

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Etude du pouvoir inhibiteur de l'extrait de la *Spergularia rubra*
(sablina rouge) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans une
solution acide HCl 1M**

Présenter par :

LALLEM YAZID

Promotrice: A.KOUACHE

AROUNI AHMED HOUSSEM

Co-promoteur: A.KHELIFA

Année universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

*Nous tenons à remercier vivement notre promotrice: Mme A. **KOUACHE** Attachée de Recherche au CRTI de Chéraga- ALGER et notre Co-promoteur Mr. A.**KHELIFA** Professeur- Génie des procédés à l'université de BLIDA 1, pour tous leurs encouragements, leur disponibilité, les judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion et leur soutien moral et matériel dont ils ont fait preuve tout au long de notre stage..*

Nous tenons à remercier les responsables du CRTI qui nous ont ouverts les portes et ont contribué au succès de notre stage.

*Nous n'oublions pas certainement à remercier toute l'équipe du CRTI pour leur accueil et en particulier, le Docteur A.**HADAD** Maitre de Recherche classe A, qui nous a beaucoup appris et a partagé avec nous ses connaissances et expériences, tout en nous accordant sa confiance et une large indépendance ans l'exécution des nos recherches.*

A Mes parents, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

ملخص

تعتبر بعض المركبات العضوية المثبطات فعالة لتآكل الفولاذ في الوسط الحمضي ، عند إضافتها بتركيزات منخفضة ؛ يمكن أن تقلل أو توقف تآكل المعدن المكشوف. يعتمد مبدأ التشغيل الخاص بهم على حماية المعدن في بيئته. في هذا العمل ، قمنا بدراسة التأثير المثبط لمستخلص النباتي سبيرجولاريا روبا على تآكل الفولاذ اكس 70 في محلول موللي من حمض الهيدروكلوريك عند 25 درجة مئوية.

هذه الدراسة تحتوي على دراسة فعالية هذه المثبطات بواسطة طريقة فقد الوزن ودراسة نوع التأثير وفعالية هذه المثبطات بواسطة الطرق الكهروكيميائية. النتائج المحصل عليها تثبت أن درجة فاعليتها في الوسط الحمضي تتعدى 82 بالمائة وذلك بتركيز 560 ملغ /التر و تتزايد مع زيادة مدة الغمر

الكلمات المفتاحية: التآكل الحمضي ، الفولاذ ، تثبيط ، مثبط أخضر ، سبيرجولاريا روبا.

Résumé

Certains composés organiques sont considérés comme des inhibiteurs efficaces pour lutter contre la corrosion des aciers dans le milieu acide, lorsqu'ils sont ajoutés en faibles concentrations ; ils peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé. Leur principe de fonctionnement se base sur la protection du métal de son environnement.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait de *Spergularia rubra* sur la corrosion de l'acier X70 dans une solution molaire d'acide chlorhydrique à 25°C. L'efficacité inhibitrice et le mode d'action ont été évalués par les deux méthodes gravimétrique et électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité dépasse les 82% pour une concentration maximale de 560 mg/L, et augmente avec la durée d'immersion à température ambiante.

Mots clés : Corrosion Acide, Acier, Inhibition, inhibiteur vert, *Spergularia rubra* .

Abstract

Some organic compounds are considered as effective inhibitors for the corrosion of steels in the acid medium, when they are added in low concentrations; they can reduce or stop the corrosion of the exposed metal. Their operating principle is based on the protection of the metal of its environment. In this work we were interested in the study of the effect of the *Spergularia rubra* extract on the corrosion of X70 steel in a molar solution of hydrochloric acid at 25 ° C. Inhibitory efficiency and mode of action were evaluated by both gravimetric and electrochemical methods.

The results obtained showed that the efficiency exceeds 82% for a maximum concentration of 560 mg / L, and increases with immersion time at room temperature.

Keywords: Acid Corrosion, Steel, Inhibition, Green Inhibitor, *Spergularia rubra*.

Liste des symboles et abréviations

symboles et abréviations	Titre
$\Delta S^{\circ a}$	l'entropie d'adsorption
$\Delta H^{\circ a}$	l'enthalpie d'adsorption
θ	le taux de recouvrement
C_{inh}	la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte
E_a	énergie d'activation du processus de dissolution du métal en ($J \cdot mol^{-1}$)
$E\%$	efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
V_{cor}	vitesse de corrosion
$W_{corr}(inhi)$	la vitesse de corrosion par inhibiteur
S	la surface exposée en cm^2
M_i	la masse initiale des pièces métalliques avant détermination dans HCl
m_f	la masse finale des pièces métalliques après détermination dans HCl
Δm	la différence de masse ($m_i - m_f$)
K	la constante d'équilibre de processus d'adsorption
R	la constante des gaz parfait
t	temps (seconde)
T	température absolue (K°)
I_{ox}	intensité du courant d'oxydation.
I_{red}	intensité du courant de réduction
I	intensité du courant global correspondant à la surtension ΔE .
I_0	courant d'échange correspondant à l'équilibre.
β	coefficient de transfert.
F	faraday.
n	nombre d'électrons mis en jeu.
ΔE	La différence entre le potentiel de l'équilibre (E_{eq}) et le potentiel de l'électrode (E) lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué est appelée "surtension".

Sommaire

REMERCIEMENTS	2
Résumé	3
Liste des symboles et abréviations	4
Listes des figures.....	8
Listes des tableaux.....	10
INTRODUCTION GÉNÉRAL	11
Chapitre I	
Généralité sur la corrosion	13
1.1 Introduction	13
1.2 Définition de la corrosion.....	13
1.3 Processus de la corrosion	13
1.3.1 La corrosion chimique	13
1.3.2 La corrosion biochimique	13
1.3.3 La corrosion électrochimique.....	14
1.4 Les formes de la corrosion	14
1.4.1 La corrosion généralisée	14
1.4.2 La corrosion localisée :.....	14
1.4.3 La fragilisation par hydrogène :	18
1.5 Facteurs influençant la corrosion.....	18
1.5.1 Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu)	18
1.5.2 Facteurs liés au métal.....	18
1.5.3 Facteurs dépendants du temps	18
Chapitre II	
Protection contre la corrosion	21
2.1 Introduction	21
2.2 Les inhibiteurs de corrosion	21
2.2.1 Propriétés des inhibiteurs de corrosion :.....	21
2.2.2 Utilisation industrielles courantes.....	22
2.2.3 Classification des inhibiteurs.....	22
2.2.4 Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	26
Chapitre III	

Bio-inhibiteurs (ou inhibiteurs amis de l'environnement)	28
3.1 La toxicité des inhibiteurs	28
3.2 Le pouvoir inhibiteur de certaines substances vertes	29
3.3 Les inhibiteurs verts	30
3.3.1 <i>Spergularia rubra</i> (Sabline rouge)	31
Chapitre IV	
Matériels et méthodes	33
4.1 Matériau	33
4.1.1 Préparation des échantillons	33
4.2 Solution corrosive	34
4.3 Inhibiteur	35
4.3.1 Méthode d'extraction	35
4.4 Caractérisation de l'inhibiteur obtenu	36
4.4.1 Spectroscopie UV	36
4.4.2 Spectroscopie IR	36
4.5 Méthode opératoire utilisée	37
4.5.1 Protocoles de l'étude gravimétrique	37
4.5.2 Protocoles de l'étude électrochimique	39
4.6 Caractérisation de la surface	42
4.6.1 Microscope optique	42
4.6.2 Microscopie à force atomique (AFM)	42
4.6.3 Microscopie électronique a balayage (MEB)	43
Chapitre V	
Résultats et discussion	45
5.1 Introduction	45
5.2 Caractérisation de l'extrait acide de la <i>Spergularia Rubra</i>	45
5.2.1 Spectroscopie IR	45
5.2.2 Spectroscopie UV/VIS	46
5.3 Etude gravimétrique	46
5.3.1 Effet de la concentration de l'inhibiteur	46
5.3.2 L'effet du temps d'immersion	48
5.4 Etude électrochimique	48
5.4.1 Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteur	48

5.4.2 Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode d'impédance électrochimique (EIS).....	49
5.4.3 Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode de Tafel	51
5.5 Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques	54
5.6 Influence de la température sur la vitesse de corrosion.....	54
5.7 Isotherme d'adsorption.....	57
5.8 Caractérisation de surface.....	61
5.8.1 Microscope a force atomique.....	61
5.8.2 Microscope électronique a balayage (MEB)	62
CONCLUSION	63
Référence bibliographique	64

Listes des figures

Figure 1.1 Corrosion généralisée.....	14
Figure 1.2 Corrosion par piqure de l'aluminium.....	15
Figure 1.3 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	16
Figure 1.4 Corrosion intergranulaire d'une structure métallique.....	16
Figure 1.5 Fissures dues à la corrosion sous contrainte (CSC), observées au microscope.....	17
Figure 1.6 Corrosion galvanique par assemblage de robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé..	17
Figure 1.7 Schéma du processus de corrosion.....	20
Figure 1.8 Corrosion uniforme et localisée d'un métal.....	20
Figure 3.1 : <i>Spergularia rubra</i> (sabline rouge).....	31
Figure 4.1 Spectrométrie a étincelle.....	33
Figure 4.2 les étapes de préparation des échantillons.....	34
Figure 4.3 préparation de solution corrosive.....	35
Figure 4.4 sabline rouge sèche.....	35
Figure 4.5 Extraction et filtration de l'inhibiteur.....	36
Figure 4.6 spectroscopie UV visible.....	36
Figure 4.7 Spectroscopie IR.....	37
Figure 4.8 Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif.....	38
Figure 4.9 Un bain marie.....	38
Figure 4.10 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.....	38
Figure 4.11 dispositif électrochimique.....	39
Figure 4.12 Cellule d'électrolyse en verre pyrex.....	40
Figure 4.13 Electrode de travail.....	40
Figure 4.14 les étapes de l'enrobage.....	41
Figure 4.15 électrode auxiliaire.....	41
Figure 4.16 électrode de référence.....	41
Figure 4.17 Microscope optique.....	42
Figure 4.18 Microscopie à force atomique (AFM).....	42
Figure 4.19 microscope électronique a balayage.....	43
Figure 5.1 Spectre IR de l'extrait acide de la <i>Spergularia rubra</i>	45
Figure 5.2 spectre UV-visible de l'extrait acide De la <i>Spergularia rubra</i>	45
Figure 5.3 Evolution par gravimétrie de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur, à 25 °C.....	47
Figure 5.4 Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps d'immersion à 25°C.....	48
Figure 5.5 Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteur.....	49
Figure 5.6 Circuit électrique équivalent de Randles.....	50

Figure 5.7 Diagrammes d'impédance enregistré sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec l'addition de l'extrait de la sabline rouge a différentes concentration.....	51
Figure 5.8 Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur, à 25°C.....	52
Figure 5.9 Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités d'inhibiteur.....	54
Figure 5.10 Variation de logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence d'inhibiteur.....	56
Figure 5.11 Variation de logarithme de (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence de l'inhibiteur.....	57
Figure 5.12 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur sur X70 à 25°C, après 4h d'immersion.....	59
Figure 5.13 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'inhibiteur sur X70 à 25°C, après 4h d'immersion.....	59
Figure 5.14 Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'inhibiteur sur X70 à 25°C, après 4h d'immersion.....	60
Figure 5.15 AFM images de la surface de l'acier X 70: (a) échantillon polis, (b) deuxième échantillon polis et immergé dans l'HCl 1 M , et (c)échantillon polis immergé dans l'HCl + 560 mg/l d'inhibiteur.....	61
Figure 5.16 MEB image de la surface de l'acier x70 : (a) échantillon corrodé immergé dans HCl 1M, (b) échantillon inhibé immergé dans HCl 1M +560mg/L d'inhibiteur.....	62

Liste des tableaux

Tableau 3.1 Les poisons systémiques.....	29
Tableau 3.2 Extraits de feuilles comme inhibiteurs de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique, nature du métal et des électrolytes.....	30
Tableau 4.1 Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier au carbone X 70.....	33
Tableau 5.1 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur, à 25°C.....	47
Tableau 5.2 Paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans Hcl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur a différentes concentrations à 25.....	50
Tableau 5.3 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.....	53
Tableau 5.4 Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de l'inhibiteur en fonction de la température.....	55
Tableau 5.5 Paramètres d'activation, E_a , ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et enprésence d'inhibiteur.....	57
Tableau 5.6 Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur à 25c°.....	60

INTRODUCTION GÉNÉRAL

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. La corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par ans ou encore 5 tonnes par seconde [1].

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières, elle peut aussi entraîner des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables [2,3]. Ainsi la mise en œuvre de méthodes de protection est indispensable afin de préserver les structures fonctionnelles ; qui vise donc notamment une économie de matières et d'énergie à laquelle elle adjoint le facteur de protection environnementale. Or toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, en particulier ceux des contraintes économiques et des critères scientifiques [4].

Aujourd'hui la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection par revêtements, peintures, protection cathodique ou anodique ou encore par l'emploi d'inhibiteurs de corrosion, etc. Ces derniers constituent un moyen original et commode pour lutter contre la corrosion. Ajoutés en faible quantité, les inhibiteurs peuvent réduire significativement la vitesse de corrosion. Les performances recherchées d'un inhibiteur s'évaluent en termes d'efficacité protectrice et d'innocuité environnementale en particulier. En effet, les nouvelles directives européennes étant de plus en plus sévères en terme de normes environnementales, la mise au point d'inhibiteurs éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également à cause de la grande variété des systèmes matériau–environnement agressif que le développement de nouveaux inhibiteurs amis de l'environnement a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude du pouvoir inhibiteur des extraits d'une nouvelle plante *Spergularia rubra* rarement mentionnée dans le domaine de l'inhibition, encore moins vis-à-vis de la corrosion de l'acier X 70 dans un milieu acide HCl 1M.

Pour mener cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur le phénomène de la corrosion, les différents types, formes et facteurs.
- Le second chapitre présente des généralités sur la protection contre la corrosion, Isothermes d'adsorption, et les méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier.
- Le troisième chapitre parle des bio-inhibiteurs (ou inhibiteurs amis de l'environnement)
- Le quatrième chapitre traite du matériel et des méthodes expérimentaux
- Les résultats expérimentaux et discussion sont regroupés dans le cinquième chapitre.
- une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

Chapitre I

Généralité sur la corrosion

1.1 Introduction

La corrosion est le phénomène de dégradation suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxyde, carbonate ou autre état oxydé plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. [5]

La corrosion est un grand problème universel qui touche tous les secteurs de la vie moderne.

1.2 Définition de la corrosion

C'est l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications des propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de sa fonction, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. [6]

On pourrait ainsi déduire que la corrosion est la manifestation de l'affinité chimique des métaux pour certains éléments ; mais ce concept purement chimique ne permet pas de bien expliquer les phénomènes de corrosion qui font intervenir éventuellement un certain nombre de facteurs présentant un caractère chimique, électrochimique, métallurgique, mécanique et agissant souvent simultanément [7].

1.3 Processus de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [8] :

1.3.1 La corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide le métal et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit « la corrosion sèche ». Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même.

1.3.2 La corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux, en particulier dans les canalisations enterrées. Elle est due essentiellement aux sécrétions des microorganismes présents dans le milieu, en contact avec le métal.

1.3.3 La corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le milieu environnant. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule alors entre anode et cathode et les zones qui constituent les anodes sont les centres attaqués. Elle se manifeste surtout lorsqu'on est en présence de deux couples rédox, l'un donneur, l'autre accepteur, justifiant l'apparition d'une réaction d'oxydation du métal.

1.4 Les formes de la corrosion

1.4.1 La corrosion généralisée

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [9].

Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à une non-sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts (par exemple, rouille rouge sur acier), figure 1.1.

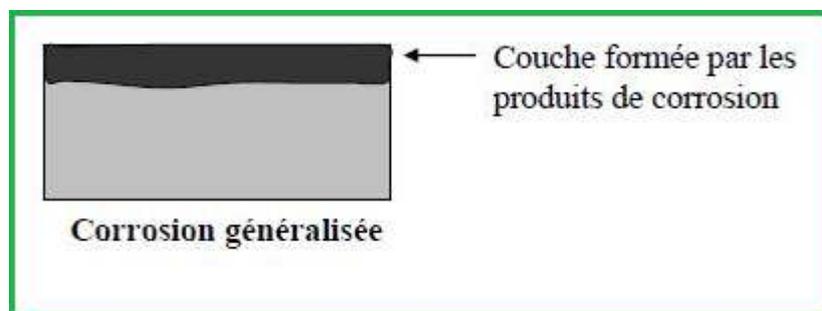


Figure 1.1 Corrosion généralisée.

1.4.2 La corrosion localisée :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophases, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température, etc.).

1.4.2.1 La corrosion par piqures

La corrosion par piqûres est une forme localisée de corrosion qui conduit à la création de petits trous ou «puits» dans le métal. Cette forme de corrosion se trouve principalement sur les métaux passifs. Les métaux et alliages passifs tels que : aluminium, titane et acier inoxydable, doivent leur résistance à la corrosion à une fine couche d'oxyde sur leur surface d'une épaisseur de quelques nanomètres. Le processus d'initiation de la corrosion commence par une rupture locale de la couche passive. Par exemple, l'attaque locale de corrosion sur des aciers inoxydables peut commencer par des ions de chlorure, figure 1.2.

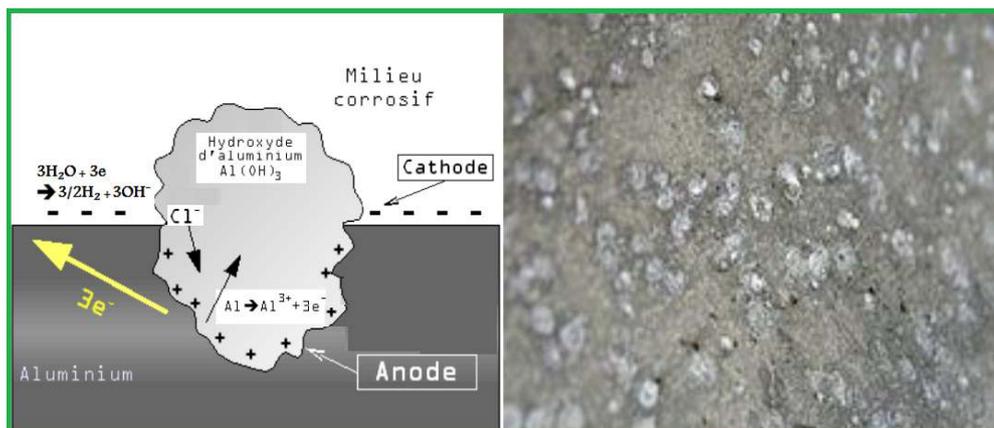


Figure 1.2 Corrosion par piqûre de l'aluminium.

1.4.2.2 La corrosion par effet de crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures (chlorures par exemple). Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse (figure 1.3) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.

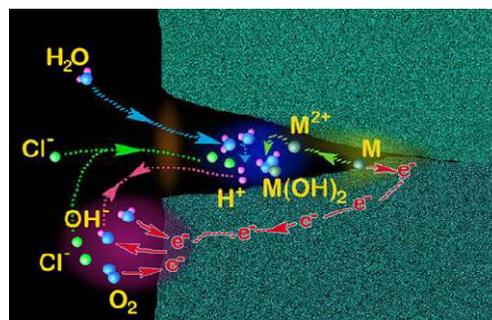


Figure 1.3 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

1.4.2.3 La corrosion intergranulaire (intergranulaire)

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure 1.4). En effet, ces derniers constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallin plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

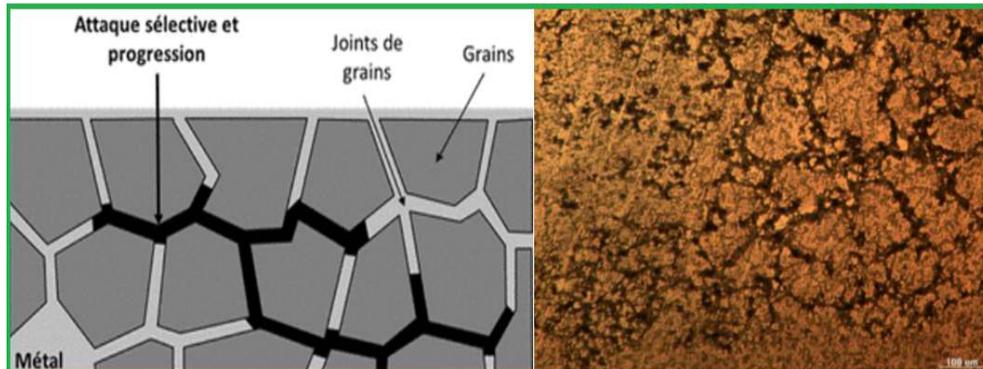


Figure 1.4 Corrosion intergranulaire d'une structure métallique.

1.4.2.4 La fissuration par corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) est un processus de corrosion mécanique et électrochimique qui se traduit par la fissuration de certains matériaux. Elle peut conduire à la rupture soudaine et inattendue de métaux ductiles, normalement soumis à des niveaux de contraintes inférieurs à leur limite d'élasticité. Les contraintes internes dans un matériau peuvent être suffisantes pour amorcer une attaque fissurante par la corrosion. figure 1-5

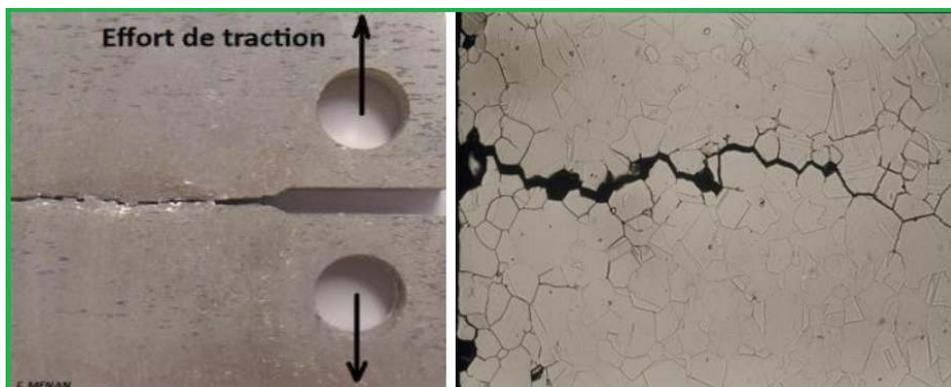


Figure 1.5 Fissures dues à la corrosion sous contrainte (CSC), observées au microscope.

1.4.2.5 La fatigue-corrosion :

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau. Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique), par exemple lors de cycles de chauffage-refroidissement de structures.

1.4.2.6 La corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de la corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (figure 1.6) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [9].

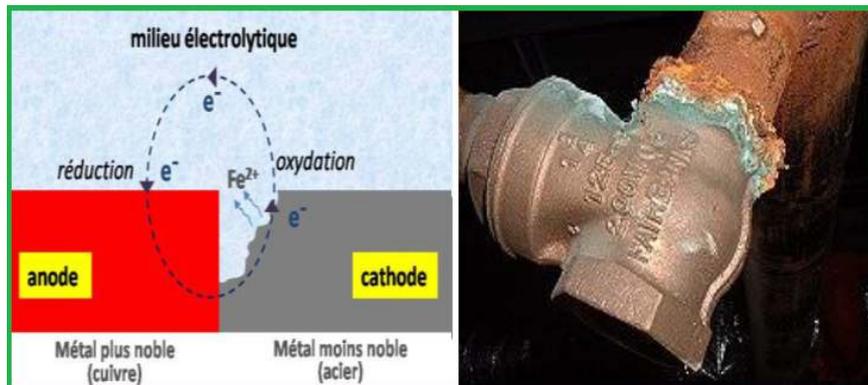


Figure 1.6 Corrosion galvanique par assemblage de robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

1.4.3 La fragilisation par hydrogène :

Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux en modifiant les propriétés. On peut distinguer trois sources possibles d'hydrogène :

- Présence dans l'installation sous forme gazeuse (industrie pétrolière par exemple).
- Formation par polarisation cathodique.
- Formation par réaction de corrosion.

D'une façon générale, la fragilisation par l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées (aciers martensitiques, alliages de titane...) et se traduit, comme la corrosion sous contrainte, par la propagation rapide de fissures. Bien que plusieurs

mécanismes puissent être évoqués, la fragilisation est liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique. L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus difficile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures.

1.5 Facteurs influençant la corrosion

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion sont :

1.5.1 Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu)

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement [11].

1.5.2 Facteurs liés au métal

Parmi les facteurs liés au métal, on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion [10].

1.5.3 Facteurs dépendants du temps

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs [11].

➤ Autres facteurs

▪ Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [12].

- **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [12].

- **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée « couche de Nernst », ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [12].

- **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [12].

Tous ces facteurs ont une influence directe sur la teneur d'un matériau donné, dans un milieu donné. La compréhension du phénomène de corrosion fait appel donc a plusieurs disciplines : l'électrochimie, la thermodynamique, la cinétique, et la métallurgie.

Chapitre II

Protection contre la corrosion

2.1 Introduction

Tous les produits métalliques, en particulier ceux fabriqués à partir de fer ou d'acier, finissent par rouiller et par se désintégrer lorsqu'ils entrent en contact avec l'oxygène et l'eau. Deux types de réaction peuvent se produire : l'oxydation (les électrons quittent le métal et celui-ci se corrode) et la réduction (les électrons transforment l'eau ou l'oxygène en hydroxydes). La rouille se forme lorsque l'hydroxyde et les ions ferreux se combinent. À mesure que le métal se corrode, sa surface se modifie. Donc Pour lutter contre la corrosion, il existe des méthodes de protection (revêtement, inhibiteurs, etc.) qui nécessitent des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires.

2.2 Les inhibiteurs de corrosion

Le mot « inhiber » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêter ou retenir. Le mot «inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907[9].

Un inhibiteur de corrosion, selon les termes de la norme ISO 8044, est une substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion sans changer notablement la concentration en agent corrosif.

2.2.1 Propriétés des inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...), ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [15].

2.2.2 Utilisation 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 [9] :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à 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).

L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

2.2.3 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons : par la nature de l'inhibiteur, par mécanisme réactionnel ou par réaction partielle.

2.2.3.1 Par la nature de l'inhibiteur

i) Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont efficaces pour ralentir la corrosion, sous des conditions précises ; ces derniers s'adsorbent sur la couche de métal et agissent sur le processus anodique et/ou cathodique en fixant les groupements fonctionnels sur la surface qui sont les radicaux : amine (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH) ou carboxyle (-COOH), etc. [9].

ii) Inhibiteurs minéraux

Considérés comme néfastes pour l'environnement, ce sont des produits de dissociation en solution (anions ou cations) assurant l'inhibition en milieu neutre .Ce sont principalement les oxo-anion de type MO_3^{z-} tels que les chromates et les phosphates ou encore des cations comme le Ca^{2+} ou Zn^{2+} qui forment des sels insolubles avec les hydroxyles [9].

2.2.3.2 Par mécanisme réactionnel

i) Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [16]. Les trois types de forces dans se classe sont à distinguer :

- Les forces de Van der Waals toujours présentes,
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

i.1) Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. 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 [16].

i.1.1) Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [16].

i.1.2) Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une

série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : O < N < S < Se < P [16].

i.2) Isothermes d'adsorption

i.2.1) Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k C \quad (2.1)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible) [9].

i.2.2) Isotherme de Temkin

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

$$bC_{inh} = \frac{a\theta - 1}{1 - \exp - a(1 - \theta)} \quad (2.2)$$

où « a » est une constante d'interaction entre particules adsorbées, « b » désigne le coefficient d'adsorption et « C_{inh} » la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [5].

i.2.3) Isotherme de Frumkin

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

$$\ln \frac{\theta}{C(\theta - 1)} = \ln K + 2 a \cdot \theta \quad (2.3)$$

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

interactions sont répulsives, si a est égal à 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [9].

ii) Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

iii) Les inhibiteurs agissant par précipitation

Ils provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

iv) Par action sur la réaction électrochimique partielle

a) Les inhibiteurs anodiques

Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité de courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates.

b) Les inhibiteurs cathodiques

Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteur cathodique en raison de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aux sites cathodiques.

c) Les inhibiteurs mixtes

Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (les nitrates ou les chromates) et non oxydant qui précipitent tels que les ortho-phosphates ou les silicates. Quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en grande quantité. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûres [9].

2.2.4 Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

2.2.4.1 La méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai [17].

$$W_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad \left(\frac{g}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right) \quad (2.4)$$

Δm : la perte de masse exprimée en g ;

t : le temps de l'immersion en heure ;

S : surface de l'échantillon en cm^2 ;

L'efficacité inhibitrice d'un composé est donnée par la relation suivante [18] :

$$E\% = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr}(\text{inh})}}{W_{\text{corr}}} \times 100 \quad (2.5)$$

W_{corr} et $W_{\text{corr}(\text{inh})}$ représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

2.2.4.2 Les méthodes électrochimiques

C'est une technique qui approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion, elles constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant

l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

a) La méthode de polarisation potentiodynamique

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

A l'aide d'un potentiostat, d'une contre électrode et d'une électrode de référence dans une cellule électrochimique, on fait passer un courant d'intensité (i) à travers l'électrode métallique, électrode de travail. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(i)$ ou ($i = f(E)$) constituent les courbes de polarisation. Ces courbes permettent de déterminer le potentiel et l'intensité de corrosion, par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.

Cette méthode donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple, la détermination de vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation permet de remonter à la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial.

b) La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. C'est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode/solution. [23].

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

Chapitre III

Bio-inhibiteurs (ou inhibiteurs amis de l'environnement)

La plus part des produits inhibiteurs de corrosions actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène. [16,19].

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « environmentally eco-friendly », produits amis de l'environnement ou parfois inhibiteurs verts, sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits naturels de plantes ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages [16].

En plus de ces matières végétales, de nombreux chercheurs se sont intéressés à des composés biochimiques à base d'acide aminés, non-toxiques, solubles en milieux aqueux et biodégradables. Ce genre d'inhibiteurs, mis en œuvre dans la protection contre la corrosion acide de certains métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre ainsi que le fer et l'acier [16].

3.1 La toxicité des inhibiteurs

La toxicité est définie comme la capacité d'un produit chimique d'endommager un système d'organe par un processus biochimique : le sang, ou bien pour perturber un système d'enzyme de certain emplacement dans le corps [22].

La plupart des effets toxiques sont réversibles et ne causent pas de dégât permanents mais le rétablissement complet peut prendre beaucoup de temps. Cependant, quelques poisons peuvent causer des dégâts irréversibles (permanents). Les poisons peuvent avoir un effet grave sur un système d'organe particulier ou bien ils peuvent produire une toxicité généralisée.

La formation du sang et le système qui y est relié est connu comme un système hématologique et quand il est affecté par le poison, la production du sang est tellement réduite et altérée. L'anémie est l'un des syndromes visibles, la leucémie. Les produits chimiques qui sont très toxiques comme les chromates induisent un grand dégât au système de reproduction.

La plupart des inhibiteurs inorganiques sont des substances toxiques. Ils peuvent être classés comme : Irritants, asphyxiants, anesthésiques et narcotiques, poisons systémiques, sensibilisateurs, cancérigènes, mutagènes, tératogènes.

Les poisons systémiques sont subdivisés en :

Tableau 3.1 Les poisons systémiques

AGENTS	ORGANE AFFECTÉ
Néphrotoxiques	Les reins
Neurotoxiques	Le système nerveux/neurologique
Hématopoïétiques	Le sang et ses tissus.
Hépatotoxiques	Le foie
Autres..	Les poumons ou le système respiratoire...

3.2 Le pouvoir inhibiteur de certaines substances vertes

Récemment, le développement d'inhibiteurs de corrosion verts et des stratégies d'inhibition vertes est très demandé en raison de la demande croissante de la chimie verte dans le domaine de la science et de la technologie. Au cours des dernières décennies, l'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion métalliques a attiré beaucoup d'attention. Réduction du risque environnemental, à moindre coût, la disponibilité large diffusion et l'efficacité de l'inhibition à la corrosion élevée font les extraits de plantes comme candidats capables de remplacer les inhibiteurs de corrosion synthétiques traditionnels coûteux et toxiques. Etude bibliographique révèle que les différents extraits tels que feuille, racine, tige, écorce, pulpe, fruits, etc. ont été effectivement utilisés comme inhibiteurs durables pour la corrosion des différents métaux et alliages. Ce tableau ci-dessous (3.2) montre quelques exemples de plantes utilisé comme inhibiteurs et leurs efficacités inhibitrices sur différents métaux et alliages en solutions acides [34].

Tableau 3.2 Extraits de feuilles comme inhibiteurs de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique, nature du métal et des électrolytes.

Nom de la plante	Métal / électrolyte	Remarque
Sesbania sesban	Acier au carbone / HCl 1M	91.08% EI obtenue à 2.00 g/L de concentration
Acalypha indica	Acier doux / HCl 1M	93.26% EI obtenue à 0.7% de concentration
Phoenix dactylifera	Acier au carbone / HCl 1M	97.7% EI obtenue à 2 g/l de concentration
Michelia alba	Acier au carbone et l'acier doux /HCl 1 M	98.4% EI obtenue a 1.686 g/L de concentration

3.3 Les inhibiteurs verts

Les plantes aromatiques et médicinales représentent une source inépuisable d'inhibiteurs verts (de remèdes et d'antioxydants) grâce à leurs principes actifs qui contiennent alcaloïdes, flavonoïdes, hétérosides, saponosides, quinones, vitamines, etc., et huiles essentielles. Historiquement, les plantes aromatiques et médicinales ont toujours été utilisées pour la préparation de potions et remèdes. D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (2002), en Chine, 40% environ de l'ensemble des soins de la santé relèvent de la médecine traditionnelle utilisée pour traiter ou prévenir les maladies chroniques.

A travers les âges et jusqu'aujourd'hui, l'intérêt qu'on porte aux plantes aromatiques et médicinales ainsi que leurs extraits reste vif, et leurs bienfaits demeurent pas totalement exploités, d'où notre intérêt à mettre en lumière l'effet antioxydant d'une plantes, et plus précisément l'effet de son extrait comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier X70. L'activité antioxydante des extraits de plantes a constitué la base de nombreuses applications incluant les procédés de conservation des aliments et les thérapies naturelles. En effet, plusieurs extraits à partir de **spergularia rubia** ont montré un bon pouvoir antioxydant et d'excellentes capacités à inhiber les réactions oxydatives [20].

3.3.1 *Spergularia rubra* (Sabline rouge)

3.3.1.1 Description botanique

Spergularia rubra (sabline rouge) est une plante qui appartient à la famille des Caryophyllacées, qui constituent une famille de 2630 espèces, représentées dans toutes les

contrées de l'hémisphère nord et particulièrement dans les montagnes et les régions méditerranéennes [24]. Ces herbes sont annuelles vivaces, rarement à souche ligneuse. Elles renferment des tiges avec des ronflements aux zones d'insertion des feuilles qui sont opposées, entières et simples [25]. Leurs fleurs sont roses, petites (3mm), en cymes courtes, lâches, feuillées-pédicelles plus courts que la capsule ou la dépassant peu. Les fleurs présentent 7 à 10 étamines libres. Les filets des étamines sont glabres. Le pistil est surmonté de 3 styles. La corolle est formée de 5 pétales égaux, libres, avec l'extrémité arrondie. Le calice poilu-glanduleux est formé de 5 lobes lancéolés, soudés à la base, disposés en coupe, aussi longs que la corolle. Le fruit est une capsule globuleuse, glabre, formée à partir des carpelles [26].

3.3.1.2 Identité de la plante

➤ **Nomenclature:**

Synonymes : sabline rouge, fatatet lahdjar, *Arenaria rubra* L., *Arenaricampestris* L., *Spergularia campestris*(L.) Ascherson, *Spergularia rubra* var. pérennes (Kindb.) BL Robins, *Tissa Rubra* (L.)Britt. [27]



Figure 3.1 : *Spergularia rubra* (sabline rouge)

➤ **Classification :**

- Règne : Plantae
- Division : Magnoliophyta
- Classe : Magnoliopsida

- Famille : Caryophyllacée
- Genre : *Spergularia*
- Espèce : *Spergularia rubra*
- Sous-espèce : *Spergularia rubra* subsp [28].

- **Écologie** : lieux sablonneux et siliceux.
- **Répartition** : très répandue en Algérie et très commune dans le Tell. Elle occupe des terrains sablonneux et rocailleux, depuis le littoral jusqu'aux hautes montagnes (d'où le nom de Sabline)
- **Floraison** : Mai-août

3.2.1.3 Propriétés de la plante :

Spergularia est une halophyte, qui est considérée comme une source d'agents potentiellement thérapeutiques, comme les flavonoïdes et les saponines [29]. Des études pharmacologiques de *spergularia rubra* ont montré qu'elle possède des propriétés antidiurétiques, hypo-cholestérolémique, hypoglycémique, hypotensive, elle a également des propriétés antidiabétiques, anti-cholinestérase et antioxydante in vitro [30].

3.3.1.3 Usages de la plante

De nombreuses plantes utilisées en médecine traditionnelle sont reconnues par les herboristes pour leurs propriétés anti-lithiasique, antispasmodique et diurétique. *Spergularia rubra* L., communément appelée « Fettat El Hjar » ou « casse-pierre », utilisée en décoction ou en infusion, elle a montré des résultats extraordinaires pour lutter contre les affections des voies biliaires et rénales et dans la lutte contre la lithiase rénale, maladie de plus en plus répandue en Algérie. L'espèce *Arenaria rubra* L., est une plante couramment utilisée contre les affections de la vessie (cystite), et des coliques néphrétiques où elle calme les douleurs [31].

Chapitre IV

Matériels et méthodes

4.1 Matériau

Le matériau utilisé est un alliage fer-carbone, nuance X70 très utilisé dans le domaine pétrolier [33]. La composition chimique est obtenue par la spectrométrie à étincelle (FOUNDRY-MASTER Pro/OXFORD INSTRUMENTS 17.07.0187) les résultats obtenus sont résumés dont le tableau suivant :

Tableau 4.1 Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier au carbone X 70

Eléments	C	Si	Mn	P	Nb	Cr	Ni	Al	Cu	Fe
% massique	0,074	0,030	1,69	0,014	0,043	0,028	0,018	0,02	0,016	98,067



Figure 4.1 Spectrométrie à étincelle

4.1.1 Préparation des échantillons

La préparation de l'électrode de travail s'opère en plusieurs étapes :

- Découpage

A partir d'une tôle de taille importante les échantillons sont découpés en pièces de plus petite taille selon le besoin de l'expérience. Une coupe de qualité, c'est un gain considérable de

temps et une énorme économie de consommables. Une coupe correcte permet d'obtenir des spécimens en parfait état pour les prochaines étapes

➤ Polissage mécanique

Pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques, afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniforme, on procède avant tout essai de gravimétrie au polissage. Les éprouvettes sont soumises à un polissage mécanique, à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif de granulométrie décroissante 80 ,120, 320, 500, 600, 800,1000 ,1200 mesh.

➤ Rinçage

Entre chaque deux opération un rinçage à l'eau distillée est effectué suivi par un jet à l'acétone et enfin à l'eau distillée une dernière fois.

➤ Séchage à l'air pulsé :

Afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion. Les traitements sur de l'échantillon sont nécessaires afin d'assurer une surface parfaitement plane de l'échantillon pour qu'il soit plus résistant à la solution acide agressive, et pour rendre les résultats fiables. La planéité est assurée après un polissage bien fait de façon qu'aucune rayure ne soit perçue sur l'alliage et aller jusqu'à avoir un effet miroir.



Figure 4.2 les étapes de préparation des échantillons.

4.2 Solution corrosive

La solution agressive qu'est notre milieu de corrosion est constituée d'une solution molaire d'acide chlorhydrique 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (35-36%) en poids, en utilisant 82 mL de cette solution puis en complète avec de l'eau distillée. Jusqu'au trait de jauge d'une fiole de 1000 mL.



Figure 4.3 préparation de solution corrosive.

4.3 Inhibiteur

Notre choix est fixé sur une plante assez répandue dans la région, il s'agit de la Sabline rouge (*Spergularia rubra*), connue pour ses vertus thérapeutiques et dont nous avons donné un aperçu au chapitre précédent.

4.3.1 Méthode d'extraction

Nous avons opté pour une extraction type acide étant donné que le milieu d'emploi est acide (HCl 1M). Dans une fiole de 500 mL on met 5 g de fleurs de *Spergularia rubra* (sabline rouge) dans 100 mL de HCl, 1M. Laisser la solution sous agitation pendant 24h. Puis la filtrer



Figure 4.4 sabline rouge sèche.



Figure 4.5 Extraction et filtration de l'inhibiteur.

4.4 Caractérisation de l'inhibiteur obtenu

La caractérisation de l'extrait obtenu se fait par l'analyse spectroscopique par Ultraviolet et par Infrarouge.

4.4.1 Spectroscopie UV

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre type SHIMADZU 1201 UV– Visible. Afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale, nous avons opté pour un balayage comportant le domaine, [200–400 nm].



Figure 4.6 spectroscopie UV visible.

4.4.2 Spectroscopie IR

La formulation d'une goutte d'extrait sur une pastille de KBr nous a permis de caractériser nos produits en utilisant un spectrophotomètre type SHIMADZU type FTIR 8900.



Figure 4.7 Spectroscopie IR

4.5 Méthode opératoire utilisée

4.5.1 Protocoles de l'étude gravimétrique

Afin de déterminer l'efficacité d'inhibition de la corrosion acide de notre acier par l'extrait de notre plante dans la 1^{er} étape, la gravimétrie a été employée. Cette méthode ne nécessite pas un appareillage important. Son principe consiste à mesurer la masse ainsi que les dimensions du substrat métallique avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur.

Un bain marie a été utilisé pour permettre de fixer la température désirée de l'électrolyte. Les échantillons utilisés sont d'une géométrie parallélépipédique et présentent des surfaces différentes et sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Les échantillons subissent une immersion complète pour les 6 faces (deux faces + les quarts côtés). Les pièces métalliques, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 60 mL contenant une solution de HCl 1M, sans et avec ces produits obtenus dans différentes conditions opératoires (voir figure 4.8).

Les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone et sont mis dans un bain à ultrason pour éliminer les impuretés enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne des essais, de vitesses plus proches, effectués dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure 4.8

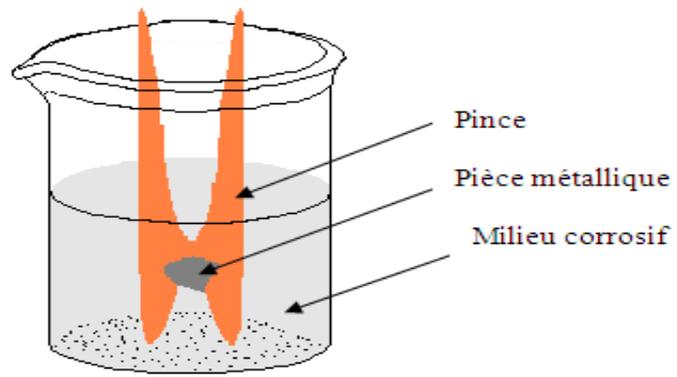


Figure 4.8 Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif.



Figure 4.9 Un bain marie



Figure 4.10 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.

La vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) de l'acier ordinaire en absence et en présence d'inhibiteur est déterminée par la formule suivante:

$$V_{corr} = \frac{m_i - m_f}{S \cdot t} \quad (g/cm^2 \cdot h) \quad (4.1)$$

Avec, m_i est la masse initiale ; m_f , la masse finale ; S , la surface totale et t , le temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice $E(\%)$ du produit extrait est calculée en utilisant l'expression 4.2:

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Dans laquelle V_{corr} et V_{corr}^0 représentent les vitesses moyennes de corrosion de matériau étudié respectivement en présence et en l'absence d'inhibiteur.

4.5.2 Protocoles de l'étude électrochimique

4.5.2.1 Montage électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique : un potentiostat galvanostat PGSTAT302N de type AUTOLAB. Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel (Nova 2.0) permettant de calculer les paramètres électrochimiques, et d'une imprimante.

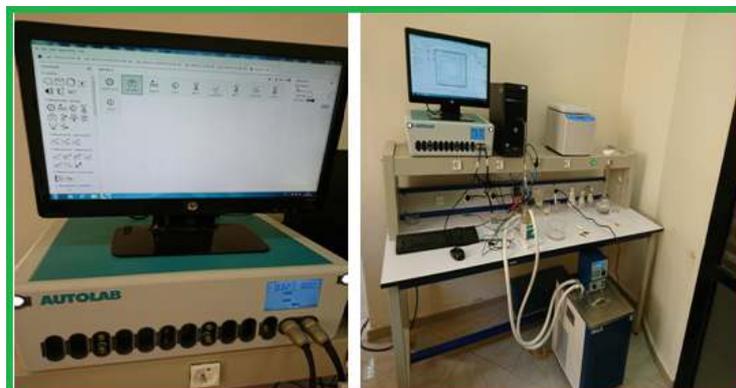


Figure 4.11 dispositif électrochimique

- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex de forme cylindrique à 5 sortie à double parois, contenant trois électrodes, et liée avec un cryostat à circulation pour thermostat.



Figure 4.12 Cellule d'électrolyse en verre pyrex.

- **Préparation de l'électrode de travail (ET) (acier):**

L'échantillon d'acier, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme parallélépipède de dimensions (1x1x1cm³) a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable sous forme cylindre afin d'avoir une surface uniforme.

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier



Figure 4.13 Electrode de travail

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode de travail aux papiers abrasifs en de finesse en grains décroissante (180, 220, 400, 600, 800, 1000,1200) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'éthanol puis à l'eau distillée puis d'un séchage sous un flux d'air .



Figure 4.14 les étapes de l'enrobage

- **Electrode auxiliaire** : une contre électrode ou électrode auxiliaire en Platine (CE), pour assuré le passage du courant.



Figure 4.15 électrode auxiliaire.

- **Electrode de référence** : une électrode de référence au calomel saturée (ECS).



Figure 4.16 électrode de référence.

4.6 Caractérisation de la surface

4.6.1 Microscope optique

On a utilisé le microscope optique pour visualiser la surface après polissage et observer l'état de surface des échantillons avant et après immersion dans les solutions agressive pour voir l'état de surface après traitement.



Figure 4.17 Microscope optique.

4.6.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy) est un instrument à sonde locale dont le principe repose sur la mesure ou la détection des forces interatomiques entre la surface de l'échantillon et une pointe très fine, utilisé initialement pour étudier la topographie des surfaces en contrôlant les différentes forces pouvant exister entre une pointe et une surface. L'AFM permet d'imager différentes informations physiques ou chimiques des surfaces et la majorité des travaux utilisant cette technique sont réalisés à l'échelle nanométrique ou même micrométrique [33].

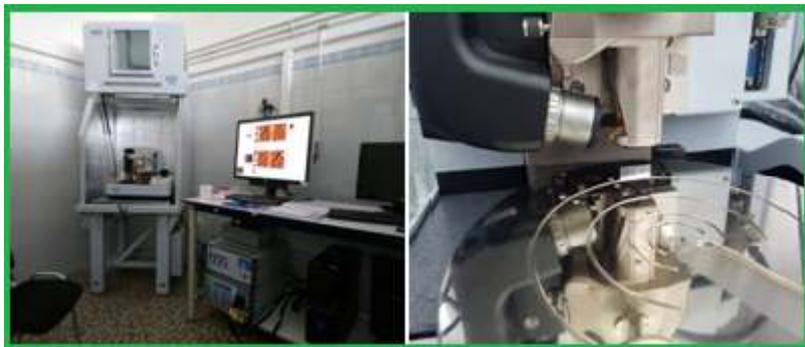


Figure 4.18 Microscopie à force atomique (AFM)

Les principales applications de l'AFM en métallurgie sont l'étude de l'usure mécanique et des propriétés tribologiques des matériaux, la corrosion localisée des alliages métalliques, l'analyse et la quantification de la déformation plastique engendrée en surface [34].

Dans cette étude on a utilisé le microscope a force atomique (BRUKER –DIMENSION icon). Le but de cette analyse est de faire une comparaison de l'état de la surface entre 3 échantillons polis de 80 jusqu'aux 1200 mesh :

1^{er} : échantillons polis jusqu'1200 mesh

2eme : échantillons corrodé (poli ensuite immergé dans HCl pendant 24 heure)

3eme : échantillons inhibé (poli en suite immergé dans HCl +7 ml d'inhibiteur pendant 24 heure).

4.6.3 Microscopie électronique a balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage permet d'explorer la surface de l'échantillon avec une haute résolution. Elle nous fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon ainsi que sa morphologie. Dans notre étude, le MEB utilisé est de type GeminiSEM 300 équipé d'un système de micro-analyse par dispersion d'énergie EDS-X (Energy Dispersive of X-Rays).

Son principe est basé sur les interactions électrons-matière qui produisent des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger et des rayonnements X caractéristiques. Un faisceau d'électrons, émis par un filament en tungstène, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des rayons X. Trois types de détecteurs sont disposés dans la colonne du microscope : le détecteur des électrons rétrodiffusés, le détecteur des électrons secondaires et celui des rayons X [35].



Figure 4.19 microscope électronique a balayage

Le but de cette analyse est de faire une comparaison de l'état de la surface entre 2 échantillons polis de 80 jusqu'aux 1200 mesh :

- échantillons corrodé (poli ensuite immergé dans HCl pendant 24 heure).
- échantillons inhibé (poli en suite immergé dans HCl +7 ml d'inhibiteur pendant 24 heure).

Chapitre V

Résultats et discussion

5.1 Introduction

Dans notre travail, on a étudié l'efficacité inhibitrice de l'extrait acide de *Spergularia rubra* vis-à-vis de la corrosion de l'acier X 70 en milieu acide chlorhydrique 1M. Cette étude comprend :

- Caractérisation de l'extrait du *Spergularia rubra*, par UV-visible et FTIR.
- Détermination du pouvoir inhibiteur par gravimétrie, méthode de Tafel et impédancemétrie.
- Effet de la température et évaluation des paramètres thermodynamiques ainsi qu'une étude comparative entre les résultats obtenus.
- Effet du temps d'immersion.

5.2 Caractérisation de l'extrait acide de la *Spergularia Rubra*

La solution de l'extrait acide a été successivement analysée par FTIR et UV-visible afin de relever les caractéristiques distinctives inhérentes à la plante en question. La figure 5.1 et 5.2 représente les bandes d'absorption de l'extrait acide de la *Spergularia Rubra*.

5.2.1 Spectroscopie IR

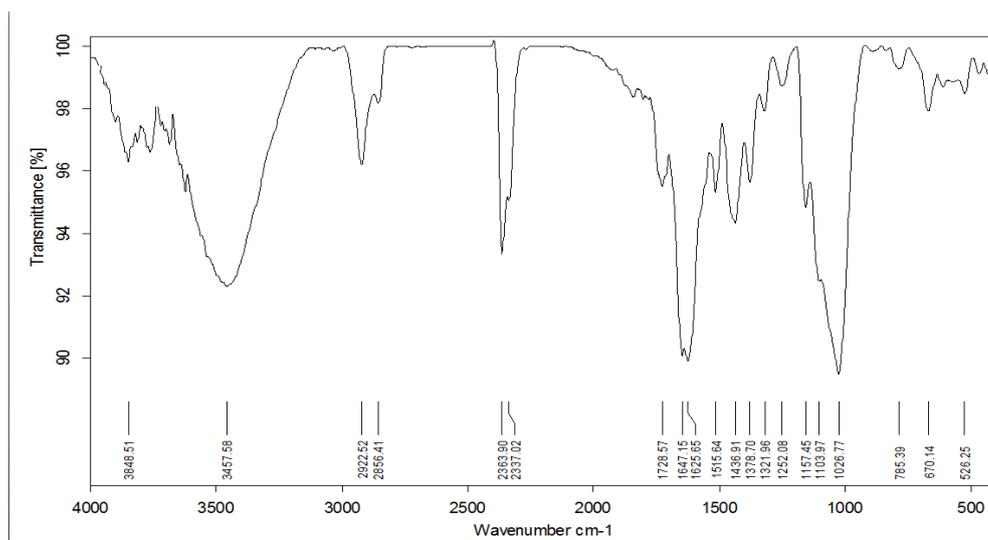


Figure 5.1 Spectre IR de l'extrait acide de la *Spergularia rubra*.

L'analyse du spectre de la figure 5.1 permet de constater l'existence des bandes de vibration des liaisons OH lié (alcool) à 3400 cm^{-1} , des bandes de vibration C-H des

groupements $-CH_3$ et $-CH_2$ à 2923, 88 et 2862.17 cm^{-1} , une bande de vibration de la liaison $C=O$ de la fonction étheroxydes à 1157.21 cm^{-1} , une intense bande d'absorption relative à la liaison $C=C$ à 1647.10 cm^{-1} ; et une bande de déformation à 1028 cm^{-1} relatives au groupement $C-C$ [36, 37].

Dans la littérature, l'utilisation des extraits comme inhibiteurs verts de la corrosion des métaux est expliqué par la richesse en molécules ayant des groupements OH , $C=O$, $C=C$, etc. dans leurs structures chimiques.

5.2.2 Spectroscopie UV/VIS

Les résultats obtenus au préalable dans le spectre infrarouge sont confirmés ci-dessous dans le spectre UV-visible.

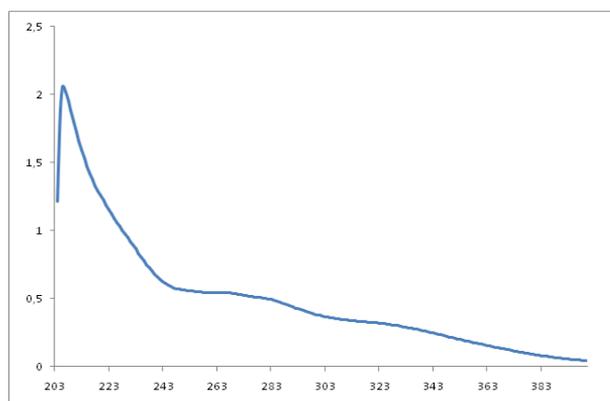


Figure 5.2 spectre UV-visible de l'extrait acide de la *Spergularia rubra*.

Le spectre d'absorption UV-Vis enregistré pour l'extrait de la plante à la température ambiante est indiqué à la Figure 5.2. Les bandes spectrales apparaissant clairement à 206, 265 nm ont été attribuées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ tandis que la bande à 330 nm est affectée à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

5.3 Etude gravimétrique

5.3.1 Effet de la concentration de l'inhibiteur

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice (E%) déterminées pour différentes concentrations d'inhibiteurs, sont reportées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur, à 25°C.

Quantité (mg/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	Efficacité E(%)
0	0.3490	0,00
80	0.1729	50.46
240	0.1163	66.68
400	0.0990	71.63
560	0.0610	82.52

L'analyse des résultats, de tableaux 5.1, nous montre clairement que l'extrait de la sabline rouge possède des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l'acier étudié en milieu HCl. La variation de l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration sont illustrées dans la figure 5.3. Il apparait que la vitesse de corrosion diminue ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité de la protection avec la concentration en inhibiteur, qui atteint une valeur maximale de 82.52 %, à une concentration de 560 mg/L et de vitesse de corrosion de 0.061mg/cm².h . Cette diminution de la vitesse de corrosion est vraisemblablement due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif [38].

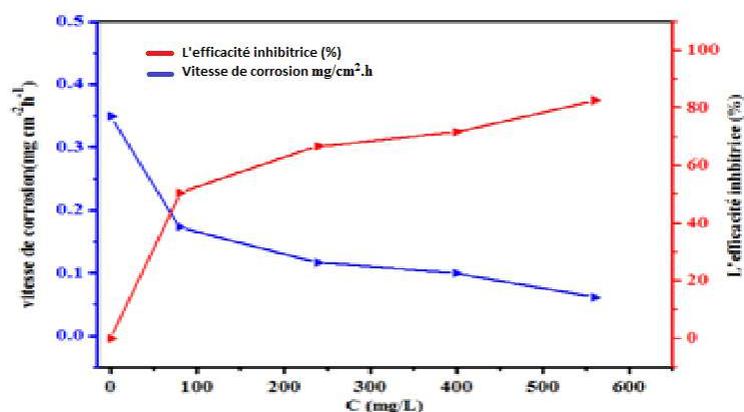


Figure 5.3 Evolution par gravimétrie de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur, à 25 °C.

5.3.2 L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion, nous citons le facteur temps d'immersion, donc pour cela nous avons évalué l'efficacité d'inhibition pour différentes concentrations à intervalle régulier durant un temps global de 96 h. le tracé de la courbe de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion à 25°C est donné ci-dessous :

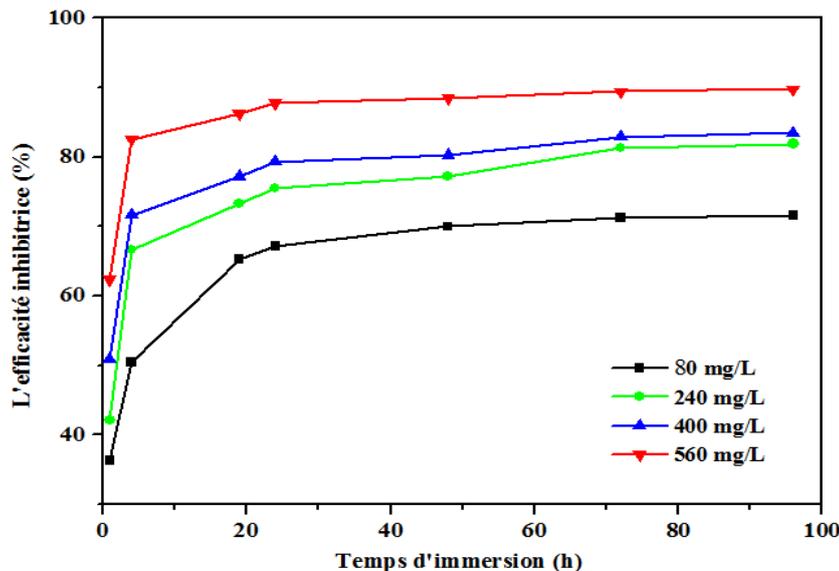


Figure 5.4 Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps d'immersion à 25°C.

D'après la figure 5.4 On remarque qu'avec l'augmentation du temps d'immersion l'efficacité augmente pour différentes concentrations d'inhibiteur ce qui est peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte θ par l'adsorption des molécules inhibitrices issues de l'extrait de la sabline rouge [35]. Et après un certain temps d'immersion, l'efficacité devient constante pour chaque concentration de l'extrait inhibitrice à température 25°C on explique cela par le fait que cette inhibiteur donne un pouvoir inhibiteur constant après 24h d'immersion

5.4 Etude électrochimique

5.4.1 Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteur

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par la figure 5.5. Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel libre de corrosion de l'électrode, en absence

et en présence d'inhibiteur, durant environ 1 heure. On note une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs positives en absence et en présence d'inhibiteur. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de $-0.45\text{V}/\text{ECS}$ est atteinte après 30 minutes d'immersion. L'accroissement du potentiel de l'acier est attribué à l'adsorption des molécules de l'extrait de la sabline rouge et déplacement des molécules d'eau ce qui diminue la vitesse des réactions de dissolution [40,41].

En présence d'inhibiteur, les valeurs du potentiel enregistrées sont très proches quelque soit la concentration. Aussi, il est important de noter que ces valeurs sont semblables à la valeur du potentiel libre dans une solution exempte d'inhibiteur, ce qui révèle le caractère mixte de l'inhibiteur, en affectant les deux processus cathodique et anodique [41]. Aussi ce comportement traduit le fait à la fois que la corrosion du fer en ce milieu est généralisée et que l'inhibiteur agit en toute vraisemblance par adsorption en formant une bande électrostatique avec les ions (Cl^-) déjà adsorbés [41].

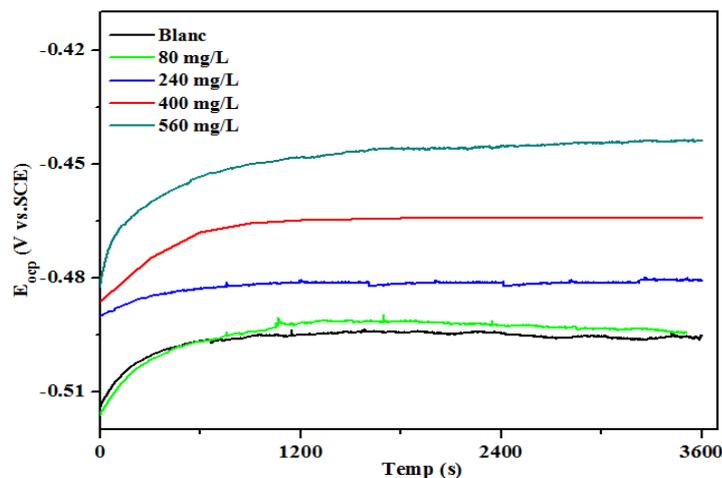


Figure 5.5 Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence d'inhibiteur.

5.4.2 Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode d'impédance électrochimique (EIS)

La figure (5.7) et le tableau (5.2) représentent les diagrammes de Nyquist et les paramètres d'impédance de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'extrait de la sabline rouge, obtenu par l'emploi du circuit électrique équivalent de Randles figure

Tableau 5.2 Paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans Hcl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur a différentes concentrations à 25.

Concentration	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	R_e (Ω)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_t (Ω)	E(%)
A blanc	495	1.44	150.68	52.97	/
80	492	1.31	111.19	113.76	53.44
240	481	1.25	73.33	172.48	69.29
400	464	1.36	57.91	218.41	75.75
560	446	1.42	44.13	286.61	81.52

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t sont les diamètres de la demi cercle (la différence à la fréquence minimale et maximale sur l'axe des réels, la valeur de la capacité de la double couche C_{dl} correspond a la fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) la loi de celle-ci :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad (5.1)$$

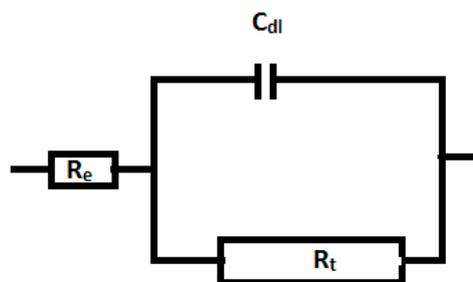


Figure 5.6 Circuit électrique équivalent de Randles

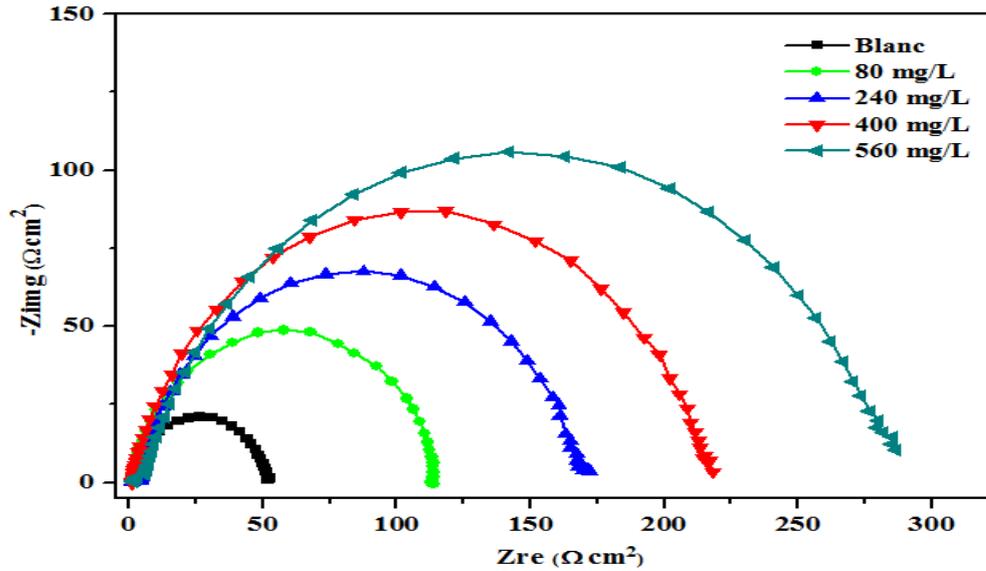


Figure 5.7 Diagrammes d'impédance enregistré sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec l'addition de l'extrait de la sabline rouge a différentes concentration

À partir de la Figure 5.7, on constate que les demi-cercles de diagrammes d'impédance indiquent le contrôle de la corrosion de l'acier par le processus de transfert de charge. Les paramètres d'impédance (tableau 5.2) montrent une augmentation de résistance de transfert de charge, une diminution de la capacité de la double couche électrique et une augmentation des valeurs d'efficacité inhibitrice au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ces résultats indiquent que l'extrait de sabline inhibe le processus de la corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption [39]. Par conséquent, la diminution de la valeur C_{dl} peut être attribuée à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, qui suggère que les molécules inhibitrices agissent par adsorption à l'interface métal/solution en conséquence de remplacement des molécules d'eau par des molécules de l'inhibiteur [39].

5.4.3 Détermination de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode de Tafel

Les courbes de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la figure 5.8.

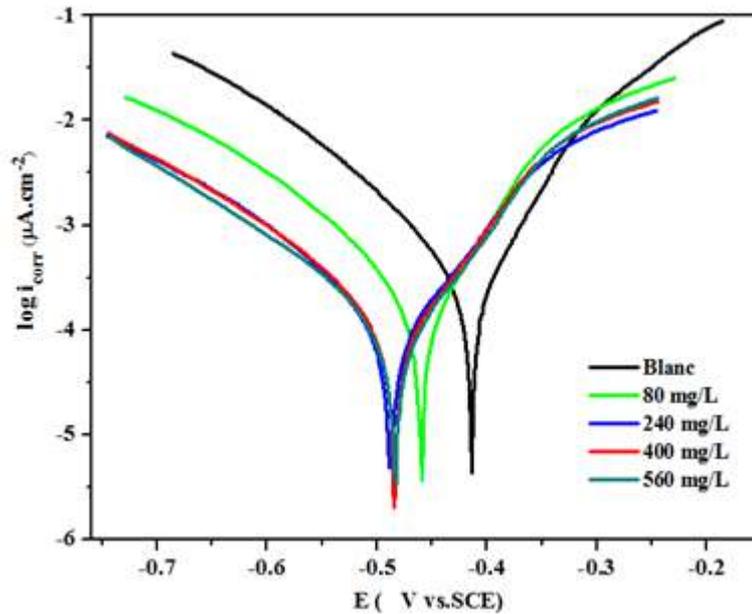


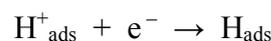
Figure 5.8 Courbes de polarisation de l'acier X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur, à 25°C.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), et l'efficacité d'inhibition E (%) pour différentes concentrations d'inhibiteur sont reportées dans le tableau 5.3. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (5.2)$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs de densités du courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodique de Tafel, respectivement sans et avec addition d'inhibiteur.

L'ajout d'inhibiteur induit, dans le domaine cathodique, une diminution du courant partiel cathodique ; toutefois, cette diminution du courant n'est pas proportionnelle à la quantité d'inhibiteur introduite. La réaction cathodique étant la réduction du proton, on admet que celle-ci se déroule en deux étapes successives [42]. La première est la réaction de décharge (Volmer) :



La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique(Tafel) :



Ou électrochimique (Heyrovski) : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout d'extrait inhibitrice au milieu corrosif se traduit par une très légère modification de pentes des droites de Tafel (b_c). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition de produit inhibitrice. Dans le domaine anodique, l'ajout d'inhibiteur provoque une diminution du courant sans pour autant changer la pente, ainsi, l'extrait de sabline rouge peut être considérés comme un inhibiteur mixte, parce que l'addition des inhibiteurs dans le milieu d'étude, ne modifie que légèrement les valeurs du potentiel de corrosion [43]. L'action de l'inhibiteur se traduit par une légère diminution des courants. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est contrôlée par les ions Cl^- , selon le mécanisme suivant [44] :

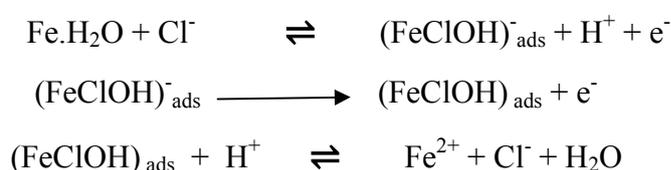


Tableau 5.3 Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.

Concentration (mg/L)	$-E_{corr}$ (V/ECS)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	E (%)
0	0.465	78.45	65.72	276.3	/
80	0.461	77.64	72.74	126.37	54.26
240	0.483	88.5	86.52	83.03	69.95
400	0.484	82.9	77.06	70.22	74.59
560	0.484	79.52	75.43	49.52	82.08

D'après les résultats obtenus, tableau 5.3, nous pouvons conclure que :

- Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent tandis que la concentration d'inhibiteur croit. l'efficacité inhibitrice E(%) augmente
- L'addition de notre produit modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .

5.5 Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques

Les variations de E(%) déterminées par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie les courbes de polarisation et la SIE, en fonction de la concentration d'inhibiteur vert, sont représentées sous forme d'Histogrammes sur la figure 5.9. Nous constatons qu'il ya accord raisonnable entre les valeurs de E(%) déterminées par différentes techniques.

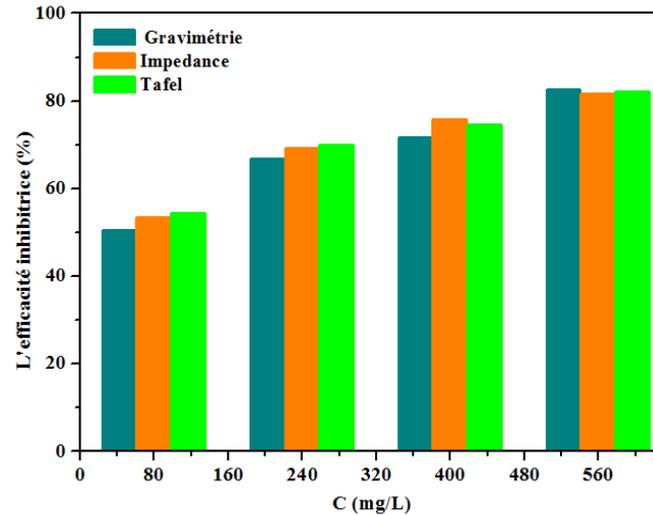


Figure 5.9 Comparaison entre les efficacités déterminées par Gravimétrie, EIS et Tafel, pour différentes quantités d'inhibiteur.

5.6 Influence de la température sur la vitesse de corrosion

L'effet de la température est d'une importance puisqu'il est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, comme, il peut également modifier l'interaction métal- inhibiteur dans un milieu donnée.

Les mesures sont faites à différentes températures, allant de 25 jusqu'à 55°C et cela pour deux essais (a blanc ,560 mg/l)

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V) et de l'efficacité inhibitrice (E%) déterminées par gravimétrie en fonction de la température, pour un essai à blanc et un autre avec une concentration de 560 mg/L d'inhibiteur en milieu HCl 1M sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5.4 Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de l'inhibiteur en fonction de la température.

Température (K)	Concentration (mg/L)	V (mg/cm ² .h)	E (%)
298	Blanc	0.349	/
	560	0.061	82.52
308	Blanc	0.583	/
	560	0.114	80.45
318	Blanc	1.215	/
	560	0.251	79.34
328	Blanc	2.174	/
	560	0.454	79.12

Dans le cas de la corrosion du fer en milieu acide, de nombreux auteurs utilisent l'équation d'Arrhenius (5.3) pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion V_{corr} :

$$V_{corr} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.3)$$

Où E_a représente l'énergie d'activation apparente et K le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius, R est la constante des gaz parfaits.

La figure 5.10, illustre la variation du $\ln V_{corr} = f(1/T)$. Les droites obtenues, sans et avec inhibiteur, nous permettent de calculer les énergies d'activation. Les valeurs de E_a sont données dans le tableau 5.9. La lecture des données montre que l'énergie d'activation est inférieure en présence d'inhibiteur qu'en son absence. Ce comportement est attribué à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier. Riggs et Hurd [45] ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique. Schmid et Huang [46] ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppe les réactions partielles anodiques et cathodiques, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique.

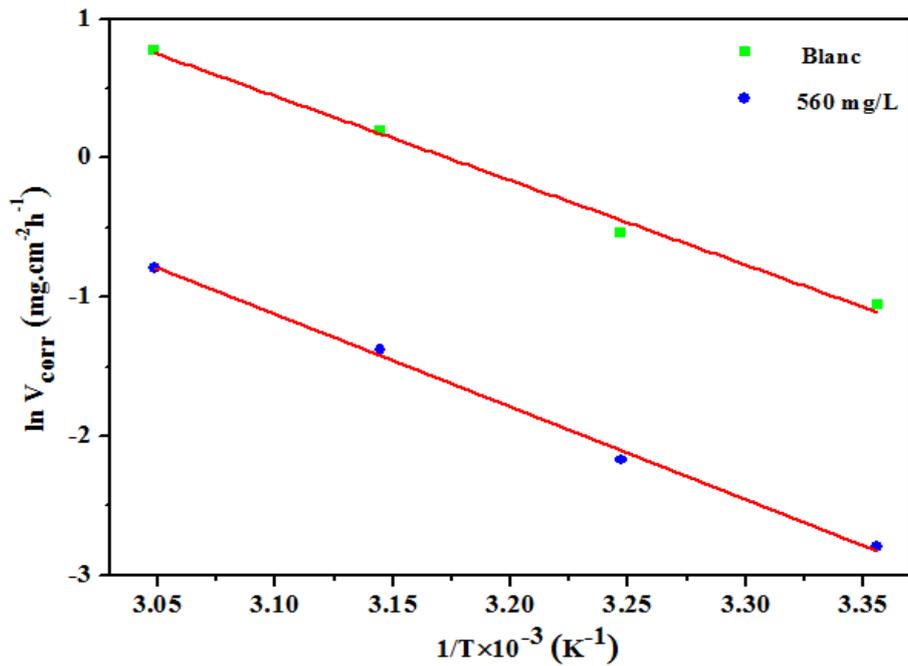


Figure 5.10 Variation de logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence d'inhibiteur.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [47]:

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (5.4)$$

Où T est la température absolue, R est la constante des gaz parfaits, h est la constante de Planck et N est le nombre d'Avogadro.

La variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (voir la figure 5.11), avec une pente de $(\Delta H^{\circ}_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/N.h + \Delta S^{\circ}_a/R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH°_a et ΔS°_a . Les valeurs des enthalpies ΔH°_a et des entropies ΔS°_a sont regroupées dans le tableau 5.5. Les signes positifs des enthalpies (ΔH°_a) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS°_a impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation,

signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [48].

Tableau 5.5 Paramètres d'activation, E_a , ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur.

Concentration (mg/L)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
HCl 1M	50.49	47.9	-91.46
560	55.33	52.73	-93.38

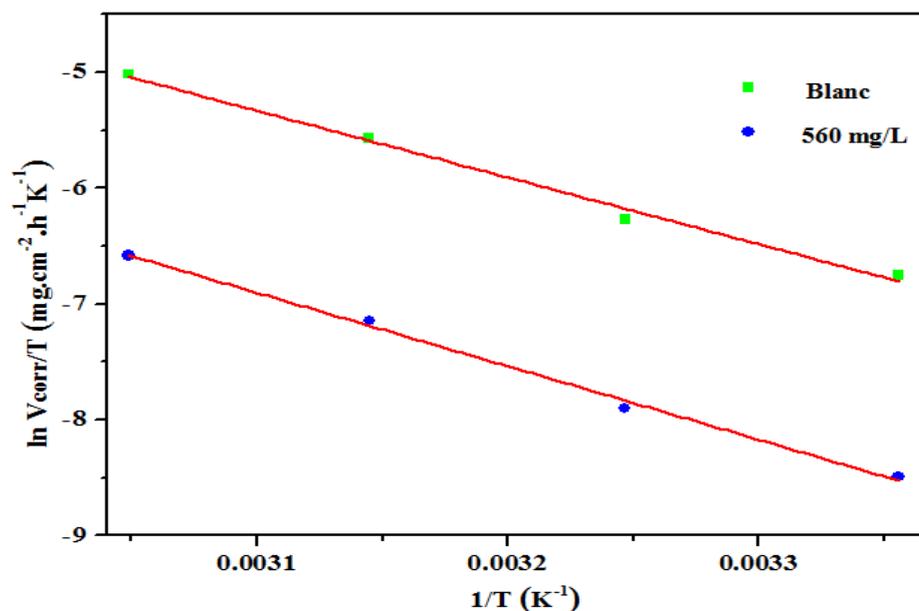


Figure 5.11 Variation de logarithme de (V_{corr}/T) en fonction de l'inverse de température, en absence et en présence de l'inhibiteur.

5.7 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ) dans le domaine de température étudiée (25-55 °C). est définie par la relation suivante [38]:

$$\theta = \frac{E (\%)}{100} \quad (5.5)$$

(θ) est utilisé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Langmuir)} : \frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \quad (5.6)$$

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Temkin)} : \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (5.7)$$

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Frumkin)} : \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (5.8)$$

Où $\langle a \rangle$ est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (C_{inh}) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin de l'acier X 70 dans HCl1M en présence de la *Spergularia Rubra* à 25°C sont représentées dans les figures 5.12, 5.13, et 5.14.

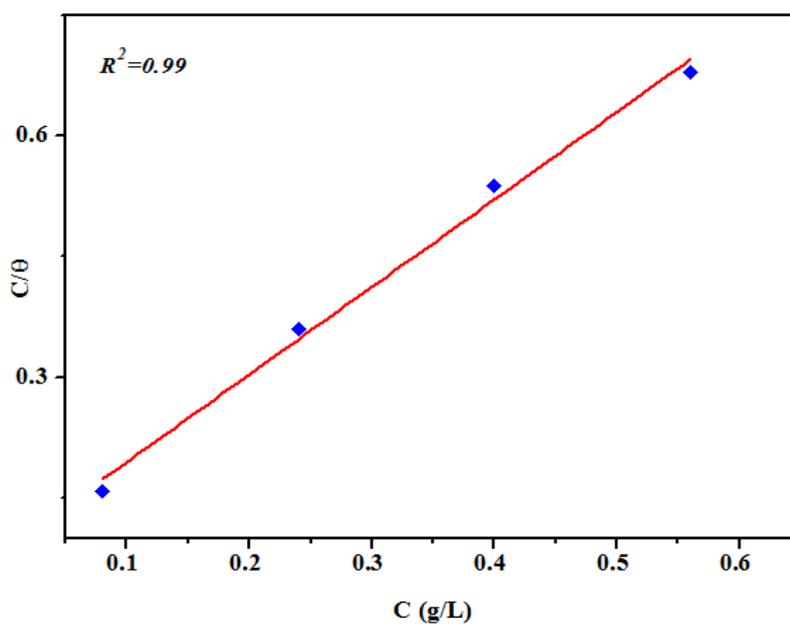


Figure 5.12 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur sur X70 à 25°C, après 4h d'immersion.

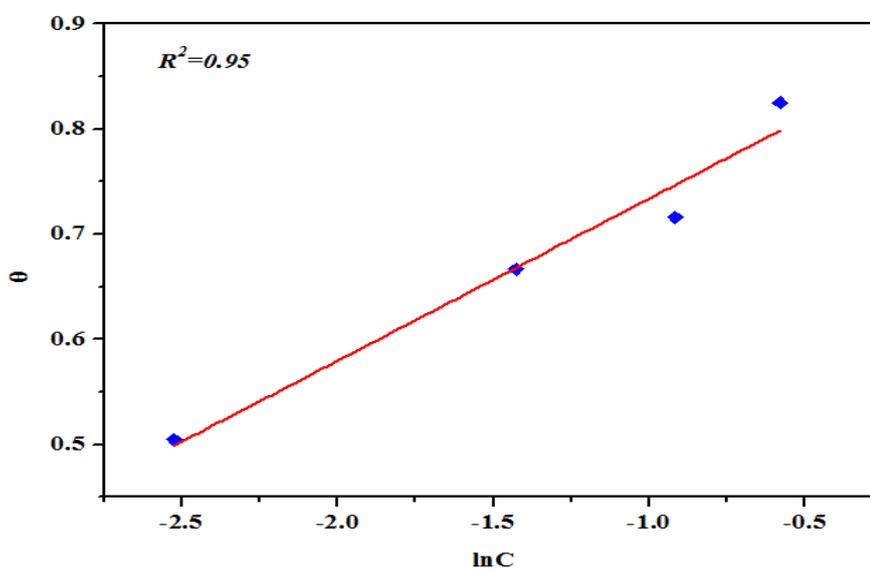


Figure 5.13 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'inhibiteur sur X70 à 25°C, après 4h d'immersion.

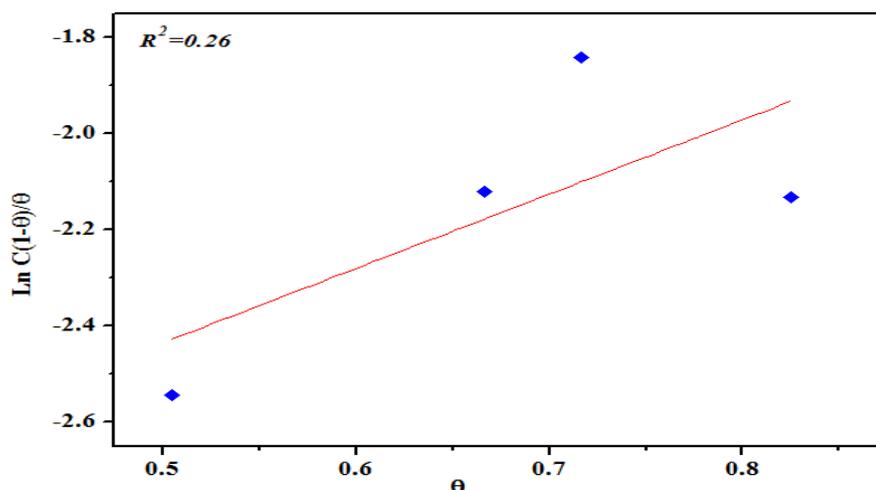


Figure 5.14 Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'inhibiteur sur X70 à 25°C, après 4h d'immersion.

Cela montre que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu HCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur 1000 est la concentration de l'eau en solution (g.L-1). L'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{H_2O} \times K_{ads}) \quad (5.9)$$

D'où (C_{H_2O}) est la concentration du l'eau dans la solution (1000 g/L)

Les valeurs de K et ΔG°_{ads} déterminées sont rassemblées dans le tableau 5.6 :

Tableau 5.6 Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur à 25.

Température (K)	K $10^3(\text{mg/L})^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{ads}(\text{kJ mol}^{-1})$
298	28.364	-25,40

La valeur négative de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [49,50].

Généralement, les valeurs de ΔG° voisines de -20 KJ/mol ou inférieur, sont liées à des interaction électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption

physique), alors que celle proches de -40kJ mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption)[47,48], les valeurs de ΔG° calculées sont inférieures à -20 KJ mol^{-1} montrant que l'inhibiteur est physisorbé sur la surface métallique .

5.8 Caractérisation de surface

5.8.1 Microscope a force atomique

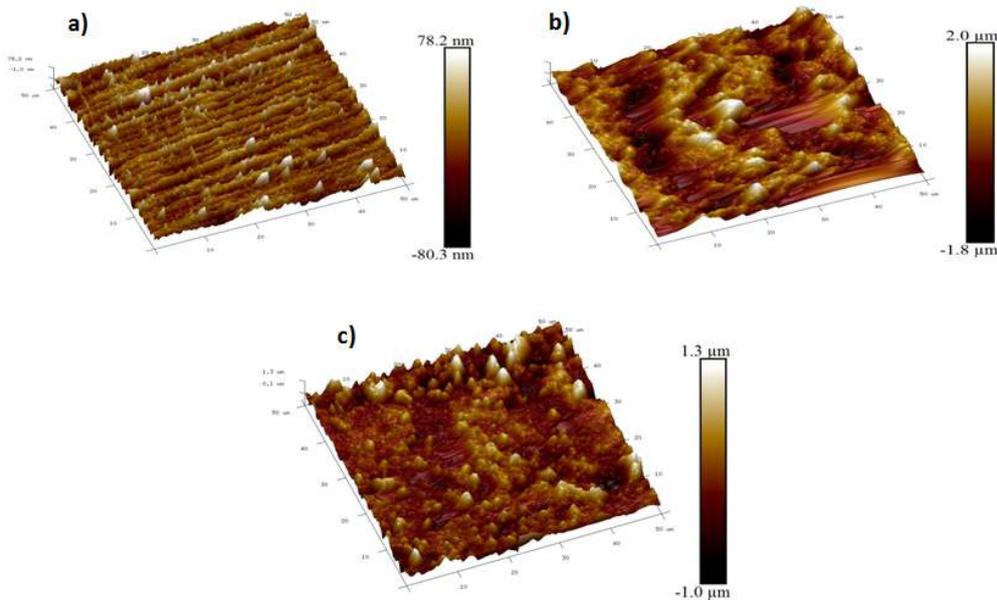


Figure 5.15 AFM images de la surface de l'acier X 70: **(a)** échantillon polis, **(b)** deuxième échantillon polis et immergé dans l'HCl 1 M , et **(c)**échantillon polis immergé dans l'HCl + 560 mg/l d'inhibiteur

Grâce aux images AFM on peut connaitre les profils transversaux en trois dimensions (3D) de 3échantillons en acier X 70.

Le premier est poli (a) d'où on remarque sa surface plus ou moins lisse et moins rugueuse $R_a=16.21\text{ nm}$ par rapport au deuxième échantillon poli (b) et immergé dans l'HCl 1 M (a blanc) qui a subi une forte attaque acide ce qui traduit la corrosion du matériau et en effet l'augmentation du taux de rugosité de la surface allons jusqu'au $R_a=410\text{ nm}$, pour l'échantillon poli (c) immergé dans l'HCl + 560 mg/l d'inhibiteur, on a remarqué une diminution importante de la rugosité de la surface $R_a=133\text{ nm}$, cela peut confirmer que la surface de l'acier est protégée par les molécules de l'inhibiteur et probablement la formation d'un film (couche protectrice) sur la surface du métal [21].

5.8.2 Microscope électronique a balayage (MEB)

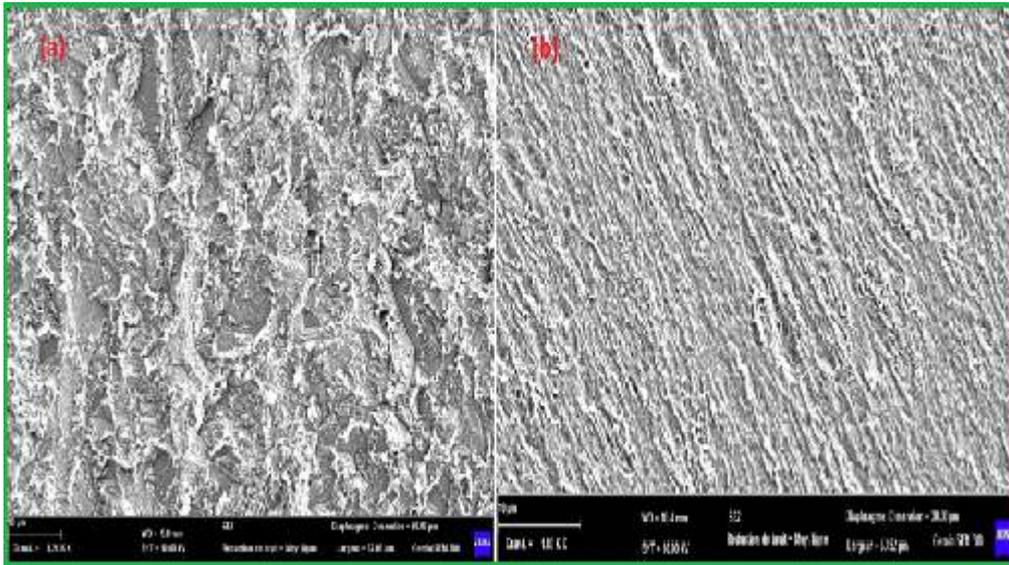


Figure 5.16 MEB image de la surface de l'acier x70 : (a) échantillon corrodé immergé dans HCl 1M, (b) échantillon inhibé immergé dans HCl 1M +560mg/L d'inhibiteur.

Après immersion pendant 24h dans HCl 1M en absence et en présence de nos inhibiteurs à 25°C :

La figure (a) montre une forte attaque de la surface de l'acier x70 après l'immersion, pendant 24h, dans la solution de HCl 1M en absence d'inhibiteur (échantillon corrodé), nous observons l'apparition de la cavité tandis que pour la même durée d'immersion et en présence d'inhibiteur, la figure (b) nous observe qu'une couche protectrice a été formée sur la surface est responsable sur la prévention contre l'attaque de corrosion.

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'efficacité inhibitrice des extraits de la *Spergularia rubra* (sabline rouge) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans une solution acide HCl 1 M par des méthodes gravimétriques et électrochimiques.

Nous avons évalué la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de *Spergularia rubra* par différentes techniques disponibles au niveau de notre laboratoire. La technique de gravimétrie a permis d'accéder à l'efficacité par la détermination de la perte de poids en fonction de la durée d'immersion et de la concentration de cet inhibiteur. La méthode de Tafel, grâce au montage de polarisation électrochimique à trois électrodes, nous a conduit non seulement à évaluer l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction des différents paramètres étudiés mais également, par l'analyse de nos courbes, nous avons pu déterminer la nature du mécanisme d'adsorption mis en jeu et le mode d'action exercé par l'inhibiteur. Finalement la technique d'impédance a permis de valider les résultats préalablement obtenus.

Les résultats obtenus, montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; une concentration maximale efficace a pu être déterminée. Elle est de l'ordre de 560 mg/L à une température de 25°C. L'efficacité atteinte est de l'ordre de 82,52% après 24h d'immersion. Nous avons constaté une augmentation constante de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation du temps d'immersion pendant les tests de gravimétrie et vérifié par les tests de polarisation ce qui traduit une évolution positive du comportement de notre film formé à la surface, constitué de molécule adsorbées du *Spergularia rubra*. L'analyse approfondie des courbes de polarisation, montre que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte avec toutefois une légère tendance anodique. Il agit par blocage géométrique des sites de corrosion sans modification des cinétiques des réactions élémentaires mises en jeu.

Par conséquent, nous pouvons conclure au terme de cette modeste contribution que cette nouvelle plante *Spergularia rubra* peut donner satisfaction par ses propriétés intéressantes à être utilisé en qualité d'inhibiteur en milieu acide. Naturellement une étude approfondie est nécessaire pour travailler dans des conditions réelles en examinant plus de paramètres tels que la température, la concentration, la nature du milieu corrosif et la nature du matériau, etc.

Reference bibliographique

- [1]:R.M. Latanision, Mater. Perform. 26: 9, 1987
- [2]. M. Hadj Meliani, Y.G. Matvienko, G. Pluvillage, Corrosion defect assessment on pipes using limit analysis and notch fracture mechanics, Engineering Failure Analysis, 18 (2011) 271–283.
- [3]. J.Lilensten, J.Bornarel, Sous les Feux du Soleil vers une météologie de l'espace, édition EDP Sciences, France, (2001).
- [4]. T.Lasnouni, Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d'acide H₂SO₄ 1mol.L⁻¹, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [5] H.Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. Dunod, Paris,
- [6] F. Dabosi et G. Beranger «Corrosion localisée », Ed. de physique, Paris, (1994).
- [7]G. Dauylin, J. Tallot, « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière » première partie, généralités sur la corrosion des matériaux et alliages, Ed. INRA, 1971
- [8] J. Bernard, A .Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie générale », Ed. Masson &Cie, Paris (1969).
- [9] : K. Dob, « Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux »Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda.
- [10] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », Ed. Beau chemin, canada (1994).
- [11] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12 », Ed. Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [12] D. Wang, L. Shuyuan, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, «Theoretical an experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives», Corr. Sci, 41 (1999)1911- 1919.
- [13] S. Nakarin, « Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone » Thèse de doctorat, Toulouse, 2008.

- [14] G. Salvago, L. Magagnin, M Bestetti, "Approach unified in the localized corrosion and general of stainless of steel" *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1787-1793.
- [15] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection*, (1965) 79.
- [16] H. Hamani « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [17] S. Javadian, B. Darbasizadeh , A. Yousefi, F. Ektefa, N. Dalir, J. Kakemam . «Dye-surfactant aggregates as corrosion inhibitor for mild steel in NaCl medium: Experimental and theoretical studies» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2017) 344-354
- [18] R. Mehdaoui , A. Khelifa, O. Aaboubi «Inhibiting effect of some synthesized surfactants from petroleum oils on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution» *Research on Chemical Intermediates* (2015).
- [19] V. Levich, "Physicochem hydrodynamics", Prentice hall, New Jersey, (1962)
- [20] L.Hadj-Khlifa, M.Brada, D.Achour, J.P.Wathelet, G. Lognay « Composition chimique et activités antioxydantes des huiles essentielles d'ocacium d'Ain Defla, publication universitaire, Université Hassiba Ben Bouali, chlef 2013.
- [21] S.N. Magonov, "Surface analysis with STM and AFM", VCH Publishers (1996),
- [22] A. M. Ottoboni, "The Dose Makes The Poison", Van Nostrand Reinhold, 1997.
- [23] M. Stren et A. L. Geary. « Electrochemical Polarization I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* 104, 56-63 (1957).
- [24] Dupont, F et Guignard, J-L. (2012). *Les familles des plantes*. France : Édition Elsevier Masson, 210.
- [25] Spichiger, R-E., Savolainen, V-V., Figeat, M., Jeanmond, D et Perret, M. (2002). *Botanique systématique des plantes à fleurs : une approche phylogénétique nouvelle*
- [26] Ke, S-Z., Dequan, L., Zhengyi, W., Lihua, Z., Shilong, C., Gilbert, G-M., Lidé, M., McNeill, J., Morton, J-K., Oxelman, B., K-Rabeller, R., Thulin, M., J-Turland, N et Wagner, W-L.(2001). *Caryophyllaceae. Flora of China*, 6: 1-113.
- [27] Nawrocki, T. (2011). *Red sandspurry Spergularia rubra (L.) J. Presl & C. Presl. Alaska natural heritage program university of Alaska Anchorage.*

- [28] Dobignard, A et Chatelain, C. (2010). *Spergularia rubra* (L.) J. Presl & C. Presl. eFlore, la flore électronique de Tela Botanica. Index synonymique et bibliographique de la flore d'Afrique du Nord. Version : 2013
- [29] Kong, C-S. (2014). Anti-Inflammatory Activity of the Solvent-Partitioned Fractions from *Spergularia marina* in LPS-Stimulated RAW 264.7 Cells. *Prev. Nutr. Food Sci*, 19(4): 261-267
- [30] Cheap-charpentier, H., Gelus, D., Pécou, N., Pérrot, H., Lédian, J., Horner, O., Sadoun, J., Cachet, X., Litaudon, M., Roussi, F.(2016). Antiscalant properties of *Spergularia rubra* and *Parietaria officinalis* aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, 443: 43-49.
- [31] Kebbas, S., Saidi, F., Cherif, H.S., Rouibi, A., Chaouia, C. (2008). Effet antimicrobien de l'huile essentielle d'une caryophyllacée médicinale : *spergularia rubra* L. *Bulletin of university of agricultural sciences and veterenary medicine cluj-napoca. Horticultur*,65(1): pp.1
- [32] An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media Chandrabhan Vermaa, b,, Eno E. Ebeosa, b , Indra Bahadura, b , M.A. Quraishic, juin 2018
- [33]: O. Bouledroua, M. Ouled Mbereick, Z. Azari, M. Hadj Meliani , « Qualification d'un Acier API 5L X70 :? Etude Expérimentale et Validation Numérique » ,*Nature &technology* , 2015,34-39
- [34]: Engel A, Gaub HE, Müller DJ. Atomic force microscopy: a forceful way with single molecules. *Curr Biol* 1999; 9: R133-6
- [35] : H. Hamani; Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif,169p, 2015.:
- [36]R. M. Silvertsein, G. C. Basler, T. C. Morill, « Identification spectrométrique de composés organiques », 5ème édition, DeBoeck, 1998.
- [37]Ernö. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher , “Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data”, 4ème Ed, Berlin Springer, 2009.
- [38] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, Acenaphtho [1, 2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 52, 2010, 923–926.

- [39] A. KHADRAOUI ; Extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substance naturelle d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion d'acide de l'acier ; these de doctorat ; université de blida 1 ; 2014 ; 130p
- [40] K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Muralidharan, S. Ravichandran, S.V.K. Iyer, Electrosynthesis of polyamino-benzoquinone (PAQ) polymers, Journal of Electroanalytical Chemistry 353, 1993, 315-322.
- [41] M. Lebrini, F. Robert H, Vezin, C. Roos, Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid, corrosion science, 2010.
- [42] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, A. Zwetanova, Mono and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part I: Gravimetric and voltammetric results, Corrosion Science 53, (2011), 679-686.
- [43] B .H. HAMITOUCHE; etude du pouvoir inhibiteur de tensioactifs cationiques synthetises a partir de produits petroliers algeriens : application a la corrosion interne des pipelines ; these de doctorat ; université de blida 1 ; 2014 ; 140p
- [44]. Q.B. Zhang, Y.X. Hua, "Corrosion inhibition of mild steel by alkyimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid", Electrochimica Acta 54, (2009), 1881–1887.
- [45]. F. Bentiss " hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes " thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [46]. G.M Schmid, H.J Huang, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4,7-diphenyl -1,10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, corrosion Science, 20, 1980, 1041-1057.
- [47]. I.Ahamad, R.Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, Corrosion Science 52, 2010, 933–942.
- [48]. S.Martinez, I.Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, Applied Surface Science, 199, 2002, 83-89

[49]. S. K.Shukla, M.A. Quraishi, "Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", Materials Chemistry and Physics 120, 142–147, (2010)

[50]. I.B.Obot, N.O.Obi-Egbedi, 2,3-Diphenylbenzoquinoxaline: A new corrosion inhibitor for mildsteel in sulphuricacid, Corrosion Science 52, 2010, 282–285.

[51]:G.Schmitt et B. Olbertz, Werkstoffe und Korrosion, 29, 451, (1978).

[52]:N. S. Rawat, G.Udaybhanu et R. K. Arora, Trans. Seast, 20, 63(1985).