem Soc. 112 (1965) 886.

[42] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, Corrosion, 38 (1984) 384.

[43] J.O.M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc. 111 (1965) 736.

[44] : **HAMMER NORMAN. E.** Scope and importance of Inhibitor technology. **In** :

Ed. By c.c. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors.USA/ National Association of corrosion Engineers, p. 28-41. (1973).

[45] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°:02ISAL0103 (2002) 164.

[46] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 74.

[47] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836.

[47] H. H. Hassan, Electrochim. Acta, 53 (2007) 1722.

ملخص

التآكل هو الهدم التلقائي للمعدن نتيجة تفاعله مع البيئة المحيطة، ويعتبر عملية مستمرة لا يمكن التخلص منها بسهولة، و هو ظاهرة ذات أهمية كبيرة خاصة من حيث تأثيرها على مختلف نشاطات الإنسان حيث تم الاهتمام بدراسة مشكلة التآكل و أخذها بعين الاعتبار منذ فترة طويلة. وذلك باستعمال مثبطات فعالة و رخيصة الثمن.

في هذا العمل نهدف إلى إيجاد وسيلة للحد من تآكل عينة من الفولاذ وذلك باستخدام الكيمياء الخضراء باستخراج مثبط التآكل من نبات < الحنظل > واستعماله بتركيزات مختلفة في محلول مائي من (HCl) كلور الهيدروجين ذو تركيز معينة . قمنا بهذه الدراسة باستعمال تجربة طريقة الاستقطاب (تغير كثافة التيار الكهربائي بدلالة فرق الكمون) و تحصلنا على نتائج ايجابية.

الكلمات المفتاحية: التآكل, مثبط التآكل, الفلويديات, الاستقطاب, عينة الفولاذ.

Abstract

Corrosion is an automatic demolition of metal because of its interaction with the surrounding environment and , is a continuous process can not be easily removed, and it is a phenomenon of great importance especially in terms of their impact on the various human activities where the problem is interested in the study of corrosion and considered long. Using effective inhibitors and cheap price.

In this work, we aim to find a way to reduce the corrosion of Steel sample and the use of green chemistry to extract a corrosion inhibitor of the coloquinte plant and used at different concentrations in the aqueous solution (HCl) of hydrogen chloride at certain concentrations. The study was carried. The electrically method potentiostat (density change of current versus electric potential).

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, alkaloids, polarization, Steel alloy.

Résumé

La corrosion est une démolition automatique du métal en raison de son interaction avec le Milieu environnant et , est un procédé continu ne peut pas être éliminé facilement, Et c'est un phénomène d'une grande importance surtout en fonction de leur impact sur les diverses Activités humaines où le problème s'est intéressé à la corrosion de l'étude Et pris en compte Depuis longtemps. En utilisant des inhibiteurs efficaces et le prix pas cher.

Dans ce travail, nous vous proposons de trouver un moyen de réduire la corrosion l'échantillon

De acier et l'utilisation de la chimie verte pour extraire un inhibiteur de corrosion de la plante de coloquinte et utilisés à différentes concentrations dans la solution aqueuse de (HCl) de chlorure d'hydrogène à certaines concentrations. L'étude a été réalisée. La méthode par potentiostat électrique (changement de densité de courant en fonction de potentiel électrique).

Mots clés : corrosion, inhibiteur de corrosion, les alcaloïdes, polarisation, alliage d'acier