

Université 20Aout 1955-Skikda

Faculté de : Technologie

Département : Génie mécanique

Ref : D012117011D



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

كلية : التكنولوجيا

قسم: الهندسة الميكانيكية

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention Du diplôme de
Doctorat en sciences

En Génie Mécanique

Option : Mécanique des matériaux et surfaces

**Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel
dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs
organiques**

Présentée par : **KHERRAF SIHEM**

Soutenue publiquement le 05/12/2017

Devant le jury composé de :

Président	Legouera Messaoud	Professeur	Université de Skikda
Rapporteur	Zouaoui Emna	Professeur	Université de Skikda
Examineurs	Rehamnia Rabah	Professeur	Université d'Annaba
	Gheïd Abdelhak	Professeur	Université de Souk-Ahras
	Seridi Achour	M.C.A	Université de Guelma
	Djazi Fayçal	Professeur	Université de Skikda
Invité	Medjram Mohamed Salah	Professeur	Université de Skikda

Université 20Aout 1955-Skikda

Faculté de : Technologie

Département : Génie mécanique

Ref : D012117011D



جامعة 20 اوت 1955 سكيكدة

كلية : التكنولوجيا

قسم: الهندسة الميكانيكية

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention Du diplôme de
Doctorat en sciences

En Génie Mécanique

Option : Mécanique des matériaux et surfaces

**Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel
dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs
organiques**

Présentée par : **KHERRAF SIHEM**

Soutenue publiquement le 05/12/2017

Devant le jury composé de :

Président	Legouera Messaoud	Professeur	Université de Skikda
Rapporteur	Zouaoui Emna	Professeur	Université de Skikda
Examineurs	Rehamnia Rabah	Professeur	Université d'Annaba
	Gheïd Abdelhak	Professeur	Université de Souk-Ahras
	Seridi Achour	M.C.A	Université de Guelma
	Djazi Fayçal	Professeur	Université de Skikda
Invité	Medjram Mohamed Salah	Professeur	Université de Skikda

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie chimique et Environnement de Skikda (LGCES), Faculté de Technologie, Université de 20 Aout 1955- Skikda, sous la direction de Monsieur le Professeur Mohamed Salah Medjram.

Tout d'abord, j'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Zouaoui Emna, Professeur à l'université de 20 Aout 1955 Skikda, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, mais aussi et surtout pour m'avoir fait confiance, me permettant de mener à bien ce travail. J'exprime toute ma gratitude à elle pour m'avoir aidée tout au long de ces années, pour m'avoir toujours conseillée, et fais bénéficier de son savoir et de son expérience.

Mes remerciement les plus profonds et les plus sincères vont à monsieur le Professeur Mohamed Salah Medjram le Directeur du laboratoire de Génie chimique et Environnement de Skikda (LGCES), Université de 20 Aout 1955- Skikda, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour la réalisation de ce travail. Je le remercie aussi d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Monsieur Legouera Messaoud, Professeur à l'Université de Skikda, Monsieur Rehamnia Rabah, Professeur à l'Université d'Annaba, Monsieur Gheïd Abdelhak, Professeur à l'Université de Souk-Ahras, Monsieur Seridi Achour, maître de conférences à l'Université de Guelma, Monsieur Djazi Fayçal, Professeur à l'Université de Skikda pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Madame Ladacyia Sana et Mademoiselle Houssou Sabrina, ingénieur et secrétaire au laboratoire de Génie chimique et Environnement de Skikda (LGCES), les ingénieurs des laboratoires de chimie du Hall technologique et ceux du département de pétrochimie et Génie des Procédés (Université de Skikda).

Mes sincères remerciements vont aussi aux doctorantes : Karima, Amina ,Imène et à tous les membres du laboratoire (LGCES), exceptionnellement C. Saadi et N.Ramdane.

Merci infiniment à ma famille et mes proches, exceptionnellement S.Chenniki, Technécienne aux laboratoires de chimie – Université de Skikda, pour leurs aides et leurs encouragements.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon travail.

المخلص

يهدف هذا العمل لدراسة فعالية تثبيط تآكل المونيل 400 في محلول كلور الماء HCl (1 مول/ل) بواسطة مستخلصات ميثانولية لخمس نباتات : *Olea europaea* , *Aleo Vera* ,

Vitis vinefera, *Mespilum japonica*, *Ricinus communis* L

اجريت الدراسة بواسطة منحنيات الاستقطاب ومطياف الممانعة الكهروكيميائية (SIE) في مجال درجة حرارة تتراوح من 23 الى 55 درجة مئوية, النتائج المحصل عليها أثبتت ان المثبطات المستعملة هي مثبطات مختلطة و أن أوراق *Vitis vinefera* هي أحسن مثبط تاكل حيث وصلت فعاليته الى 86,19% عند تركيز 1g/l . فعالية المثبطات ترتفع بارتفاع تركيزها و تنخفض بارتفاع درجة الحرارة ,امتزاز جزيئات المركبات المستعملة على سطح المعدن يتم وفق ايزوتارم امتزاز لونغمير, قيم طاقة التنشيط بينت ان ادمصاص جزيئات المستخلصات النباتية على سطح المعدن يتم وفق امتزاز فيزيائي.

الكلمات المفتاحية: مونيل 400 , مثبطات تاكل, استقطاب , الممانعة الكهروكيميائية, ايزوتارم لونغمير.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide chlorhydrique HCl 1M par les extraits méthanoliques issus de 5 plantes à savoir : *Olea europaea*, *Aloe Vera*, *Mespilum japonica*, *Ricinus communis L*, et *Vitis vinifera*. L'étude a été réalisée par la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique dans un domaine de température de 23 à 55°C. Les résultats obtenus montrent que les substances étudiées agissent essentiellement comme inhibiteurs mixtes et que le *Vitis Vinefera* est le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 86,19% à 1g/l. L'efficacité inhibitrice des cinq inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température. Il s'est avéré que l'adsorption des molécules de ces produits sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montrent que ces extraits sont physisorbés sur la surface métallique.

Mots clés : Monel 400, corrosion, inhibiteur vert, polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, isotherme d'adsorption.

Abstract

This work is devoted to the corrosion inhibition of Monel 400 in 1M hydrochloric acid HCl by the methanolic extracts from 5 plants: *Olea europaea*, *Aloe Vera*, *Mespilum japonica*, *Ricinus communis* L, et *Vitis vinifera*. The study was carried out by the potentiodynamic method and electrochemical impedance spectroscopy in a temperature range of 23 to 55 ° C. The results obtained show that the substances studied act essentially as mixed inhibitors and that *vitis vinifera* is the better Inhibitor and its inhibitory efficacy reaches a value of the order of 86,19% at 1g/l. The inhibitory efficacy of the five inhibitors increases with increasing concentration and decreases with increasing temperature. It has been found that the adsorption of the molecules of these products on the surface is made according to the Langmuir isotherm. The obtained values of the free energy of the adsorption show that these extracts are physisorbed on the metal surface.

Keywords : Monel 400, corrosion, green inhibitor, polarization, electrochemical impedance spectroscopy, adsorption isotherm.

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I- Synthèse bibliographique

I.1. INTRODUCTION.....	3
I.2.NICKEL ET SES ALLIAGES	3
I.2.1.Classes des alliages de nickel.....	3
I. 2.1.1. Alliage de nickel résistants à la corrosion humide.....	3
I.2. 1.1.1. Nickels non alliés et peu allié.....	3
I.2. 1.1. 2. Alliages à base de nickel-cuivre	3
I.2. 1.1.3. Alliages à base fer-nickel-chrome	4
I.2. 1.1. 4. Alliages à base nickel-chrome.....	4
I.2. 1.1. 5. Alliages nickel- molybdène.....	4
I.2.1.2. les alliages résistant à la corrosion sèche (haute température)	4
I.2.1. 2.1. Alliages réfractaires à base de nickel.....	4
I.2.2. Structure métallique.....	5
I.2.3. Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages du nickel	5
I.2.4. Application des alliages de nickel	6
I.3. CORROSION HUMIDE DES ALLIAGES DE NICKEL	8
I.3.1. Processus de la corrosion	8
I.3.1.1. Corrosion électrochimique	8
I.3.1.2. Corrosion chimique.....	8
I.3.1.3. Corrosion biochimique	8
I.3.2. Mécanismes de la corrosion électrochimique	9
I.3.3. Causes de la corrosion	10
I.3.3.1. Hétérogénéité du métal.....	10
I.3.3.2. Hétérogénéité du milieu corrodant.....	11

I.3.4. Formes de corrosion	11
I.3.4.1. Corrosion uniforme	11
I.3.4.2. Corrosion localisée.....	11
I.3.4.2.1. Corrosion galvanique	11
I.3.4.2.2. Corrosion par piqûres	11
I.3.4.2.3. Corrosion caverneuse.....	12
I.3.4.2.4. Corrosion intergranulaire	12
I.3.4.2.5. La corrosion sous contrainte	12
I.3.4.2.6. La corrosion sélective	13
I.4. INHIBITION DE LA CORROSION	14
I.4.1. Définition d'un inhibiteur	14
I.4.2. Influence des paramètres sur le fonctionnement d'un inhibiteurs de corrosion	14
I.4.3. Classes des inhibiteurs de corrosion.....	15
I.4.3.1. Classement selon le domaine d'application	15
I.4.3.2. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur	16
I.4.3.2.1. Inhibiteurs inorganiques.....	16
I.4.3.2.2. Inhibiteurs passivants.....	16
I.4.3.2.3. Les inhibiteurs formant des composées peu solubles	16
I.4.3.2.4. Inhibiteurs organiques.....	17
I.4.3.3. Classement selon le mécanisme d'action	18
I.4.3.3.1. Mécanismes d'action interrassiale	18
I.4.3.3.1.1. Influence sur les réactions électrochimiques partielles	18
I.4.3.3.1.2. Inhibition par formation de couches de précipitation	19
I.4.3.3.1.2. Les inhibiteurs d'adsorption	19
I.4.4. Isothermes d'adsorption.....	21
I.4.4.1. Langmuir	22
I.4.4.2. Isotherme de Frumkin	23
I.4.4.3. Isotherme de Temkin.....	24
I.4.4.4. Isotherme de type Freundlich	24
I.4.4.5. Isotherme de Flory-Huggins	24
I.4.5. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle.....	25
I.4.6. Inhibiteurs de corrosion pour le nickel et ses alliages dans différents milieux.....	25
I.5. CONCLUSION	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES	32

Chapitre II- Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1 Introduction	43
II.2. METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION	43
II.2.1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation.....	43
II.2.1.1. Avantages et inconvénients	45
II.2.2. Méthode non stationnaire: la spectroscopie d'impédance électrochimique	45
II.2.2.1. Principe	45
II.2.2.2. Représentation des données	46
II.2.2.3. Exploitation des résultats.....	47
II.2.2.3.1. Utilisation des schémas électriques équivalents	47
II.2.2.3.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	48
II.2.2.3.2.1. Réaction faradique (transfert de charges pur	48
II.2.2.3.2.2. Diffusion	49
II.2.2.3.2.3. Adsorption à l'électrode	50
II.2.2.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	51
II.2.2.5. Avantages et inconvénients	52
II.3. Spectrophotométrie UV-Visible	52
II.3.1. Principe de spectrophotomètre UV- visible	52
II.3.2. Loi de Beer Lambert.....	53
II.4. Conditions expérimentales	51
II.4.1. Matériau	54
II.4.2. Préparation des solutions	54
II. 4. 3. Préparation des inhibiteurs verts	52
II.4.3.1. Mode d'extraction	56
II.4.3.2. Principe de fonctionnement d'un évaporateur rotatif.....	56
II.5. Montage des essais électrochimiques.....	57
II.6. Mesures électrochimiques	58
II.7. Spectroscopie UV- visible.....	58
Référence bibliographiques	59

CHAPITRE III - Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

III.1. Introduction.....	61
III.2. Etude de l'inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par des inhibiteurs verts	61
III.2.1. Etude à la température ambiante	61
III.2.1.1. Courbes de polarisation.....	61
III.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	66
III.2.1.3. Isotherme d'adsorption.....	76
III.2.2. Effet de la température	84
III.2.2. 1. Etude potentiodynamique.....	84
III.2.2.2. Isothermes d'adsorption	102
III.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	105
III.3. Conclusion.....	107
Références bibliographiques.....	108
Conclusion générale	113

Liste des abréviations et symboles

M : métal

Z : valence du métal.

Ox: oxydant.

Red: réducteur.

é : électron.

HCl : acide chlorhydrique.

NaCl: chlorure de sodium.

SO_4^{2-} : ion sulfate.

NO_3^- : ion nitrate.

CrO_2^{-4} : ion chromate.

-NH₂ : amine.

ECS : électrode de référence au calomel saturée.

C_{inh} : concentration en inhibiteur.

θ : taux de recouvrement.

V_{ads} : vitesse d'adsorption.

K: constante d'adsorption.

V_{des} : vitesse de désorption.

R: constante des gaz parfaits.

T: température.

ΔG_{ads} : l'énergie libre standard d'adsorption.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

L: Longueur de la cuve.

E: potentiel (tension).

I: intensité de la lumière.

φ : le déphasage de l'intensité par rapport à la tension.

ω : pulsation en rad/s.

f : la fréquence (Hz)

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance.

Z_{Im} : Partie imaginaire de l'impédance.

Z : impédance complexe.

R_{tc} : résistances de transfert de charge.

b_a : pente anodique de la branche anodique de Tafel (V/decade).

b_c : pente cathodique de la branche cathodique de Tafel (V/decade).

A : Unité de mesure du courant (Ampère).

V : Unité de mesure du potentiel (Volt).

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

nm : Unité de mesure de la longueur d'onde.

g/l : Unité de mesure de la concentration massique.

C_{dl} : capacité idéale de la double couche.

R_s : résistance du milieu d'essai.

R_{film} : résistance du film protecteur.

CPE_{dl} : élément à phase constante de la double couche.

CPE_{film} : élément à phase constante du film protecteur.

R^2 : coefficient de corrélation.

IE: efficacité inhibitrice.

UV: Ultra-violet visible.

E_a : l'énergie d'activation.

h : la constante de Planck.

N : nombre d'Avogadro.

ΔS : entropie.

ΔH : enthalpie.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les utilisations des alliages du nickel _____	6
Tableau II.1. La composition chimique du Monel 400. _____	54
Tableau III.1. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice déduits des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition des inhibiteurs verts à différentes concentrations à 23°C. _____	64
Tableau III.2. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices déduits des diagrammes d'impédance du Monel 400 dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs. _____	73
Tableau III.3. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption _____	77
Tableau III.4. Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour les inhibiteurs verts à partir de l'isotherme de Langmuir. _____	83
Tableau III.5. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de l'Olea europaea à différentes températures . _____	90
Tableau.III.6. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de l'Aleo Vera à différentes températures . _____	91
Tableau.III.7. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de Mespilum japonica à différentes températures . _____	92
Tableau.III.8. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de Ricinus communis L à différentes températures . _____	93
Tableau.III.9. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de Vitis vinifera à différentes températures . _____	94

Tableau III.10. Paramètres d'activation E_a , ΔH_a , et ΔS_a du processus de corrosion du Monel 400 dans HCl (1M) en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs verts. _____ 99

Tableau.III.11. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des extraits verts sur le Monel 400 dans l'acide chlorhydrique 1M à différentes températures. _____ 103

Liste des figures

Figure I.1. Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution.	10
Figure I.2. Formes de corrosion.	13
Figure I.3. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques	17
Figure I.4. Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques.	19
Figure I.5. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	21
Figure II.1. Courbe schématique de polarisation en échelle logarithmique	44
Figure II.2. Diagramme d'impédance dans le plan (a) de Nyquist, (b) de Bode.	47
Figure II.3. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et b) diagramme d'impédance correspondant.	49
Figure II.4. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.	50
Figure II.5. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.	50
Figure II.6. Déphasage α observé au niveau du repère du spectre (a) Cas idéal, (b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.	51
Figure II.7. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible.	53
Figure II.8. évaporateur rotatif.	56
Figure II.9. Schéma du dispositif de mesures électrochimiques.	58
Figure III.1. Courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique 1M à différentes concentrations de l'Olea europaea (a), l'Aloe Vera (b), Mespilum japonica (c), Ricinus communis L (d), et Vitis vinifera (e).	62
Figure III.2. Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés.	65

Figure III.3. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'Olea europaea à 23°C. _____	66
Figure III.4. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'Aleo Vera à 23°C. _____	67
Figure III.5. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de Mespilum japonica à 23°C. _____	68
Figure III.6. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de Ricinus communis L à 23°C. _____	69
Figure III.7. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de Vitis vinifera à 23°C. _____	70
Figure.III. 8. Circuit équivalent à l'interface métal/solution. _____	71
FigureII.9. Comparaison des efficacités inhibitrices obtenues par la méthode potentiodynamique et SIE. _____	75
Figure III.10. Isotherme d'adsorption de Langmiur du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C. _____	78
Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Temkin du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C. _____	79
Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Freundlich du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C. _____	80
Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Frumkin du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C. _____	81
Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C. _____	82
Figure III.15. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de l'Olea europaea. _____	85
Figure III.16. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de l'Aleo Vera. _____	86
Figure III.17. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de Mespilum japonica. _____	87

Figure III.18. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de Ricinus communis L.	88
Figure III.19. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de Vitis vinifera.	89
Figure III.20. Variation du taux d'inhibition en présence des différentes concentrations des inhibiteurs testés à différentes températures.	97
Figure III.21 Diagrammes d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique (1M) en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs verts.	98
Figure III.22. Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour les inhibiteurs verts.	101
Figure III.23. Isotherme d'adsorption de Langmuir du Monel 400 dans HCl (1M) en présence des inhibiteurs verts à différentes températures.	102
Figure III.24. Variation de ΔG_{ads} en fonction de la température.	104
Figure III.25. Les spèctres UV-visible de la solution HCl (1M) en présence de 1 g/l d'Olea europaea, 0.75 g/l d'Aleo vera, 1.2 g/l de Mespilum japonica, 1.2 g/l de Ricinus communis L, et 1 g/l de Vitis vinifera avant et après immersion du Monel 400.	106

Introduction générale

La corrosion est la détérioration des matériaux par les milieux dans lesquels ils se trouvent. C'est un phénomène nuisible qui peut conduire à la ruine complète des structures industrielles, entraînant ainsi la pollution de l'environnement naturel par les produits toxiques. Ce problème a pris de nos jours une importance considérable et fait de la lutte contre la corrosion une exigence de sécurité.

Les méthodes de protection des matériaux métalliques contre la corrosion sont nombreuses. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à introduire dans le milieu corrosif des produits chimiques qui ont la capacité de réduire ou d'éliminer la corrosion.

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de la corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier, ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative. Mais, malheureusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour l'environnement et les êtres vivants.

Récemment, les nouvelles directives de l'environnement étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des composés organiques non toxiques à partir des plantes.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné des résultats prometteurs. L'efficacité inhibitrice de ces composés est principalement liée à la présence des substances actives dans la composition chimique des plantes telles que les polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, acides aminés. L'inhibition de la corrosion au moyen des extraits de plantes résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet des extraits méthanoliques des feuilles vertes de l'*Olea europaea*, *Aloe vera*, *Mespilum japonica*, *Ricinus communis* L, et *Vitis vinifera* sur le comportement à la corrosion du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique (1M). Le choix de ces inhibiteurs verts est justifié par ses propriétés non toxiques et leur faible coût .

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique sur les alliages du nickel, leur comportement à la corrosion dans un milieu humide, et leur protection par les inhibiteurs de corrosion.

Le chapitre 2 présente les techniques électrochimiques ainsi que les conditions expérimentales adoptées pour réaliser ce travail.

Le chapitre 3 présente l'étude de l'action inhibitrice des inhibiteurs testés dans l'acide chlorhydrique (1M). Cette étude comprend :

- L'influence de la concentration en inhibiteur sur le comportement à la corrosion du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique (1M).
- La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.
- l'étude de l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs verts testés .

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Le nickel et ses alliages sont généralement sujets à la corrosion lorsqu'ils sont en contact avec un milieu gazeux ou humide. Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui lient des caractéristiques de l'alliage et de l'environnement. La corrosion des alliages du nickel est un problème sérieux pour les industries (industries chimiques, pétrochimiques, aéronautiques, centrales thermiques) puisqu'elle peut être à l'origine de plusieurs problèmes qui touchent l'économie des pays (gaspillage des matières premières, remplacement des matériaux et des équipements, arrêt de la production), la sécurité personnelle et l'environnement. De nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des alliages du nickel afin de mieux les protéger. Une des solutions les plus proposées est l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

I.2. Nickel et ses Alliages

Les alliages du nickel sont classés suivant leur domaine d'application en deux familles principales qui correspondent à la résistance à la corrosion humide et à la résistance à chaud.

I.2.1. Classes des alliages du nickel

I. 2.1.1. Alliages du nickel résistants à la corrosion humide

I.2.1.1.1. Nickels non alliés et peu alliés

Ce sont les alliages du nickel qui contiennent une teneur en nickel supérieure à 99%. Les principales nuances de nickel non allié sont : Nickel 200 et Nickel 201.

I.2.1.1.2. Alliages à base de nickel-cuivre

Les industries chimiques, pétrolières et papetières préfèrent les alliages à base de nickel-cuivre qui ont des caractéristiques mécaniques un peu plus élevées que celles du nickel non allié. Ces alliages sont en général connus sous le nom de **Monels** (marque de la société Inco Alloys International) [1]. Les alliages nickel-cuivre sont des solutions solides monophasés [2]. L'alliage de base de cette catégorie est l'alliage NiCu à 30 % de cuivre (Monel 400).

I.2.1.1.3. Alliages à base fer-nickel-chrome

Les alliages Ni-Fe-Cr ont des compositions qui peuvent être considérées comme des prolongations de celles des aciers inoxydables. Ils sont caractérisés par des teneurs en chrome de l'ordre (16,5%-28%), des teneurs en nickel plus élevées (16 à 32%), des additions plus importantes en molybdène et en cuivre, et aussi des additions d'azote qui ont pour but d'augmenter la résistance mécanique [1].

I.2.1.1.4. Alliages à base nickel-chrome

Ces alliages sont connus notamment sous le nom de marques Inconel (Inco) et Hastelloys (Haynes International), ces deux marques représentant d'ailleurs de très nombreuses nuances. Ils ont des teneurs en fer faibles ou minimales et d'autres additions destinées à augmenter leur résistance à la corrosion et /ou leur résistance mécanique : molybdène, cuivre, tungstène, niobium, aluminium et titane [1].

I.2.1.1.5. Alliages nickel- molybdène

Cette famille se réduit pratiquement aux alliages Hastelloy B₂ et B₃. Ils contiennent une teneur en Mo supérieure ou approximative à 30% et une faible teneur en fer et silicium pour améliorer la stabilité structurale dans les zones affectées thermiquement par les soudures.

I.2.1.2. les alliages résistants à la corrosion sèche (haute température)**I.2.1.2.1. Alliages réfractaires à base de nickel**

La composition de ces alliages est plus complexe et définie par un grand nombre d'éléments. Ils comportent le molybdène, tungstène, tantale, rhénium, niobium, aluminium, cobalt et le titane. À ces éléments s'ajoutent des éléments en teneur plus faibles comme le bore et le zirconium [3]. Ces alliages possèdent des propriétés satisfaisantes à des températures de service très élevées (égales ou supérieures à 1000°C) est destinés à des applications thermomécaniques.

I.2.2. Structure métallique

La structure de l'ensemble des alliages du nickel est austénitique (structure cristallographique cubique à faces centrées) mais ils se distinguent par les autres phases, carbures et phases intermétalliques, qui s'y ajoutent .

-Les inclusions non métalliques : sont constitués surtout d'oxydes, de nitrures et de sulfures.

-Les carbures métalliques

Le carbone, en combinaison avec les éléments comme le titane, le niobium, le molybdène et le chrome, forme de carbures métalliques.

-Les phases intermétalliques de type A_3B dans lequel A représente surtout le nickel et B le titane, l'aluminium et le niobium. Cette phase est appelée γ' ou $Ni_3(Ti,Al)$ dans le cas où le durcissement est provoqué par le titane et l'aluminium. Elle est appelée γ'' dans le cas où c'est le niobium qui correspond à l'élément B [1].

I.2.3. Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages du nickel

Le carbone

À haute température, les carbures intergranulaires participent à l'amélioration des performances mécaniques des alliages du nickel. Ils permettent d'éviter la décohésion des joints de grains lors du fluage [4,5].

Par contre, si l'alliage doit résister à la corrosion au voisinage de la température ambiante, la teneur en carbone doit être limitée afin de réduire la précipitation des carbures intergranulaires qui constituent une hétérogénéité par rapport à la matrice de base [1,4].

Chrome : améliore la résistance à la corrosion humide et sèche par la formation d'un oxyde protecteur (Cr_2O_3) sur la surface métallique [2].

Aluminium et silicium : agissent de la même manière que le chrome, ils augmentent la résistance à l'oxydation par la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique [4].

Molybdène : améliore la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses [3].

Cuivre : améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides [3].

Cobalt : améliore la résistance à l'oxydation [3].

Niobium : améliore la résistance à haute température et la résistance à la corrosion par piqûres [3].

Tungstène : améliore la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses [3].

Cérium et yttrium : ces deux éléments améliorent l'adhérence mécanique de la couche d'oxyde sur le métal [3].

I.2.4. Application des alliages du nickel

Tableau I.1. Les utilisations des alliages du nickel

Alliages	Applications
Nickel et nickel peu allié	<ul style="list-style-type: none"> - Industries alimentaires, chimiques, et électroniques [1,3]. - Matériels de fabrication et de manipulation de Fluor et du brome [3].
Nickel-cuivre	<ul style="list-style-type: none"> - Manipulation de l'acide sulfurique et fluorhydrique. - au contact avec l'eau de mer en mouvement [6]. - Manipulation des solutions alcalines [1].

Fer-nickel –chrome	<ul style="list-style-type: none">-Dans les milieux sulfuriques ou phosphoriques pollués ou non par les chlorures.- Dans les ambiances marines.- Puits de forage pétroliers acides.- Industries pétrochimiques [1,3].
nickel –chrome	<ul style="list-style-type: none">- Manipulation de l'acide chlorhydrique, nitrique, sulfurique, et phosphorique chaud.- Ambiances marines [1].
Ni –molybdène	<ul style="list-style-type: none">- La soudure.- Entretien et réparation des moteurs.- Industrie aéronautique [3].
Alliages réfractaires	<ul style="list-style-type: none">- Résistances électriques chauffantes.- Soupapes d'échappement de moteurs à combustion interne.- Fours industriels et équipement de traitement thermique.- Industrie pétrochimique.- Centrales thermiques.- Industrie aéronautique [5].

I.3. Corrosion humide des alliages du nickel

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant [7,8]. Elle peut provoquer des endommagements et des dégradations parfois importantes.

I.3.1. Processus de la corrosion

I.3.1.1. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence d'une hétérogénéité détermine la formation d'une pile; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. Dans les réactifs liquides, la corrosion électrochimique se superpose à la corrosion chimique.

I.3.1.2. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. La corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [9].

I.3.1. 3. Corrosion biochimique

La corrosion bactérienne rassemble « tous les phénomènes de corrosion où des bactéries, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement » [10,11]. Certaines bactéries comme Desulfuracans peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène. La corrosion biochimique des alliages du Nickel se manifeste surtout dans l'eau de mer. Gouda et coll. [12] ont été évalué la sensibilité du Monel 400 envers l'attaque microbienne dans l'eau de mer par des essais d'immersion dans trois milieux à savoir : eau de mer naturelle contenant des bactéries réductrices de sulfate préparées, eau de mer chlorée par l'hypochlorite de sodium et eau de mer naturelle non chlorée. Ils ont constaté la formation d'un dépôt sur la surface métallique dans tous les milieux. Le dépôt est constitué essentiellement de sulfure de fer-nickel $(\text{Fe, Ni})_x \text{S}$, sulfure de nickel (Ni_3S_4) , $\text{CuCl}_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ avec une concentration faible de NiCl_2 . Ils ont conclu par suite que les traitements de chloration de l'eau de mer ne sont pas efficaces pour tuer les bactéries réductrices de sulfate.

la formation d'une couche noire sur la surface métallique du Monel 400 dans l'eau de mer a été aussi constatée par **Stover** et coll. Ils ont attribué la présence des sulfures dans le dépôt à la contribution des bactéries réductrices de sulfate dans le processus de corrosion [13].

I.3.2. Mécanismes de la corrosion électrochimique [14,15]

La corrosion humide est de nature électrochimique. Dans un métal homogène plongé dans une solution aqueuse, chaque point joue alternativement un rôle d'anode et un rôle de cathode.

À l'anode se produit une réaction de dissolution du métal par oxydation (équation 1) :



Z étant la valence du métal.

À la cathode se produit une réaction de réduction des oxydants dissous dans la solution corrosive (équation 2) :



Les réactions cathodiques les plus couramment rencontrées dans les phénomènes de corrosion sont la réduction des cations en hydrogène gazeux (équation 3) ou bien la réduction de l'oxygène dissous dans la solution (équation 4).



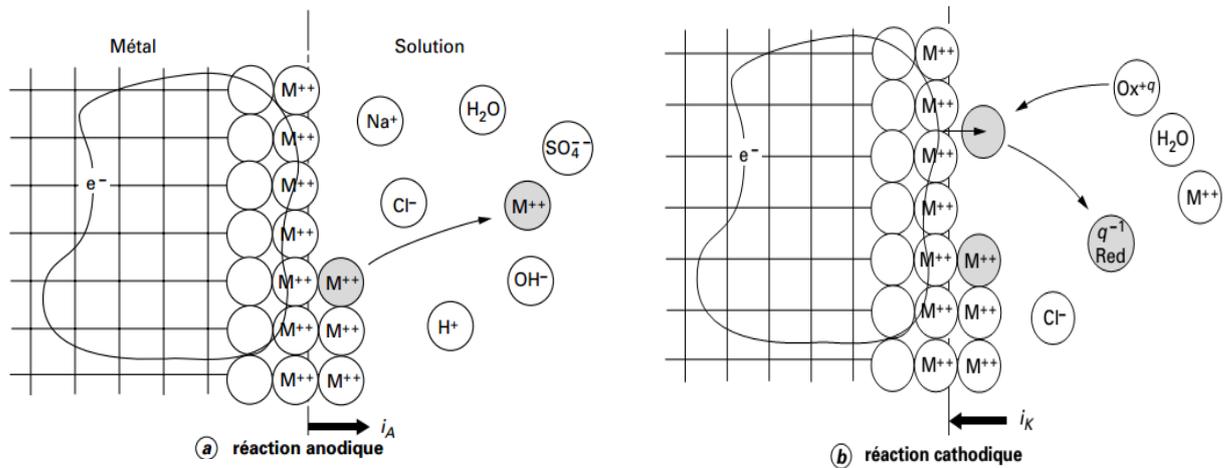


Figure I.1. Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution.

I.3.3. Causes de la corrosion

La corrosion est la conséquence des hétérogénéités du métal ou de l'électrolyte d'attaque.

I.3.3.1. Hétérogénéité du métal

La surface du métal en raison de son hétérogénéité présente généralement de nombreux couples bimétalliques. On distingue:

- **Hétérogénéité de la constitution**

L'alliage est hétérogène lorsqu'il est formé de deux phases. Les impuretés du métal ont une influence très différente selon qu'elles sont, ou non.

Hétérogénéité de structure

La corrosion est en général d'autant plus faible que la structure est plus fine. Elle est augmentée par les hétérogénéités engendrées par l'écrouissage ou résultant de la présence de soudure.

- **Hétérogénéité de surface**

L'état de surface du métal joue un grand rôle dans la corrosion: influence du degré de poli, des rayures, des trous.

I.3.3.2. Hétérogénéité du milieu corrodant

L'hétérogénéité du milieu corrodant peut résulter de différence de température, de concentration, et surtout de différence de teneur en oxygène. La répartition non uniforme de l'oxygène est un facteur de corrosion très important; les parties les plus aérées fonctionnent comme cathode, et les parties les moins aérées fonctionnent comme anodes et sont par suite attaquées.

I.3.4. Formes de corrosion

I.3.4.1. Corrosion uniforme

La corrosion généralisée est l'une des formes de corrosion les plus répandues. Elle se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposé au milieu [16,17]. La résistance mécanique décroît proportionnellement à la diminution d'épaisseur, donc à la perte de poids.

I.3.4.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement est souvent elle pose beaucoup de problèmes.

I.3.4.2.1. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique [18], elle se produit lorsque deux éléments métalliques de potentiels différents sont en contact dans un électrolyte. La différence de potentiel qui existe entre eux initié l'attaque sur le métal le moins noble [19-20]. L'attaque galvanique peut aussi se former à la surface d'un métal homogène si c'est le milieu aqueux lui-même qui présente des hétérogénéités, par exemple des hétérogénéités de composition ou des aérations différentielles [21].

I.3.4.2.2. Corrosion par piqures

C'est un type de corrosion localisée [22], qui se traduit à la surface du métal par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine

des piqures est liée à la présence d'hétérogénéités sur la surface métallique, par exemple: rupture locale du film passif [19]. Bien que la quantité du métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux, car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation des structures même épaisses [17]. La corrosion par piqures des alliages du nickel apparaît surtout dans les solutions qui contiennent les ions chlorures (Cl^-) telles que l'eau de mer et l'hydroxyde de sodium (NaCl) [23,24].

I.3.4.2.3. Corrosion caverneuse

Elle se produit dans les zones confinées, par exemple sous des joints d'étanchéité, les interstices entre métaux de même nature, sous des dépôts. La corrosion caverneuse est due, au moins au départ, à la formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone confinée et la surface extérieure en milieu aéré [20].

I.3.4.2.4. Corrosion intergranulaire

C'est un type de corrosion localisée qui se manifeste aux joints intergranulaires. L'attaque du métal se propage en profondeur par cheminement le long des joints des cristaux, ce qui conduit à l'apparition des micro-fissures, la décohésion totale des grains et perte complète des propriétés mécaniques du matériau [17].

La corrosion intergranulaire est due en général à une ségrégation chimique (impuretés) aux joints de grains ou à l'existence de phases intergranulaires précipitées. Ces précipités peuvent produire des zones de faible résistance à la corrosion aux environs immédiats des joints de grains [20]. Le couplage galvanique entre le grain résistant et le joint de grain non résistant confère à la corrosion intergranulaire une très grande vitesse de pénétration [17]. Les alliages de nickel-chrome qui ont subi un traitement thermique non approprié sont parmi les alliages susceptibles à la corrosion intergranulaire. L'attaque intergranulaire de ces alliages est due à la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains.

I.3.4.2.5. La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte correspond à l'attaque d'un milieu corrosif sur un matériau sous contraintes. Ces contraintes proviennent de deux sources, soit les charges externes appliquées ou les contraintes internes engendrées par la soudure et les traitements thermiques [17]. La corrosion sous contrainte se présente sous forme de fissures intergranulaires et transgranulaires. Les premières semblent suivre le contour des limites de

grains, tandis que les secondes traversent les grains sans tenir compte des limites de grains [20].

I.3.4.2.6. La corrosion sélective

Il s'agit d'une forme de la corrosion dans laquelle un ou plusieurs éléments d'alliages se dissolvent de façon préférentielle [20,25]. Ces éléments sont moins nobles et se dissolvent lorsqu'ils sont en contact galvanique avec les éléments plus nobles de l'alliage [17]. Le Monel 400 est parmi les alliages du nickel les plus sensibles à ce type de corrosion dans l'eau de mer et l'acide chlorhydrique [23, 26].

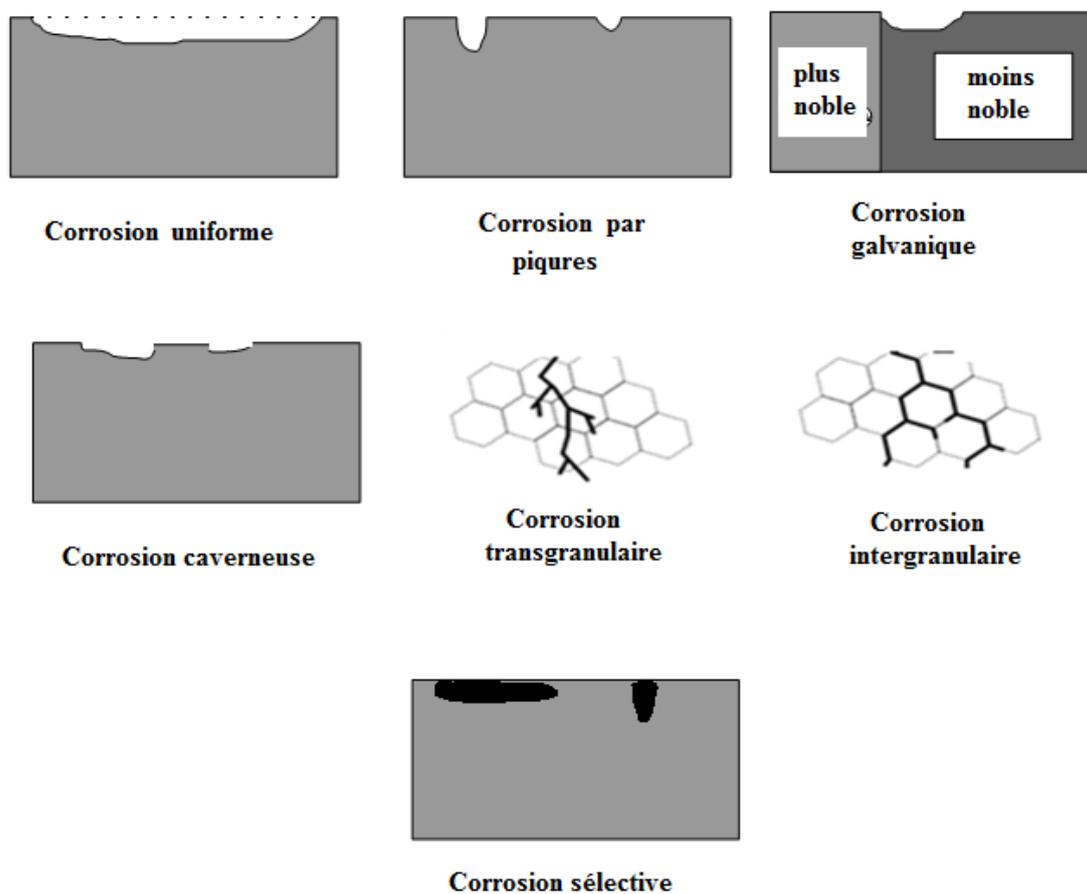


Figure I.2. Formes de corrosion.

I.4. Inhibition de la corrosion

Il est nécessaire de se préoccuper de limiter les méfaits de la corrosion, d'une part parce qu'elle constitue le mode normal de mise hors service de nombreux appareils, et d'autre part parce qu'elle impose des travaux d'entretien importants et coûteux.

I.4.1. Définition d'un inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [27,28].

Il s'agit d'un moyen de lutte contre la corrosion: on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu.

L'inhibiteur doit satisfaire un certain nombre de critères. Il doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les propriétés physiques, en particulier la résistance mécanique;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- être stable aux températures d'utilisation;
- être compatible avec les normes de non-toxicité;
- être peu onéreux [29].

I.4.2. Influence des paramètres sur le fonctionnement d'un inhibiteur de corrosion

- la nature du métal : un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre.
- la propreté de la surface métallique: une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par les produits de corrosion préexistants.

- la nature du milieu: la présence d'ions tels que : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- peut modifier le comportement d'un inhibiteur, de même que l'agitation du milieu corrosif et sa teneur en oxygène dissous.

- la concentration en inhibiteur: il existe pour chaque inhibiteur une concentration optimale qu'il est important de la connaître.

- la température: l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée.

I.4.3. Classes des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs:

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

Cette classification n'est pas tout à fait adéquate, car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

I.4.3.1. Classement selon le domaine d'application [30-32]

Les inhibiteurs sont classés selon leurs domaines d'application en :

Inhibiteurs pour milieu acide sont employés pour éviter une attaque électrochimique des alliages métalliques lors de décapage.

Inhibiteurs pour milieu neutre. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules inorganiques et organiques. Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action: un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits vulnérables de la couche superficielle préexistante. Ces inhibiteurs sont employés pour la protection des circuits de refroidissement.

Inhibiteurs pour milieu organique, ces inhibiteurs incluent les pigments inorganiques et les molécules organiques telles que les dérivés de l'acide tannique. Ils sont utilisés dans les fluides organiques tels que les lubrifiants.

Inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I.4.3.2. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

I.4.3.2.1. Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu voisin de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivants (nitrites et oxo-anions de type MeO_4^{x-}).

I.4.3.2.2. Inhibiteurs passivants

Les ions CrO_2^{-4} et NO_2^- des inhibiteurs passivants s'adsorbent fortement sur les parties métalliques non recouvertes par un oxyde. Ils contribuent à la formation de l'oxyde là où il n'existe pas et conduisent à la passivation totale de la surface. Ils renforcent aussi la couche d'oxyde passivante à la surface de la plupart des matériaux. L'utilisation de ces inhibiteurs est limitée pour des raisons de toxicité [33,34].

I.4.3.2.3. Les inhibiteurs formant des composées peu solubles

Ce sont généralement des sels d'acide faible et de base forte (orthophosphates, polyphosphates, borates, silicates, molybdates, sels de zinc). Ils agissent, soit par l'intermédiaire de l'anion du sel qui se combine au cation métallique provenant de la dissolution du métal pour former un composé peu soluble, soit par l'intermédiaire du cation du sel qui se combine à l'anion OH^- provenant de la réduction cathodique de l'oxygène dissous. Le produit ainsi formé agit en empêchant la réaction anodique de dissolution ou la réaction cathodique de réduction, ou les deux, de se produire.

I.4.3.2.4. Inhibiteurs organiques

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P [35]. Les inhibiteurs organiques sont souvent issus de produits dérivés de l'industrie pétrolière [36]; ils contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse constituée essentiellement d'atome carbone et hydrogène, et une partie polaire, hydrophile constitué d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que: $-NH_2$ (amines), $-OH$ (hydroxyde), etc. La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure.I.3) [37].

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient: la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière.

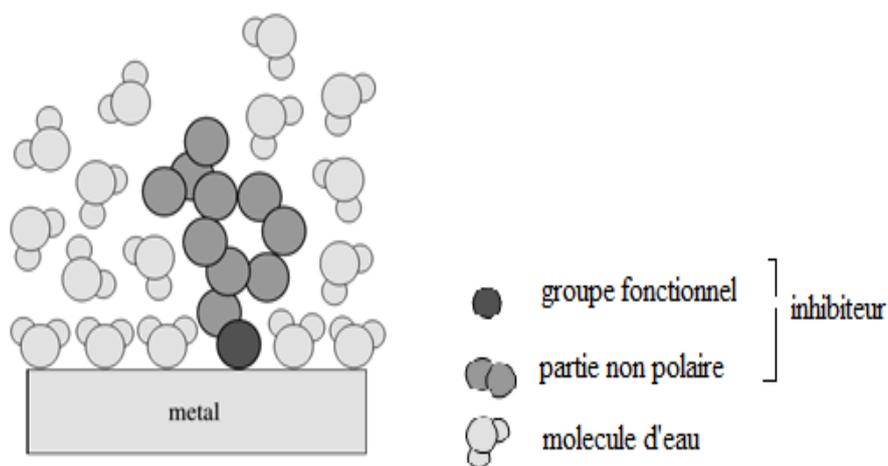


Figure I.3. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques.

I.4.3.3. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion.

Un inhibiteur peut agir comme **une barrière entre le métal et le milieu corrosif** et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être **de nature cinétique**, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux.

L'inhibition peut aussi résulter de **la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles** et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

I.4.3.3.1. Mécanismes d'action interfaciale

I.4.3.3.1.1. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

- **Les inhibiteurs anodiques**

Ce sont les inhibiteurs qui diminuent la cinétique des réactions anodiques de dissolution. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode.

- **Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts.

- **Les inhibiteurs mixtes** qui jouent sur les deux réactions.

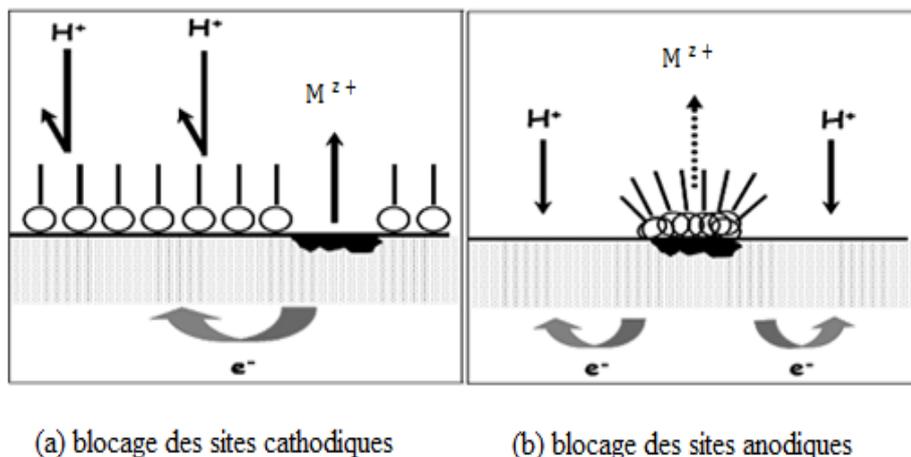


Figure I.4. Formation des couches barrières interférant avec les réactions électrochimiques.

I.4.3.3.1.2. Inhibition par formation de couches de précipitation

Parfois, l'inhibiteur forme des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Les complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles [38]. Dans certains cas, des liaisons carbone-carbone non saturées des complexes subissent des réactions de polymérisation qui rendent les couches plus compactes. La dissolution du métal est ainsi ralentie.

I.4.3.3.1.3. Les inhibiteurs d'adsorption

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs: les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

L'adsorption des espèces adsorbées sur la surface métallique peut être essentiellement de deux types: électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques à la surface.

- **Liaison électrostatique (adsorption physique)**

L'adsorption physique est due aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [39]. En général, le phénomène d'adsorption dépend de la charge du métal et de sa nature, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type d'électrolyte [40]. La charge de la surface du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [41]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région du potentiel positif par rapport à E_0 . L'adsorption physique ne peut se manifester qu'à basse température. Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est la « quasi-réversibilité ». Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température.

- **Liaison chimique (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 [42,43]. La chimisorption 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 liaison covalente s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Par son doublet électronique libre, ce centre actif de la molécule se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O [44,45].

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 [46]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant: $O < N < S < Se < P$ [47].

- **La liaison π**

Les composés organiques insaturés, à double ou triple liaison, sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec des atomes métalliques.

- **La liaison hydrogène** contribue à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Lorsqu'elle n'est pas trop forte, la liaison hydrogène est considérée comme une liaison électrostatique. Dans le cas où la molécule inhibitrice peut réaliser des liaisons multiples avec la surface métallique, des complexes de surface peuvent se former. Il s'agit de composés organiques qui possèdent plusieurs groupes fonctionnels s'adsorbant simultanément sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface avec cyclisation de la molécule. On appelle ces mécanismes particuliers chélation ou pontage.

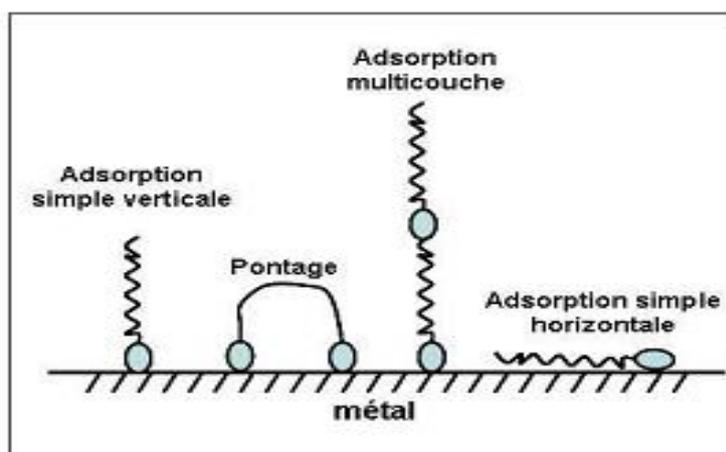


Figure I.5. Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.4.4. Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent être représentées par les isothermes classiques suivantes :

I.4.4.1. Langmuir

C'est le modèle le plus répandu fondé par Langmuir en 1916. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes: [48,49]

- La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée.
- Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes [50-52].

Tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement θ de la surface. Cela signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1 - \theta$):

Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce «i» considérée est proportionnelle à sa concentration en inhibiteur (C_{inh}) en solution et la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1 - \theta$) il vient:

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (5)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (6)$$

À l'équilibre les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (7)$$

Soit :

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1 + KC_{inh}} \quad (8)$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (9)$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC_{inh} \quad (10)$$

Ou

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (11)$$

I.4.4.2. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées [51-54]. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante (12):

$$\theta(1 - \theta)^{-1} \exp(-a \theta) = KC_{inh} \quad (12)$$

Où : θ taux de recouvrement de la surface, K : constante d'équilibre d'adsorption.

f: Paramètre d'interaction intermoleculaire entre la couche adsorbée et la surface hétérogène.

La constante d'équilibre d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads} par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT} \right) \quad (13)$$

Où R: constante des gaz parfaits ; T: température; la valeur de 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole/l.

I.4.4.3. Isotherme de Temkin

Les isothermes de Temkin et de Frumkin sont les isothermes les mieux adaptées pour décrire les interactions entre les espèces adsorbées sur la surface métallique [55].

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 . L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\exp(-2a\theta) = bC_{inh} \quad (14)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées sur la surface métallique, b désigne le coefficient d'adsorption [56].

I.4.4.4. Isotherme de type Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisée pour décrire l'adsorption multicouche avec interaction entre les molécules adsorbées [57,49]. La relation de type Freundlich d'une forme exponentielle entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur:

$$\theta = KC_{inh}^n \quad (15)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\ln\theta = \ln K + n \ln C_{inh} \quad (16)$$

Où n représente le degré de non linéarité dans la relation entre θ et C_{inh} ($0 < n < 1$).

I.4.4.5. Isotherme de Flory-Huggins

Le modèle thermodynamique-cinétique de l'isotherme de Flory-Huggins est donnée par la relation suivante :

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = \log K' + y \log C_{inh} \quad (17)$$

et

$$(K')^{1/y} = K \quad (18)$$

Où θ représente le nombre des molécules d'eau adsorbée sur les sites actives de la surface métallique [58].

I.4.5. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement [59,60]. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [61,62]. La toxicité des composés synthétiques peut se manifester soit pendant la synthèse du composé, soit pendant ses applications.

Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales [63]. Très récemment les recherches sur les inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement se concentrent sur les produits d'origine végétale en raison de leur faible coût et leur biodégradabilité.

Les inhibiteurs d'origine végétale sont obtenus des différentes parties d'une plante (des feuilles, des grains, des écorces, des racines) sous forme des extraits ou d'huiles essentielles [64]. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telles que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les tannins, les acides aminés et les pigments [65-67]. Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs extraits de plantes ont prouvé leur efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion des différents métaux dans différents milieux [68-69]. Malheureusement, le mécanisme d'inhibition de ces composés reste mal connu [72-74].

I.4.6. Inhibiteurs de corrosion pour le nickel et ses alliages dans différents milieux

I.4.6. 1. Inhibition par les composés synthétiques

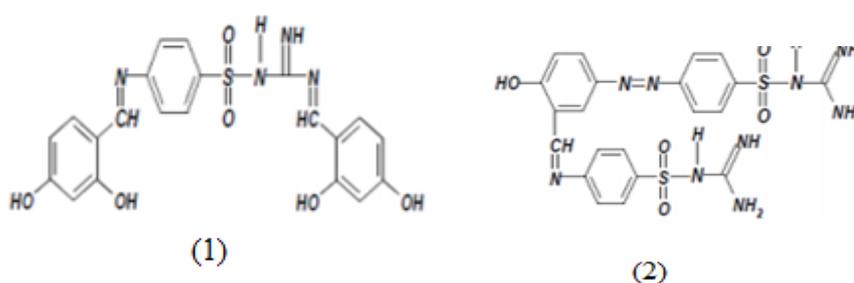
J. Carew et coll. [75] ont étudié l'effet de quatre amines commerciales à savoir : amide, alkylamino acide, amine, et ammonium quaternaire sur la corrosion du Monel 400 dans la solution de monoéthanolamine (MEA) saturée par le mélange gazeux H_2/CO_2 à 40°C.

L'étude a été réalisée par des essais de perte de masse et des tests électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que l'ammonium quaternaire est le meilleur inhibiteur.

L'influence de quelques composés organométalliques à savoir: Bu_2SnCl_2 , PhSnCl_3 , Ph_2SnCl_2 , et Ph_3SnCl sur la corrosion du Monel 400 dans des solutions d'acide formique et acétique a été étudiée par **V.B.Singh et coll. [76]**. Ils ont montré que tous les composés étudiés agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

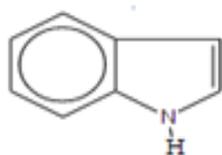
Le tris (hydroxyméthyl) aminométhane a été étudié comme inhibiteur de corrosion du Monel 400 en milieu chlorhydrique 0,2N par la méthode de polarisation cyclique. Ce composé a montré une bonne efficacité inhibitrice en agissant comme inhibiteur cathodique. Son adsorption à la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir [77].

L'effet du (1) Sulfa Guanidine Azométhine 2,4 Dihydroxy Benzaldehyde et (2) Sulfa Guanidine Azométhine Salisaldehyde sur l'inhibition de la corrosion du nickel en milieu acide (0,1M) a été étudié par **Hassan, H. M et coll. [78]**. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des deux inhibiteurs et leur adsorption sur la surface du nickel obéit à l'isotherme de Frumkin. Cette efficacité diminue avec l'augmentation de la température.

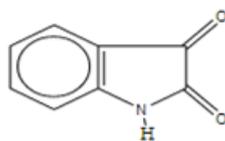


Fouda, A. S. et coll. [79] ont étudié l'effet de certains dérivés Indole à savoir : (1) Indole ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$), (2) Isatin ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$), (3) 3-p-tolylimino-1,3-dihydro-indole-2-one ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$) sur la corrosion du nickel en milieu HCl 0,5M par la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont montré que ces composés agissent

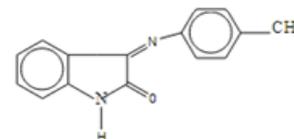
comme inhibiteurs mixtes. L'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces trois inhibiteurs suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.



(1)

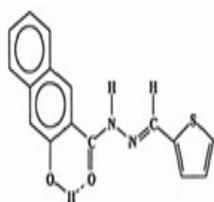


(2)

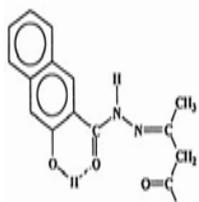


(3)

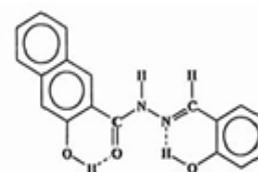
L'influence de quelques dérivés de l'hydrazone à savoir : (1) Thiophene-2 carboxaldehyde-[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)]hydrazone, (2) Ethylacetoacetate-[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)]hydrazone, (3) Salicylaldehyde-[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)] hydrazone, (4) p-Anisaldehyde-[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)] hydrazone, (5) 4-Acetylpyridine-[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)] hydrazone sur la corrosion du nickel en milieu HCl (2 mol/l) a été étudiée par **Fouda et coll.** [80] en utilisant la perte de poids et les méthodes électrochimiques. Il ont montré que ces dérivés de l'hydrazone inhibent la corrosion du nickel en ce milieu et que leur efficacité inhibitrice diminue avec la température. Leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



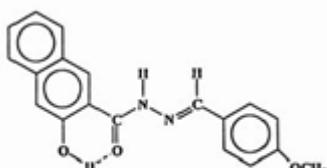
(1)



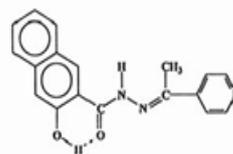
(2)



(3)



(4)



(5)

L'inhibition de la corrosion du nickel dans les solutions de sodium Dodecyl sulfate/ $C_2H_5OH/H_2O/HCl$ et sodium Dodecyl sulfate/ $n-C_4H_9OH/H_2O/HCl$ a été étudiée par **Guo,R et coll.** [81]. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion évolue selon l'ordre suivant : $HCl_{(aq)} > \text{sodium Dodecyl sulfate} + \text{alcool} + HCl_{(aq)} > \text{sodium Dodecyl sulfate} + HCl_{(aq)} > \text{sodium Dodecyl sulfate} + \text{alcool}_{(aq)} > \text{sodium Dodecyl sulfate}_{(aq)}$.

Abd.Aziz.Fouda et coll. [82] ont étudié l'effet de quelques antibiotiques Cephalosporin sur la corrosion du nickel pur en milieu acide chlorhydrique HCl 1M. L'étude a été effectuée par les méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que ces composés inhibent la corrosion du nickel dans le milieu considéré. L'efficacité inhibitrice de ces composés dépend de leurs concentrations et leurs structures chimiques. L'adsorption à la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'efficacité inhibitrice de 1-octyn-3-ol (Oct) et 3-methyl-1-butyn-3-ol (H) avec ses dérivés halogénés a été étudiée sur le nickel en milieux désaérés de HCl et H_2SO_4 à $70^\circ C$ [83]. Les résultats ont révélé que le composé (H) présente le meilleur pouvoir inhibiteur dans les deux milieux. L'effet de la substitution du groupement acétylène du composé (H) par les halogènes a été également étudié. Ils ont constaté que les halogènes améliorent l'efficacité inhibitrice de ce composé.

L'effet de treize acides aminés sur l'inhibition de la corrosion du nickel en milieu acide sulfurique en utilisant l'extrapolation des droites de Tafel a été étudiée par **Aksüt, A et coll.** [84]. Il a révélé que le comportement des acides aminés dans le milieu considéré est différent, certains acides aminés diminuent la vitesse de corrosion du nickel alors que les autres l'accroissent.

Le 2-(triphenosporanylidene) succinique anhydride (2TPSA) a été testé comme inhibiteur de corrosion du nickel en milieu acide par **Khamis, E et coll.** [85]. Il s'est avéré un bon

inhibiteur d'une efficacité qui atteint une valeur de l'ordre de 85 % à 400 μM . L'adsorption de ce composé sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Flory-Huggins.

L'influence de l'alcool propargilique sur la corrosion du nickel en milieu H_2SO_4 (0,5M) a été étudiée par **Gonçalves, R. S. et coll. [86]**. Il s'est avéré que l'inhibition de la corrosion du nickel dans le milieu considéré est due à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Muralidharan, V. S. et coll. ont étudié l'effet de Mono-di et tri ethanolamines sur la corrosion du nickel en milieu H_2SO_4 (1N) à l'aide de la polarisation potentiostatique [87]. Ils ont montré que l'adsorption de ces trois amines sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'influence de quatre tensioactifs commerciaux à savoir : tween 80, 60, 40, et 20 sur la corrosion du nickel en milieu H_2SO_4 1M a été étudié par la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation, et la voltammétrie cyclique. L'efficacité inhibitrice de ces composés augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonique, la présence des doubles liaisons dans la structure chimique des tensioactifs et l'accroissement de leurs concentrations. Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes [88].

Hamed, E et coll.[89] ont étudié l'effet de l'alanine sur la corrosion du nickel en milieu H_2SO_4 1M aéré. L'étude a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur anodique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et le temps d'immersion, mais elle diminue avec l'accroissement de la température. L'addition des ions I^- augmente l'efficacité inhibitrice de l'alanine.

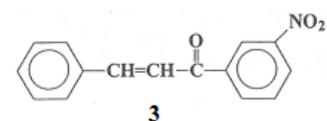
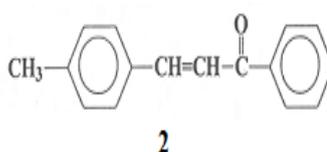
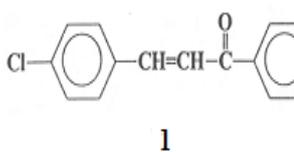
L'étude de l'inhibition de la corrosion du nickel en milieu acide nitrique 4% par 2-mercaptobenzothiazole a été réalisée par **Lee Kumar, A et coll. [90]**. Les auteurs ont

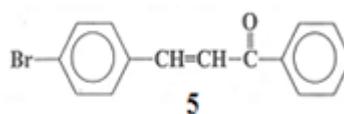
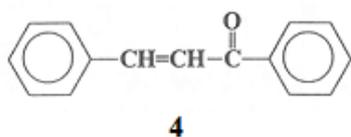
évalué le pouvoir inhibiteur de l'inhibiteur examiné à différentes températures (25, 35, 45°C) en utilisant la méthode de polarisation électrochimique. Ils ont montré que le composé agit essentiellement comme un inhibiteur mixte.

L'influence de trois dérivés de thiosemicarbazone à savoir : pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone (Méta), isonicotinaldehyde thiosemicarbazone (PARA), et 2-pyridine carboxaldehyde thiosemicarbazone (ORTHO) sur la corrosion du nickel en milieu HNO₃ 1M a été effectuée par les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les mesures de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent essentiellement comme de type d'inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice des trois composés suit l'ordre META > PARA > ORTHO [91].

L'efficacité inhibitrice de quelques thiones substitués à savoir : (1) 2-benzylmercapto-1-0-méthoxy-4-phényl-1,6-dihydro 1,3,5 triazine-6-thione, (2) 2-benzylmercapto-1-0-méthyl phenyl-1,6-dihydro 1,3,5 triazine-6-thione, (3) 2-benzylmercapto-1,4-diphényl-1,6-dihydro 1,3,5-triazine-6-thione et (4) la 2-benzylmercapto-1-0-chlorophényl-4-phényl-1,6-dihydro 1,3,5-triazine-6-thione a été étudiée sur le nickel en milieu acide nitrique 4% à différentes températures (25, 35, 45°C) . Parmi ces composés, le 2-benzylmercapto-1-0-méthoxy-4-phényl-1,6-dihydro 1,3,5 triazine-6-thione a révélé une meilleure efficacité inhibitrice [92].

Fouda, A. S et coll.[93] ont étudié l'effet de (1) p-chlorobenzal acetophenol, (2) Anisal acetophenol, (3) Benzal-m-nitroacetophenol, (4) Benzal acetophenol, et (5) p-Bromobenzal acetophenol sur la corrosion du nickel en milieu acide nitrique en utilisant la méthode gravimétrique et la polarisation galvanostatique. Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs cathodiques et l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique suit le modèle de l'isotherme de Frumkin.





I.4.6.2. Inhibition par les inhibiteurs verts

Abdallah, M et coll. [94] ont étudié l'effet de quelques huiles naturelles à savoir : esame oil, water cress oil, wheat germ oil, almond oil sur la corrosion du nickel en milieu NaOH ($10^{-2}M$) par les courbes de polarisation. Les auteurs montrent que ces huiles inhibent la corrosion du nickel dans le milieu considéré par adsorption sur la surface métallique. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme de Freundlich. L'efficacité inhibitrice suit l'ordre suivant : esame oil > water cress oil > wheat germ oil > almond oil.

L'effet de rosemary oil sur l'inhibition de la corrosion du nickel, Inconel 600, Inconel 690 en milieu acide chlorhydrique (0,1M) a été étudié par **Abd-El-Nabey et coll. [95]**. L'étude a été réalisée par la méthode de polarisation. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse de corrosion suit l'ordre : Inconel 690 > Inconel 600 > nickel . Les courbes de polarisation indiquent que ce produit est un inhibiteur de type mixte et que son adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur.

Black cumin oil a été testé comme inhibiteur de corrosion du nickel en milieu acide chlorhydrique 0,1M par **Abdallah, M et coll. [96]**. Il s'est avéré que l'adsorption de ce composé se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les mêmes chercheurs **[97]** ont examiné l'effet de clove oil naturel sur la corrosion du nickel, Inconel 600, et Inconel 690 en milieu acide chlorhydrique à différentes concentration. Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et que son adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Abd-El-Nabey, B. A et coll. [98] ont étudié l'effet de l'extrait de Cannabis plant sur la corrosion du nickel en milieu acide sulfurique aqueux 0,5M. Son pouvoir inhibiteur a été

étudié par les méthodes électrochimiques à savoir : la méthode potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation prouvent que l'extrait de Cannabis plant est un inhibiteur mixte et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir et Flory-Huggins.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du nickel en milieux HCl (0,1M), NaOH (0,1M), et 3,5% NaCl par l'extrait de lawsonia a été réalisée par **El-Etre, A. Y.et coll. [99]**. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur de l'extrait de lawsonia par la technique de polarisation. Il ont montré que le composé testé agit essentiellement comme inhibiteur mixte et que l'inhibition est due à l'adsorption de l'extrait sur la surface métallique. L'efficacité inhibitrice suit l'ordre : milieu acide < milieu neutre (NaCl) < milieu alcalin (NaOH).

I.5. Conclusion

Le processus de corrosion des alliages du nickel varie d'un milieu à l'autre. Il dépend d'un grand nombre de facteurs qui lient des caractéristiques de l'alliage métallique et de l'environnement. L'inhibition de la corrosion des alliages du nickel par les inhibiteurs de corrosion constitue une solution efficace de la protection contre la corrosion dans différents milieux. La plupart des composés synthétiques présentent une bonne efficacité inhibitrice, mais la majorité d'entre eux sont toxiques et nuisibles à l'environnement. Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers de nouvelles molécules organiques respectueuses de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] Colombie, M. (2012), "Matériaux métalliques, propriétés, mises en forme et applications industrielles des métaux et alliages", Dunod.
- [2] Lippold, J. C., Kiser, S. D. and DuPont, J. N. (2011), "Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys", John Wiley.

- [3] Reed, R. C. (2008), "The superalloys: fundamentals and applications. NICKEL, Cobalt ASM Specialty Handbook", ASM International Materials Park, OH, 2000, pp. 44073-50002.
- [4] Murry, G. (2010), "Aide-mémoire de métallurgie: Métaux-Alliages-Propriétés", Dunod.
- [5] Baïlon, J. P. and Dorlot, J. M. (2000), "Des matériaux". Presses inter Polytechnique.
- [6] Hibner, E. L. and Shoemaker, L. E. (2000), "The Advantages of Nickel Alloys for Seawater Service", NACE International.
- [7] Patel, A. S. Panchal, V. A. and Shah, N. K. (2012), "Electrochemical impedance study on the corrosion of Al-Pure in hydrochloric acid solution using Schiff bases", Bulletin of Materials Science, Vol.35, pp.283-290.
- [8] Chauhan, R., Garg, U. and Tak, R. K. (2011), "Corrosion inhibition of aluminium in acid media by Citrullus Colocynthis extract", Journal of Chemistry, Vol. 8, pp.85-90.
- [9] Bensaada, B. (2015), "Cours de corrosion", Office des publications universitaires.
- [10] Marchal, R. (1999), "Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer", Oil and Gas Science and Technology, Vol. 54, pp.649-659.
- [11] Chantereau, J. and Bouffard, A. M. (1980), "Corrosion bacteria", Techniques et Documentation.
- [12] Gouda, V.K., Banat, I.M. Riad, W.T. and Mansour, S. "Microbiologically Induced Corrosion of NS N04400 in Sea water", Corrosion Engineering, Vol 49, pp.63-73.
- [13] Lee, Jason S., Lowe, L, Kristine. Ray Richard I. and Little, Brenda J. (2003), "Corrosion mechanisms of UNS N04400 in sea water". Conference Proceeding.
- [14] Moussa, S. O. and Hocking, M. G. (2001), "The photo-inhibition of localized corrosion of 304 stainless steel in sodium chloride environment", Corrosion science, Vol.43, pp. 2037-2047.
- [15] Bensaada, S., Bouziane, M., Mohammedi, F. and Achour, B. (2013), "Phenomena of corrosion and the industrial safety", Larhyss Journal, pp. 7-19

- [16] Chilingar, G. V., Mourhatch, R. and Al-Qahtani, G. D. (2013),'' The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers'', Publishing Company, Houston.
- [17] Bardal, E. (2007), ''Corrosion and protection'', Springer Science & Business Media.
- [18] Hack, H. P. (1988), '' Galvanic corrosion'', ASTM International, Vol. 978.
- [19] O. V. Roussak, H. D. Gesser. (2013), ''corrosion'' , Applied Chemistry.
- [20] Roberge, P. R. (2008), '' Corrosion Engineering'', USA: McGraw-Hill, New York, NY.
- [21] Schweitzer, P. A. (2003),'' Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties'', Vol. 19, CRC Press.
- [22] Perez, N. (2004), '' Electrochemistry and Corrosion Science'', Springer International Publishing.
- [23] Sherif, E. S. M. (2012),'' Effects of exposure time on the anodic dissolution of Monel-400 in aerated stagnant sodium chloride solutions'', Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 16, pp. 891-899.
- [24] Sherif, E., Almajid, A., Bairamov, A. and Al-Zahrani, E. (2011),'' Corrosion of Monel-400 in Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater after Different Exposure Intervals'', Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 6, pp. 5430-5444.
- [25] Chilingar, G. V., Mourhatch, R. and Al-Qahtani, G. D. (2008),'' The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers'', Gulf Publishing Company, Houston.
- [26] El Din, A. S., El Dahshan, M. E. and El Din, A. T. (2000),'' Dissolution of copper and copper-nickel alloys in aerated dilute HCl solutions''. Desalination, Vol. 130, pp.89-97.
- [27] Ibrahim, T.and Habbab, M. (2011),'' Corrosion inhibition of mild steel in 2M HCl using aqueous extract of egg plant peel'', Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 6, pp. 5357-5371.

- [28] Obot, I. B. and Obi-Egbedi, N. O. (2010), "An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *Chlomolaena odorata* L. in acidic solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, pp.1977-1984.
- [29] Krishnaveni, K., Ravichandran, J. and Selvaraj, A. (2013), "Effect of *Morinda tinctoria* leaves extract on the corrosion inhibition of mild steel in acid medium", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 26, pp. 321-327.
- [30] Kucera, V., Mattsson, E. and Mansfeld, F. (1987), "Corrosion mechanisms". New York, pp. 265-270.
- [31] Landolt, D. (2007), "Corrosion and surface chemistry of metals". CRC Press.
- [32] Morakchi, K., Hamel, A., Zazoua, A. and Kherrat, R. (2008), "Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement", *Revue des Energies Renouvelables*, Vol. 11, pp. 357-362.
- [33] Lafont, M. C., Pebere, N., Moran, F. and Bleriot, P. (1993), "Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par des produits dérivés de phosphonates en association avec des sels de zinc", *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 6, pp. 97-112.
- [34] Singh, A., Singh, V. K. and Quraishi, M. A. (2010), "Aqueous extract of *Kalmegh* (*Andrographis paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", *International Journal of Corrosion*, Vol. 2010, pp.1-10
- [35] Solmaz, R. (2014), "Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B₁ on mild steel in 0.5 M HCl solution", *Corrosion Science*, Vol. 81, pp. 75-84.
- [36] Mercer, A.D. Shreir, L.L., Jarman R.A. and Burstein, G.T. (1994), "Corrosion Inhibition: Principles and Practice" *Corrosion Control*, Oxford, UK, Butterworths : Heinemann.
- [37] Landolt, D. (1997), "Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", Presses Polytechniques Universitaires Romandes.
- [38] Schweitzer, P. A. (2007), "Corrosion of Linings and Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring". CRC press.

- [39] Soliman, S. A., Metwally, M. S., Selim, S. R., Bedair, M. A. and Abbas, M. A. (2014), "Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 4311-4320.
- [40] Gülşen, A. (2012), "Corrosion inhibition of mild steel by *Laurus nobilis* leaves extract as green inhibitor", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 38, pp. 1311-1321.
- [41] Amin, M. A., Khaled, K. F., Mohsen, Q. and Arida, H. A. (2010), "A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids". *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 1684-1695.
- [42] Umoren, S. A., Obot, I. B. and Gasem, Z. M. (2015), "Adsorption and corrosion inhibition characteristics of strawberry fruit extract at steel/acids interfaces: experimental and theoretical approaches", *Ionics*, Vol. 21, pp. 1171-1186.
- [43] Jafari, H. and Sayin, K. (2015), "Electrochemical and theoretical studies of adsorption and corrosion inhibition of aniline violet compound on carbon steel in acidic solution", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 56, pp. 181-190.
- [44] Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S. and Al-Noaimi, M. (2015), "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-Heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study", *Corrosion Science*, Vol. 94, pp. 21-37.
- [45] Ahamad, I., Prasad, R. and Quraishi, M. A. (2010), "Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3033-3041.
- [46] Trabanelli Giordano. (1987) "Corrosion inhibitors". Marcel Dekker, New York.
- [47] Farag, A. A. and Ali, T. A. (2015), "The enhancing of 2-pyrazinecarboxamide inhibition effect on the acid corrosion of carbon steel in presence of iodide ions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 21, pp. 627-634.
- [48] Piccin, J. S., Vieira, M. L. G., Gonçalves, J. O., Dotto, G. L. and Pinto, L. A. D. A. (2009), "Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis", *Journal of Food Engineering*, Vol. 95, pp. 16-20.

- [49] Deslouis, C. Tribollet, B. Mengoli, G. and Musiani, (1988), “ Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation ”, M. J. App. Electrochem, Vol. 18, pp. 384–393
- [50] Desta, M. B. (2013),” Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto Teff straw (*Eragrostis tef*) agricultural waste”, Journal of thermodynamics, Vol. 2013, pp.1-6.
- [51] Umoren, S. A., Obot, I. B., Israel, A. U., Asuquo, P. O., Solomon, M. M., Eduok, U. M. and Udoh, A. P. (2014),” Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, pp. 3612-3622.
- [52] Gopiraman, M., Sakunthala, P., Kesavan, D., Alexramani, V., Kim, I. S. and Sulochana, N. (2012),” An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors”, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 9, pp. 15-26.
- [53] Fouda, A. S., Mohamed, A. K. and Mostafa, H. A. (1998),” Inhibition of corrosion of copper in nitric acid solution by some arylmethylene cyanothioacetamide derivatives”, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, Vol. 95(1), pp. 45-55.
- [54] Abed, Y., Arrar, Z., Hammouti, B., Aouniti, A., Kertit, S. and Mansri, A. (1999),” An electrochemical study of the action of a poly (vinylpyridine) derivative as inhibitor for corrosion of iron in 1M H₂SO₄”, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, Vol. 96, pp. 1347-1355.
- [55] Solomon, M. M. and Umoren, S. A. (2015), “ Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface”, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 3, pp. 1812-1826.
- [56] Faustin, M., Maciuk, A., Salvin, P., Roos, C. and Lebrini, M. (2015),” Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies”, Corrosion Science, Vol. 92, pp. 287-300.

[57] Annadurai, G., Ling, L.Y. and Lee, J.F., (2007),” Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis”. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 36–42.

[58] Hamed, E. (2010),” Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂ SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy ”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 121, pp. 70-76.

[59] Ibrahim, T., Alayan, H. and Al Mowaqet, Y. (2012),”The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, pp.456-462.

[60] Singh, A. K., Mohapatra, S. and Pani, B. (2016),” Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 33, pp.288-297.

[61] Ostovari, A., Hoseinie, S. M., Peikari, M., Shadizadeh, S. R. and Hashemi, S. J. (2009),” Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents Lawsone, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid ”, *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 1935-1949.

[62] Amin, M. A., Khaled, K. F., Mohsen, Q. and Arida, H. A. (2010),” A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids”, *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 1684-1695.

[63] Mourya, P., Banerjee, S. and Singh, M. M. (2014), “ Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor”, *Corrosion Science*, Vol. 85, pp. 352-363.

[64] El Hamdani, N., Fdil, R., Tourabi, M., Jama, C. and Bentiss, F. (2015),”Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies”, *Applied Surface Science*, Vol. 357, pp. 1294-1305.

[65] Ashassi-Sorkhabi, H., Seifzadeh, D. and Hosseini, M. G. (2008), “ EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-

dimethylamin on mild steel corrosion in 1M HCl solution”, Corrosion Science, Vol. 50, pp.3363-3370.

[66] Shuduan.Deng and Xianghong.Li, (2012),” Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl.leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution”, Corrosion Science, Vol. 64, pp. 253-262.

[67]Velayutham. Rajeswari, Devarayan. Kesavan, Mayakrishnan. Gopraman, Periasamy. Viswanathamurthi, Kaliyaperumal. Poonkuzhali and Thayumanavan. Palvannan,(2014), ” Corrosion inhibition of Eleusine aegyptiaca and Croton rottleri leaf extracts on cast iron surface in 1M HCl medium”, Applied Surface Science, Vol. 314, pp.537-545.

[68] Soltani, N. Tavakkoli, N. Kashani, M. Khayat Mosavizadeh, A. Oguzie, E.E. and Jalali,M.R. (2014), ”Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1,0M HCl”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.20, pp. 3217-3227.

[69] K. Krishnaveni and J. Ravichandran, (2014),” Influenc of aqueous extract of leaves of Morinda tinctoria on copper corrosion in HCl medium”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.735, p 24-31.

[70] Xianghong. Li, Shuduan. Deng, Xiaoguang. Xie and Hui. Fu, ,(2014), “Inhibition effect of bamboo leaves extract on steel and zinc in citric acid solution” ,Corrosion Science,Vol.87,pp. 15-26.

[71] Hui. Cang, Zhenghao. Fei, Jinling. Shao.Wenyan.Shi and Qi. Xu .(2013),” Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aloes Extract in HCl Solution Medium”, International Journal of Electrochemical Science,Vol.8, pp.720-734.

[72] Mi, H., Xiao, G. and Chen, X. (2015),” Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of three antipyrine compounds”, Computational and Theoretical Chemistry, Vol.1072, pp.7-14.

[73] K. K. Anupama, K. Ramya, K. M. Shainy, and Abraham. Joseph,(2015), “Adsorption and electrochemical studies of Pimenta dioica leaf extracts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid”, Materials Chemistry and Physics, Vol.167, pp. 28-41.

- [74] Leila. Afia, Rachid. Salghi, Abdelkader. Zarrouk, Hassan. Zarrok, El Houcine. Bazzi, Belkheir. Hammouti and Mohamed . Zougagh. (2013),”Comparative Study of Corrosion Inhibition on Mild Steel in HCl Medium by Three green Compounds : Argania spinosa Press Cake, Kernels and hulls extracts”, Trans Indian Inst Met, Vol 66, pp. 43-49.
- [75] Carew, J., Al-Sumait, H., Abdullah, A. and Al-Hashem, A. (1996),” Evaluation of corrosion inhibitors for carbon steel, Monel 400 and stainless steel 321 in a monoethanolamine environment under stagnant and hydrodynamic conditions”, Industrial corrosion and Corrosion Control Technology, Kuwait Institute for Scientific Research.
- [76] Singh, V. B., Singh, R. N and Gupta, A. (2001),” Dissolution and inhibition of Monel (400) alloy in aqueous formic and acetic acid solutions’’, Indian Journal of Chemical Technology, Vol.8, pp.75-82.
- [77] Anaee, R. A. M. (2015), “Corrosion Inhibition of Monel in 0.2 N HCl Solution by Tris (hydroxymethyl) aminomethane”, International Journal of Scientific and Engineering Research, Vol.6, pp.683-686.
- [78] Hassan, H. M., Attia, A., Zordok, W. A. and Eldesoky, A. M. (2014),”Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Density Functional Theory Studies of Sulfa Guanidine Azomethine as Efficient Corrosion Inhibitors for Nickel Surface in Hydrochloric Acid Solution’’, International Journal of Scientific and Engineering Research, Vol.5, pp.369-379.
- [79] Fouda, A. S., Tawfik, H., Abdallah, N. M. and Ahmd, A. M. (2013),” Corrosion inhibition of nickel in HCl solution by some indole derivatives’’, Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 8, pp. 3390-3405.
- [80] Fouda, A. S., Mostafa, H. A., Ghazy, S. E. and Farah, S. A. E. (2007),” Use of hydrazone derivates as inhibitors for the corrosion of nickel in hydrochloric acid solution’’, Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 2, pp.182-194.
- [81] Guo, R., Liu, T. Wei, and X. (2002),” Effects of SDS and some alcohols on the inhibition efficiency of corrosion for nickel’’, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 209, pp. 37-45.

- [82] Fouda, A. E. A. S., Farahat, M. M. and Abdallah, M. (2014), "Cephalosporin antibiotics as new corrosion inhibitors for nickel in HCl solution", *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 40, pp. 1249-1266.
- [83] Frignani, A., Monticelli, C and Trabanelli, G. (1998), "Inhibition of acid corrosion of nickel by acetylenic alcohols", *British Corrosion Journal*, Vol.33, pp.71-76.
- [84] Aksüt, A. A. and Bilgic, S. (1992), "The effect of amino acids on the corrosion of nickel in H₂SO₄", *Corrosion Science*, Vol. 33, pp. 379-387.
- [85] Khamis, E., Bellucci, F., Latanision, R. M. and El-Ashry, E. S. H. (1991), "Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenosporanylidene) succinic anhydride", *Corrosion*, Vol.47, pp. 677-686.
- [86] Gonçalves, R. S., Azambuja, D. S. and Lucho, A. M. S. (2002), "Electrochemical studies of propargyl alcohol as corrosion inhibitor for nickel, copper, and copper/nickel (55/45) alloy", *Corrosion science*, Vol. 44, pp. 467-479.
- [87] Muralidharan, V. S., Veerashanmugamani, M. and Paruthimalkalaignan, G. (1985), "Ethanalamines as corrosion inhibitors for pure nickel in sulphuric acid solutions", *Bulletin of Electrochemistry*, Vol. 1, pp. 373-375.
- [88] Abdallah, M. and El-Etre, A. Y. (2003), "Corrosion inhibition of nickel in sulfuric acid using tween surfactants", *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 21, pp. 315-326.
- [89] Hamed, E., El-Rehim, S. A., El-Shahat, M. F. and Shaltot, A. M. (2012), "Corrosion inhibition of nickel in H₂SO₄ solution by alanine", *Materials Science and Engineering: B*, Vol.177, pp.441-448.
- [90] Kumar, A. and Singh, M. M. (1993), "Inhibition of corrosion of nickel in nitric acid by some azoles", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 40, pp. 4-8.
- [91] Khaled, K. F. (2010), "Electrochemical behavior of nickel in nitric acid and its corrosion inhibition using some thiosemicarbazone derivatives", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 5375-5383.

- [92] Kumar, A., Patnaik, S. K. and Singh, M. M. (1998),” Corrosion inhibition of nickel in 4% nitric acid by substituted thione compounds”, *Materials chemistry and physics*, Vol.56, pp. 243-248.
- [93] Fouda, A. S., El-Shafie, A. A. and Gadow, H. S. (2002),” The use of Chalcones as Corrosion Inhibitors for Nickel Corrosion in Nitric Acid Solution”, *PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA*, Vol. 20, pp.13-24.
- [94] Abdallah, M., Zaafarany, I. A., El Wanees, S. A. and Assi, R. (2014),” Corrosion Behavior of Nickel Electrode in NaOH Solution and its Inhibition by Some Natural Oils”, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 9, pp. 1071-1086.
- [95] Abdallah, M., Karanee, A. S. and Fattah, A. A. (2009),” Corrosion behavior of nickel and its alloys in HCl and its inhibition by natural rosemary oil”, *Zaštita materijala*, Vol. 50, pp.205-212.
- [96] Abdallah, M., Al Karanee, S. O. and Abdel Fatah, A. A. (2010),” Inhibition of acidic and pitting corrosion of nickel using natural black cumin oil”, *Chemical Engineering Communications*, Vol.197, pp.1446-1454.
- [97] Abdallah, M., Al Karanee, S. O. and Abdel Fattah, A. A. (2009),” Inhibition of the corrosion of nickel and its alloys by natural clove oil”, *Chemical Engineering Communications*, Vol.196, pp. 1406-1416.
- [98] Abd-El-Nabey, B. A., Abdel-Gaber, A. M., Said Ali, M. E., Khamis, E. and El-Housseiny, S. (2012),” Cannabis plant extract as inhibitor for the corrosion of nickel in 0.5M H₂SO₄”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 11811-11826.
- [99] El-Etre, A. Y., Abdallah, M. and El-Tantawy, Z. E. (2005),” Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract”, *Corrosion Science*, Vol. 47, pp. 385-395.

Chapitre II

Techniques d'étude et conditions
expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Description du matériau, de l'électrolyte, des échantillons préparés et du montage effectué sont à leur tour présentés.

II.2. Méthodes d'évaluation de la corrosion

II.2.1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation

Les courbes de polarisation donnent la variation de l'intensité de courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence. Les courbes intensité-potentiel peuvent être tracées de deux façons principales : dans la méthode potentiocinétique, on fait varier le potentiel appliqué au métal à étudier à l'aide d'un potentiostat et, pour chaque valeur du potentiel on enregistre l'intensité du courant qui circule entre le métal et une contre-électrode de platine. Dans la méthode intensiocinétique, on fait varier l'intensité de courant qui circule entre les deux électrodes et on enregistre la variation du potentiel pris par le métal.

la courbe de polarisation représente la somme des courants cathodique et anodique à l'interface métal/solution. Le seul tracé des courbes de polarisation ne permet pas d'accéder aux courbes anodique et cathodique individuelles, mais donne accès au potentiel de corrosion pour lequel le courant global est nul et les courants anodique et cathodique sont égaux (en valeur absolue) au courant de corrosion.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques de corrosion, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.1).

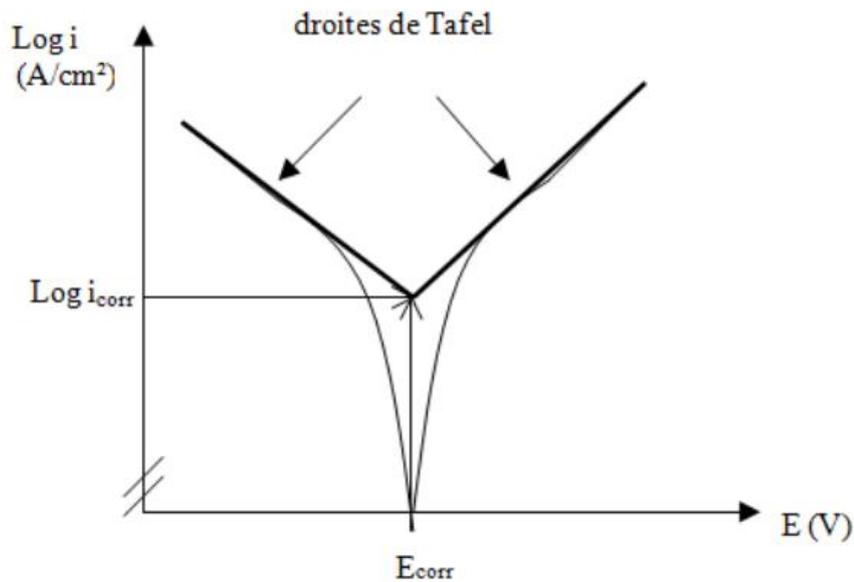


Figure II.1. Courbe schématique de polarisation en échelle logarithmique (représentation de Tafel).

En échelle semi-logarithmique, la courbe de polarisation ($i=f(E)$) fait apparaître des portions linéaires, dites « branches de Tafel », correspondant au processus de transfert de charges.

En général les droites de Tafel sont représentées sous la forme suivante :

$$\Delta E = a_a + b_a \ln(i) \text{ pour la branche anodique.}$$

$$\Delta E = a_c + b_c \ln(i) \text{ pour la branche cathodique.}$$

Où a_a et a_c sont des constantes, b_a et b_c sont les pentes de Tafel. L'extrapolation au potentiel de Corrosion des droites obtenues en coordonnées logarithmiques donne la densité de courant de corrosion.

L'examen des courbes intensité-potential permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un réactif donné, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation et aussi sa tendance à la corrosion intergranulaire ou par piqûres. Cependant il importe de signaler que la forme et les caractéristiques des courbes sont très sensibles à un certain nombre de facteurs tels que

l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation de réactif, la présence des traces d'impuretés dans la solution. Il en résulte qu'il est souvent difficile d'effectuer des expériences dans des conditions correspondant exactement à la réalité.

II.2.1.1. Avantages et inconvénients

Les courbes de polarisation présentent l'intérêt d'être rapides et nettement plus sensibles que les méthodes non électrochimiques et assurent une évaluation instantanée de la vitesse de corrosion. Toutefois, elles sont insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.2.2. Méthode non stationnaire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (impédancemétrie) est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II.2.2.1. Principe

La méthode consiste à superposer à la tension continue d'une électrode une tension alternative ΔV de faible amplitude. On obtient une réponse en courant ΔI , de même fréquence et généralement déphasés par rapport à ΔV .

L'expression totale de la tension sinusoïdale et le courant obtenue est donnée par les équations suivantes :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (19)$$

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (20)$$

E_0 et I_0 sont respectivement les amplitudes de la tension et de l'intensité du courant, φ est le déphasage de l'intensité par rapport à la tension, ($\omega=2\pi f$) est sa pulsation en rad/s, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

L'impédance complexe se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t - \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (21)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Elle peut être écrite sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (22)$$

$$\text{Le module vaut : } |Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (23)$$

$$\text{et la phase : } \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}}\right) \quad (24)$$

II.2.2.2. Représentation des données

Deux façons de représenter les variations de Z en fonction de la fréquence f (ou de la pulsation) sont couramment utilisées :

- soit dans le plan complexe de Nyquist, en plaçant les valeurs Z_{Re} en abscisse et $-Z_{\text{Im}}$ en ordonnée. Cette représentation est très utile pour l'identification des différents processus électrochimiques présents à l'interface métal/solution.
- soit dans le plan de Bode. Dans ce cas, le logarithme du module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de phase sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence.

$$\log Z_0 = f_1(\log f) \quad (25)$$

$$\varphi = f_2(\log f) \quad (26)$$

Les deux représentations précédentes sont complémentaires; chacune d'entre elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme, mais masque les résultats aux hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquences .

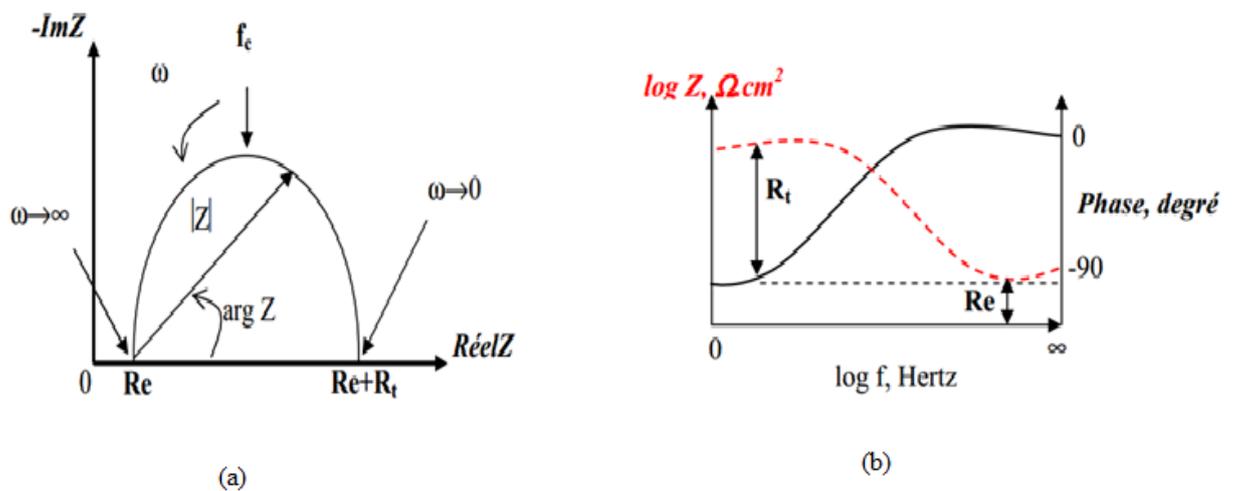


Figure II.2. Diagramme d'impédance dans le plan (a) de Nyquist, (b) de Bode.

II.2.2.3. Exploitation des résultats

II.2.2.3.1. Utilisation des schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de circuit électrique équivalent doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du circuit électrique équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental.

II.2.2.3.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charges en plusieurs étapes et/ou des réactions couplées [100].

II.2.2.3.2.1. Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (Figure II.3). La résistance de transfert de charges R_{tc} est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation (27) :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{tc} f} \quad (27)$$

Où f : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle [101].

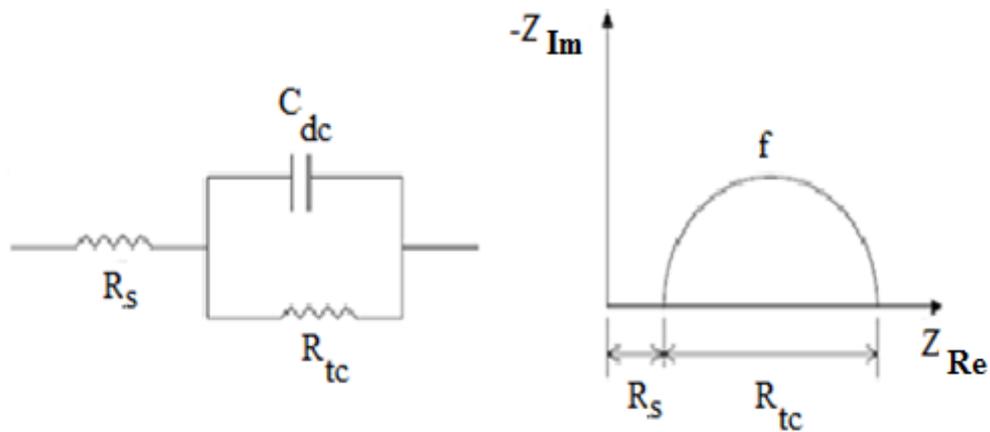


Figure II.3. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et b) diagramme d'impédance correspondant.

II.2.2.3.2.2. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f C^{-1/2} \quad (28)$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Figure II.4) [102].

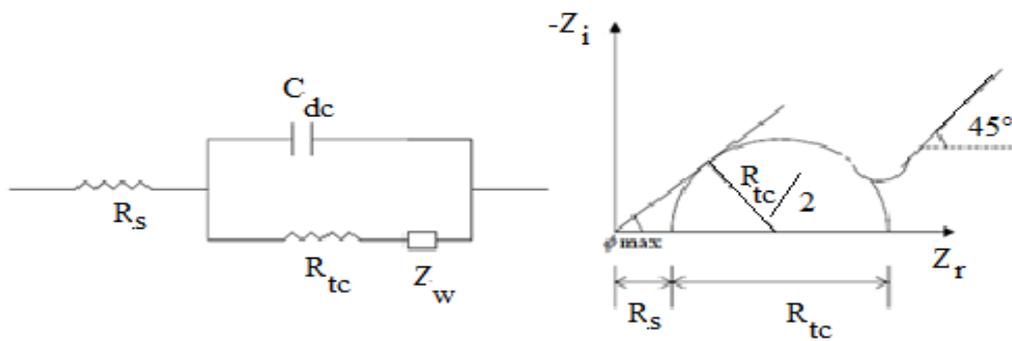


Figure II.4. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

II.2.2.3.2.3. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure II.5). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [103].

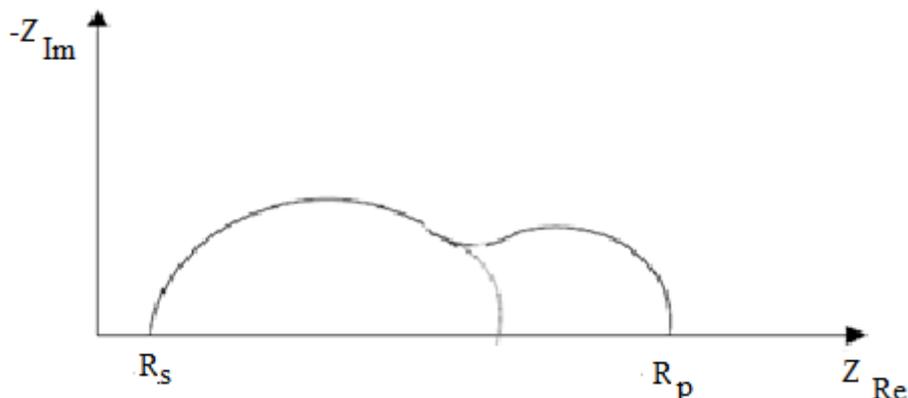


Figure II.5. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

II.2.2.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure II.6).

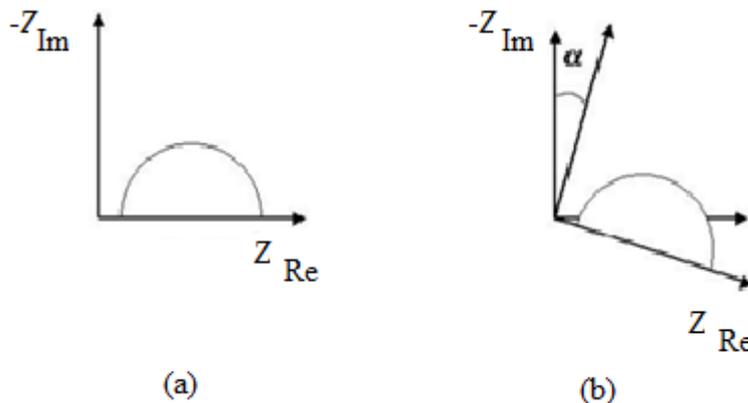


Figure II.6. Déphasage α observé au niveau du repère du spectre (a) Cas idéal, (b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Dans la majorité des travaux, ce déphasage est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode: celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure II.6. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de la surface par l'intermédiaire du coefficient α . Un tel élément est décrit par:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (29)$$

α est un exposant qui dépend de la fréquence. Pour les valeurs de $\alpha = 1, 0, -1$, CPE est réduit aux éléments classiques des circuits électriques: respectivement capacité (C), résistance (R) et inductance (L). La valeur $\alpha = 0,5$ correspond à l'impédance de Warburg (W) [104-107].

II.2.2.4. Avantages et inconvénients

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement. Elle nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les analyses de l'impédance électrochimique sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux. L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [108].

II.3. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption [109,110].

II.3.1. Principe de spectrophotomètre UV- visible

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise (Figure II.7). La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit

en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur [111].

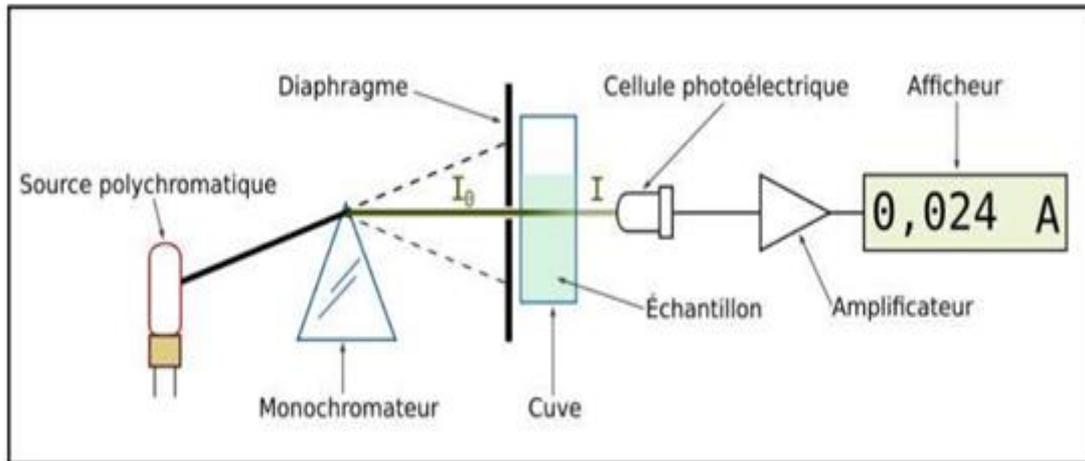


Figure II.7. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible.

II.3.2. Loi de Beer Lambert

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. À cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon LC \quad (30)$$

Où ϵ : Coefficient d'extinction molaire, L : Longueur de la cuve. C : Concentration du substrat. I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

II.4. Conditions expérimentales

II.4.1. Matériau

Le matériau testé dans cette étude est le Monel 400, sa composition est mentionné dans le tableau suivant II.1.

Tableau II.1. La composition chimique du Monel 400.

Elements	Ni	Cu	C	Mn	Si	S	Fe
% en masse	63%	28-34%	0.3%	2%	0.5%	0.024%	2,5%

Les échantillons métalliques sont découpés en petits morceaux de dimension (10 mm.10mm. 4mm). Par la suite, ils sont enrobés dans une résine inerte chimiquement de façon à présenter précisément 1cm² de surface. La préparation de la surface de l'électrode de travail comporte une abrasion mécanique successive à l'aide de papiers émeri de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et d'un dégraissage avec l'acétone puis un rinçage à l'eau distillée avant l'immersion dans la solution corrosive.

II.4.2. Préparation des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commercial de HCl à 37% (Merck) avec l'eau distillée.

II.4.3. Préparation des inhibiteurs verts

Le matériel végétal utilisé est constitué des feuilles vertes de cinq plantes à savoir : *Olea europaea*, *Aloe vera*, *Mespilum japonica*, *Ricinus communis L*, et *Vitis vinifera*. Ces feuilles sont récoltées de la région de SKIKDA (située au Nord-Est de l'Algérie). La récolte a été faite en mai 2014 en grande quantité pour pouvoir étudier un échantillon unique non soumis aux variations de saisons. Les feuilles de l'Aleo vera ont été utilisées à l'état frais pour préparer l'extrait, alors que les autres feuilles sont mises à sécher à l'air ambiant durant plusieurs jours avant d'être broyées.



Aleo Vera leaves

(feuilles d' Aleo Vera)



Olea europaea leaves

(feuilles d'olivier)



Ricinus communis L leaves

(feuilles de Ricin)



Mespilum japonica leaves

(feuilles de Néflier du Japon)



Vitis Vinifera

(feuilles de la vigne rouge)

II.4.3.1. Mode d'extraction

Pour extraire les matières organiques des feuilles d'Aleo Vera, nous avons enlevé la peau extérieure de la feuille fraîche à l'aide d'un couteau. La partie intérieure de la feuille est ensuite mixée et filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est employé comme inhibiteur de corrosion dans les essais électrochimiques.

L'extraction des matières organiques des feuilles de *Mespilum japonica*, *Ricinus communis* L, et *Vitis vinifera* a été effectuée selon le protocole décrit par [112,113] avec quelques modifications : Les feuilles séchées sont broyées, séparément, en poudre. 30g de chaque poudre sont ajoutés au 100 ml de méthanol (80%) durant 48 heures. Les solutions obtenues sont ensuite filtrées sur un papier filtre. Les filtrats obtenus sont concentrés, séparément, à l'aide d'un évaporateur rotatif.

II.4.3.2. Principe de fonctionnement d'un évaporateur rotatif

L'évaporateur rotatif est un appareil de laboratoire utilisé généralement en chimie organique pour évaporer rapidement des solvants après avoir été utilisés dans une extraction ou dans un milieu réactionnel. La solution est placée dans un ballon en rotation est chauffée au bain marie (à 63°C pour le méthanol). Une pompe crée un vide dans le ballon, ce qui permet de diminuer la température d'évaporation du solvant (méthanol). Ce dernier est alors récupéré dans un ballon de récupération.

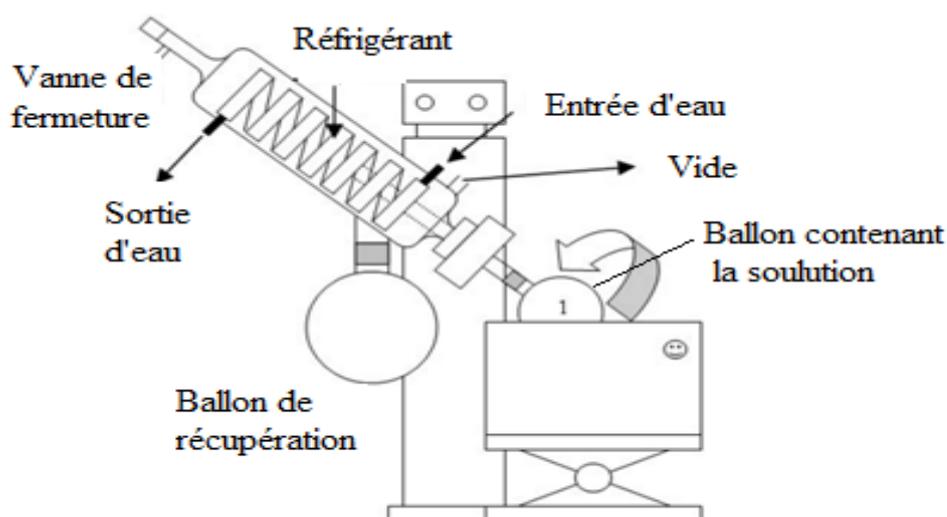


Figure II.8. évaporateur rotatif.

II.5. Montage des essais électrochimiques

Le montage utilisé pour tracer les courbes de polarisation et de l'impédance électrochimique est illustré dans la figure II.9. Il comprend principalement une cellule d'essai, un potentiostat et un système permettant de faire l'acquisition et le traitement des données.

- **Cellule électrochimique à trois électrodes**

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et a une contenance de 200 ml. La cellule est surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter :

- une électrode de référence au calomel saturée (ECS),
- une contre-électrode en platine,
- une électrode de travail, constituée du Monel 400.

- **Potentiostat**

Le potentiostat permet d'appliquer et de faire varier le potentiel entre l'électrode de travail et la référence. Toutes les mesures électrochimiques sont réalisées avec un système électrochimique comprenant un potentiostat de type PGZ 301, type VOLTALAB de marque Radiometer, piloté par un logiciel «Voltamaster 4».

Un dispositif de commande : il pilote le potentiostat et permet l'acquisition des données qui sont transcrites sous forme de valeurs ou de graphes.

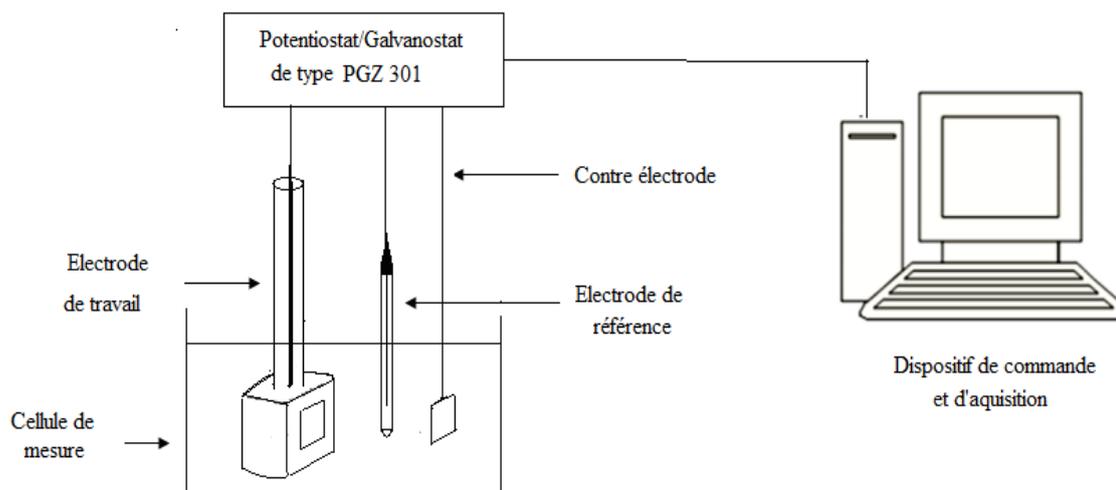


Figure II.9. Schéma du dispositif de mesures électrochimiques.

II.6. Mesures électrochimiques

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une vitesse de balayage égale à 0,6 mV/s, de -500 à 0 mV vs.ECS. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les mesures d'impédance sont effectuées dans les mêmes conditions que celles des courbes de polarisation. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 KHz et 10 mHz.

II.7. Spectroscopie UV- visible

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés dans la solution HCl 1M à 23°C à l'aide d'un spectrophotomètre Optizen 3220 UV relié à un micro ordinateur. L'étude UV-visible a été effectuée dans le domaine de longueur d'onde de 200 à 400 nm .

Référence bibliographique

[100] Grigoev , V.P., Eklil, V.V. (1971),“ Protections of Metals”, Vol. 7, Consultants Bureau, New York.

[101] Akimaya A., Nobe, K. (1970),” Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring Substituted Benzoic Acids”, J. Electrochem, Vol.117, pp. 999-1003.

[102] Vanysek, P., Hansen, D., Orazem, M. (2009), “Impedance in electrochemistry From Analytical Applications to Mechanistic Speculation”, Electrochemical Society, USA.

[103] Hladky, K., Callow, L. M. and Dawson, J. L. (2013),” Corrosion rates from impedance measurements: an introduction”, British Corrosion Journal.

[104] Prabhu, D., Rao, P. (2010),” A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of steel in 1.0 M phosphoric acid solution”. Journal of environmental chemical engineering, Vol.1, p.p. 654-686.

[105] Deyab, M. A. (2013),” Corrosion inhibition of aluminum by ethanol extracts of Rosemary leaves”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 58, p-p. 432-451.

[106] Abiola, O. K. and Tobun, Y. (2007),” water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of copper in HCl solution”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 21, pp. 1349-1352.

[107] Okafor, P. C. and Zheng, Y. (2014),” inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in HCl solutions”, Corrosion Science, Vol. 51, p.p. 350-359.

[108] Barsoukov, E. and Macdonald, J. R. (2005),” Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications”, John Wiley & Sons.

[109] Biémont, É. (2008),” Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale”, De Boeck Supérieur.

[110] Rouessac, F., Rouessac, A. and Ourisson, G. (1998),” Analyse chimique :méthodes et techniques instrumentales modernes”, Dunod.

[111] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. (2007)'' Principles of Instrumental Analysis'', Thomson Brooks/Cole.

[112] Orubite – Okorosaye, K. and Ofoka, N. C. (2004), "Corrosion Inhibition of Zinc on HCl using *Nypa fruticans* Wurmb Extract and 1.5 Diphenyl Carbazone", J Appl. Sci. Environ. Vol. 8, pp. 57- 61.

[113] Khoudali, S. Benmessaoud left, D. Essaqui, A. Zertoubi, M. Azzi, M. and Benaissa, M. (2014), "Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves *Chamaerops humilis* L. from Morocco", J. Mater. Environ. Sci, Vol. 5, pp. 887-898.

Chapitre III

Inhibition de la corrosion du Monel 400
en milieu acide par quelques inhibiteurs
verts

III.1. Introduction

Afin de veiller à la protection de l'environnement, diverses études envisagent l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion obtenus à partir d'extraits de plantes. Leurs avantages sont la protection de l'environnement et la réduction des coûts.

Dans ce travail, nous abordons l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits méthanoliques des feuilles vertes de : l'Olea europaea, l'Aloe vera, Mespilum japonica, Ricinus communis L, et Vitis vinifera sur le comportement à la corrosion du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique 1M (HCl).

III.2. Étude de l'inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

III.2.1. Étude à la température ambiante

Dans le but d'étudier, le pouvoir inhibiteur des extraits méthanoliques de l'Olea europaea, l'Aloe vera, Mespilum japonica, Ricinus communis L, et Vitis vinifera sur la corrosion du Monel 400 en milieu acide chlorhydrique 1M, nous avons utilisé deux techniques : la spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode de polarisation potentiodynamique. Pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs verts sur la surface métallique, nous avons calculé l'enthalpie libre à partir des isothermes d'adsorption. L'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des inhibiteurs testés a été également étudié.

III.2.1.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence des extraits méthanoliques de l'Olea europaea, l'Aloe Vera, Mespilum japonica, Ricinus communis L, et Vitis vinifera, à différentes concentrations, en milieu HCl (1M) à 23°C sont présentées sur la figure III.1.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

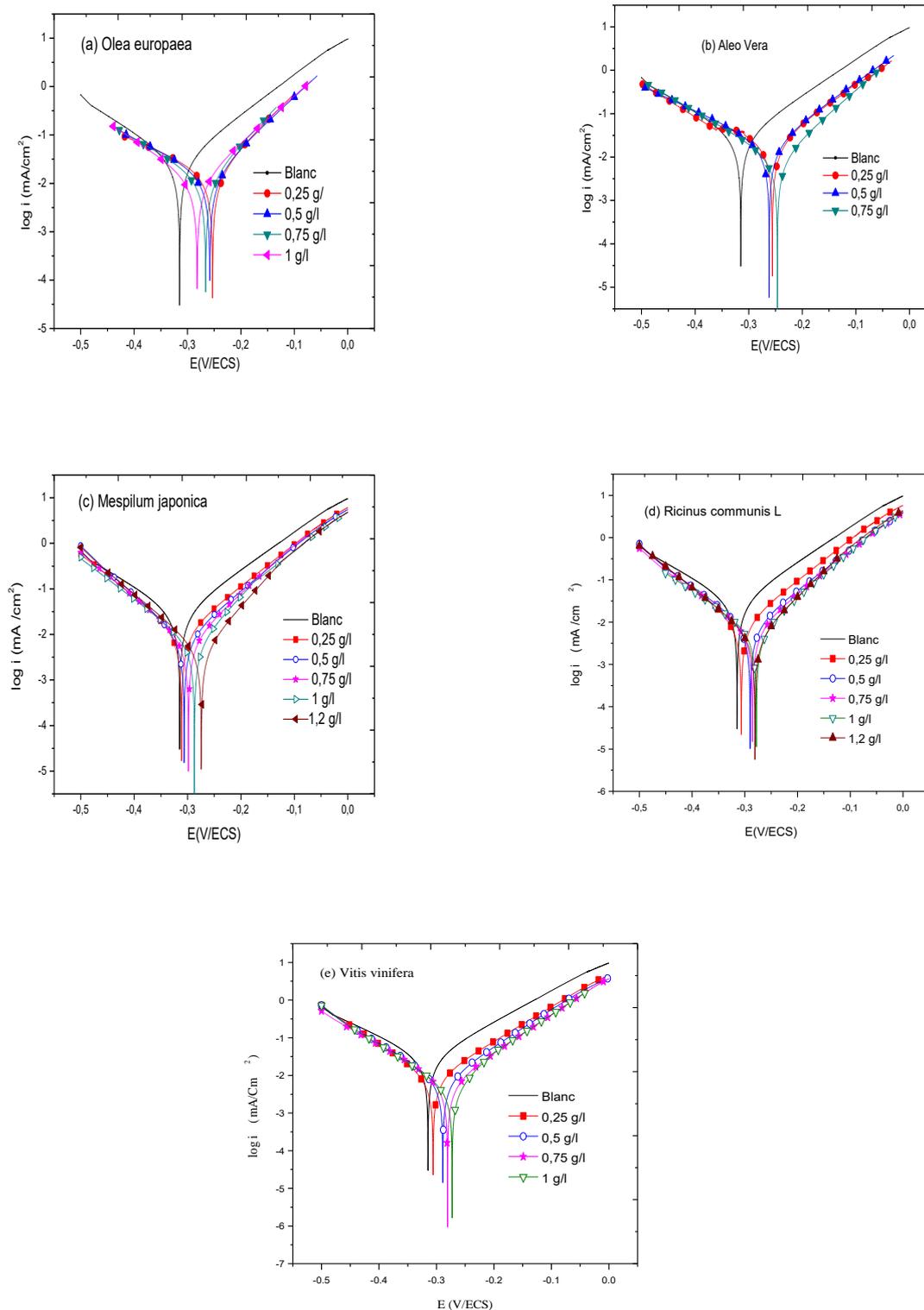


Figure III.1. Courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique 1M à différentes concentrations de l'*Olea europaea* (a), l'*Aleo Vera* (b), *Mespilum japonica* (c), *Ricinus communis L* (d), et *Vitis vinifera* (e).

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

De manière générale, nous avons remarqué que l'allure globale de la courbe de polarisation du milieu témoin est presque identique à celles obtenues en présence de différentes concentrations d'inhibiteur. Les branches anodiques et cathodiques de l'ensemble des courbes se présentent sous forme de droites de Tafel. Ces observations indiquent que les réactions cathodiques de réduction de l'hydrogène ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) et celles de dissolution du métal ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$) se déroulent suivant un mécanisme d'activation pure.

Une comparaison des courbes de polarisation présentées ci-dessus montre que l'addition des inhibiteurs verts au milieu corrosif s'accompagne d'une diminution des courants partiels anodique et cathodique. Cette diminution est plus remarquable dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique. Ce résultat montre que les inhibiteurs testés sont des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_a et b_c), l'efficacité inhibitrice $IE_{\text{pot}}\%$ pour différentes concentrations des extraits verts en milieu HCl 1M à 23°C sont rassemblées dans le tableau III.1. L'efficacité inhibitrice est définie comme suit (équation 1) :

$$EI_{\text{pot}}(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (31)$$

Où i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont les valeurs de densité de courant de corrosion du Monel 400 déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, après immersion en milieu acide respectivement, sans et avec addition des inhibiteurs à différentes concentrations.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau III.1. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice déduits des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition des inhibiteurs verts à différentes concentrations à 23°C.

C_{inh} (g/l)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)
Blanc	-314,77	29,651	120,9	145
Olea europaea				
0,25	-253,176	16,101	93,0	216,2
0,5	-258,315	14,730	97,8	186,6
0,75	-266,115	12,045	88,7	158,1
1,0	-281,968	11,208	103,5	139,3
Aleo Vera				
0,25	-250,486	15,20	134,0	227,2
0,5	-260,537	13,20	88,7	179,0
0,75	-245,632	10,508	91,0	148,4
Mespilum japonica				
0,25	-311,28	10,861	108	109
0,5	-306	8,555	103	98
0,75	-298,53	7,042	93	104
1,0	-287,25	5,895	81	112
1,2	-274,32	4,632	77	103
Ricinus communis L				
0,25	-306,8	8,851	103	105
0,5	-289,90	7,787	104	115
0,75	-285,67	6,461	99	117
1,0	-283,88	5,618	94	118
1,2	-280,84	4,358	83	101
Vitis vinifera				
0,25	-305,93	8,647	109	103
0,5	-288,95	7,647	101	113
0,75	-290,11	5,196	100	105
1,0	-272,75	4,065	71	105

D'après les résultats obtenus dans le tableau (III.1), nous pouvons conclure que :

- L'augmentation de la concentration de chacun des inhibiteurs dans l'acide chlorhydrique est accompagnée d'une diminution de la densité du courant de corrosion et

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

par suite une augmentation de l'efficacité inhibitrice correspondante. La réduction des densités de corrosion peut être expliquée par l'adsorption des molécules d'extraits méthanoliques sur la surface métallique.

➤ De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus anodiques et que la différence de potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} - E_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ est inférieure à 85 mV [114-116]. Ces observations confirment que les inhibiteurs étudiés sont des inhibiteurs mixtes avec une légère tendance anodique.

➤ L'ajout des inhibiteurs verts en milieu corrosif se traduit par une légère variation des pentes de Tafel anodiques et cathodiques. Ce résultat indique que le mécanisme d'inhibition se produit par un simple blocage des sites actifs de la surface métallique [117,118].

La variation de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs testés avec leurs concentrations, est reportée sur la figure (III.2). Cette figure montre que l'efficacité inhibitrice de chaque inhibiteur augmente avec l'accroissement de sa concentration. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules des extraits adsorbées. Il apparaît aussi de la figure (III.2), que l'extrait de *Vitis vinifera* possède le meilleur pouvoir inhibiteur.

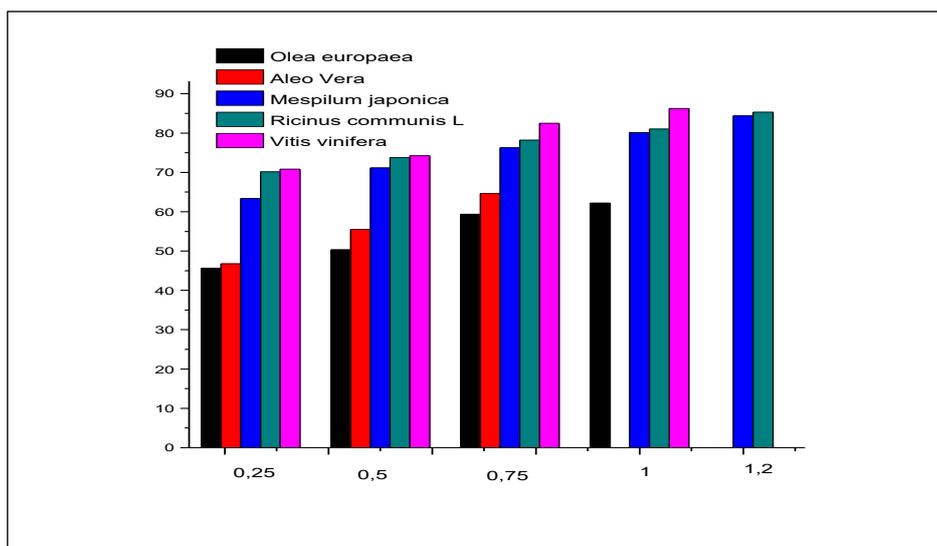


Figure III.2. Comparaison des efficacités inhibitrices des différents inhibiteurs étudiés.

III.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour compléter les résultats obtenus en courant continu, on fait recours aux mesures d'impédance électrochimique qui permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode (Figures III.3-III.7).

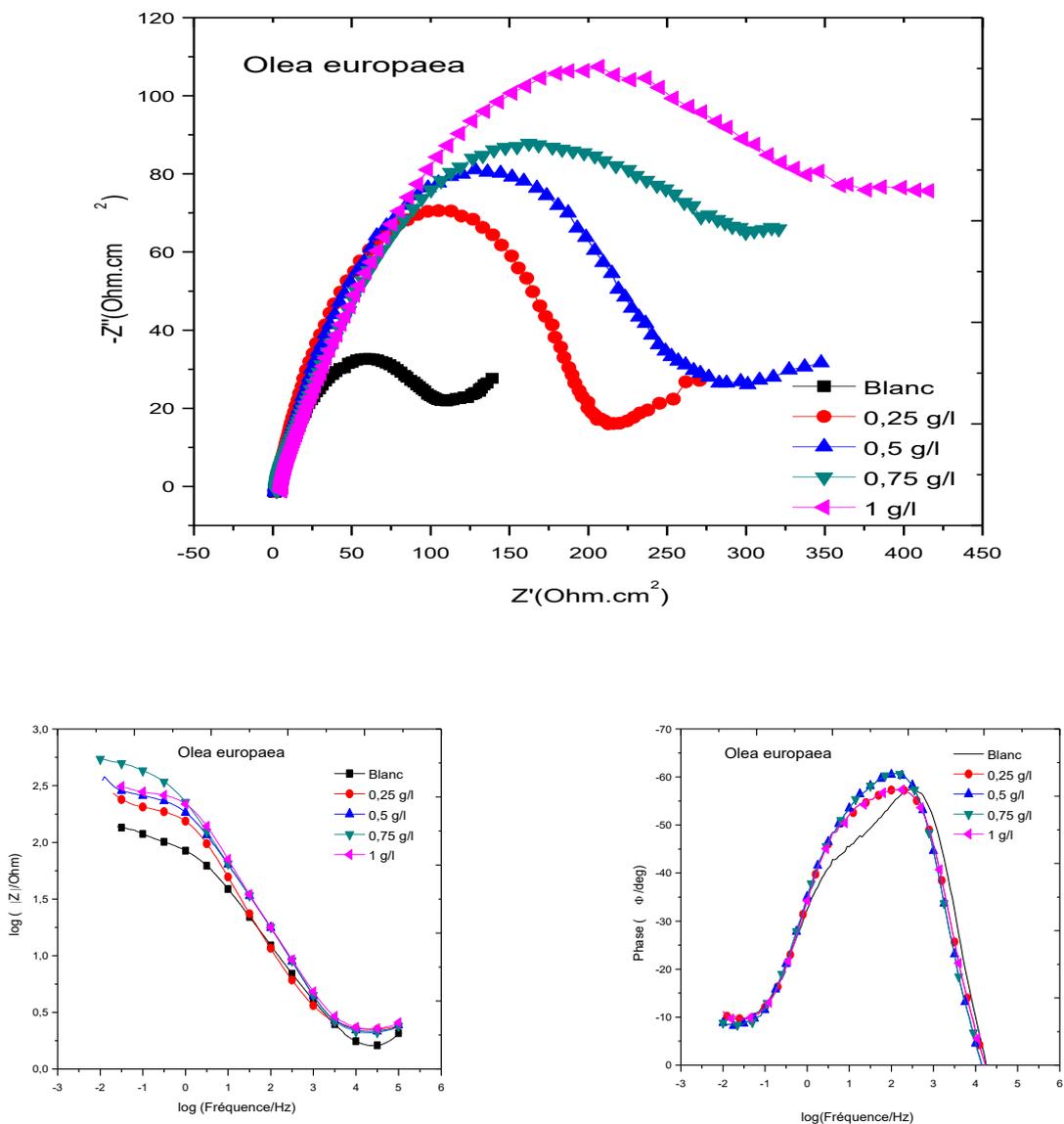


Figure III.3. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'*Olea europaea* à 23°C.

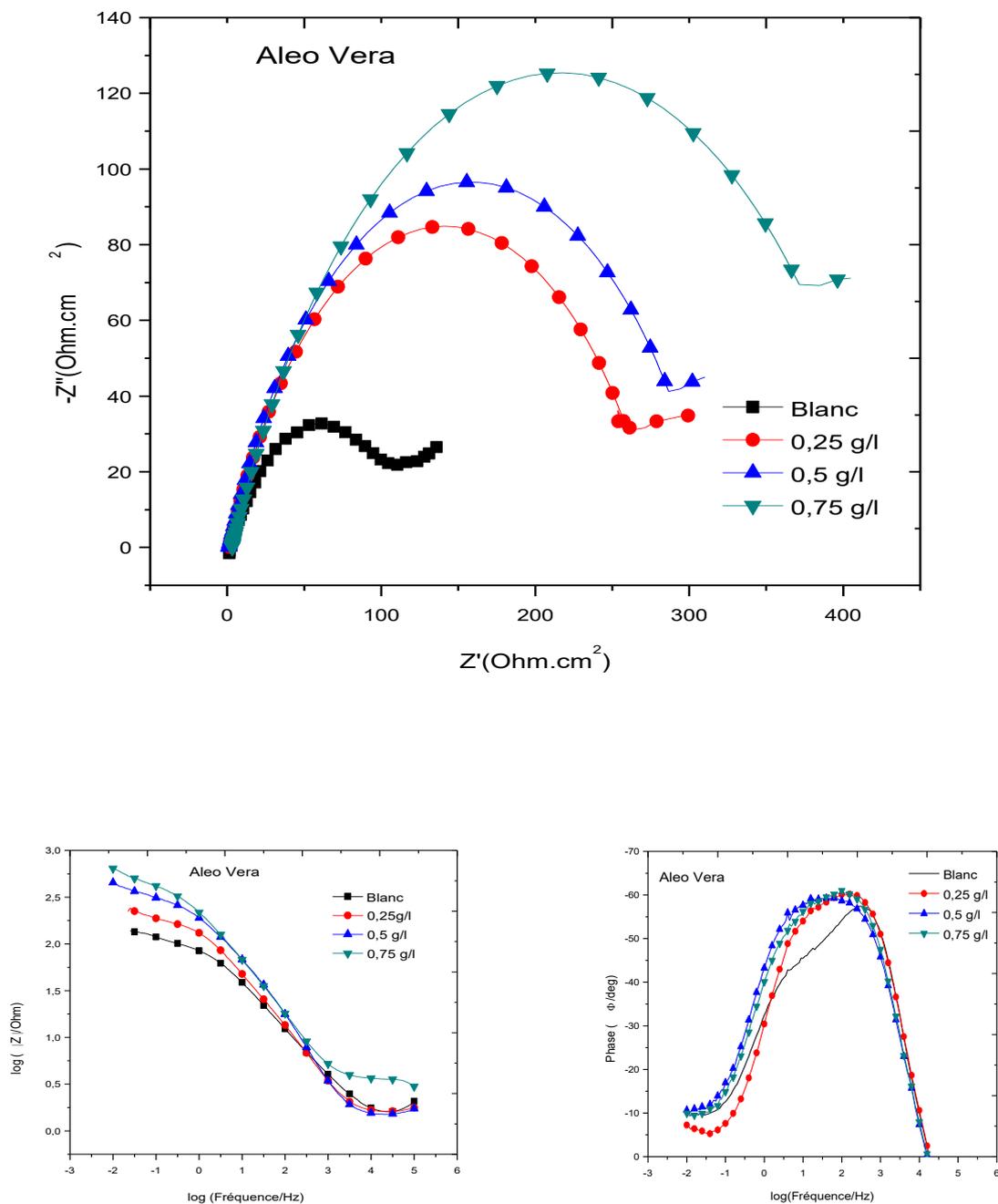


Figure III.4. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de l' Aleo Vera à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

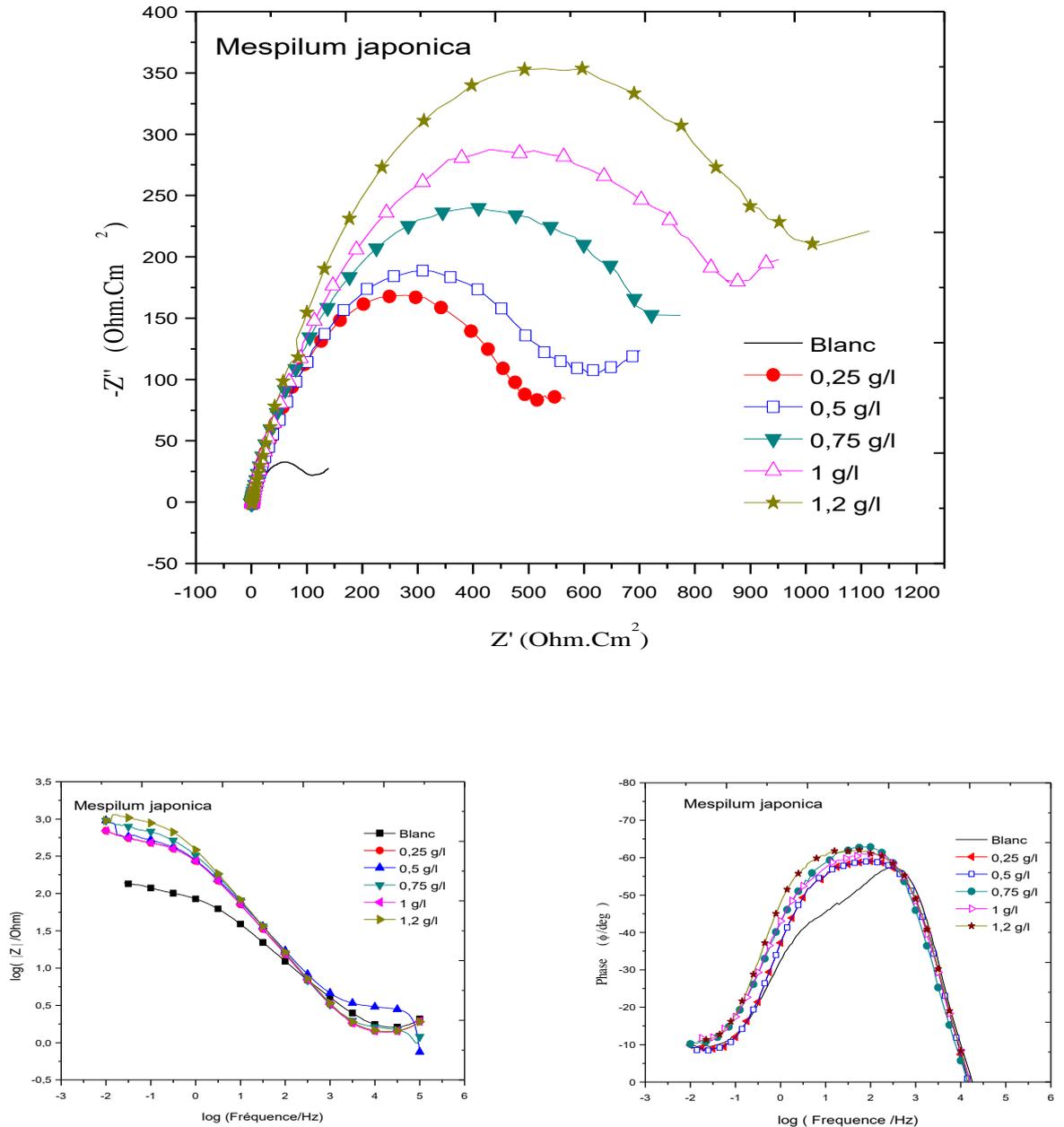


Figure III.5. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de *Mespilum japonica* à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

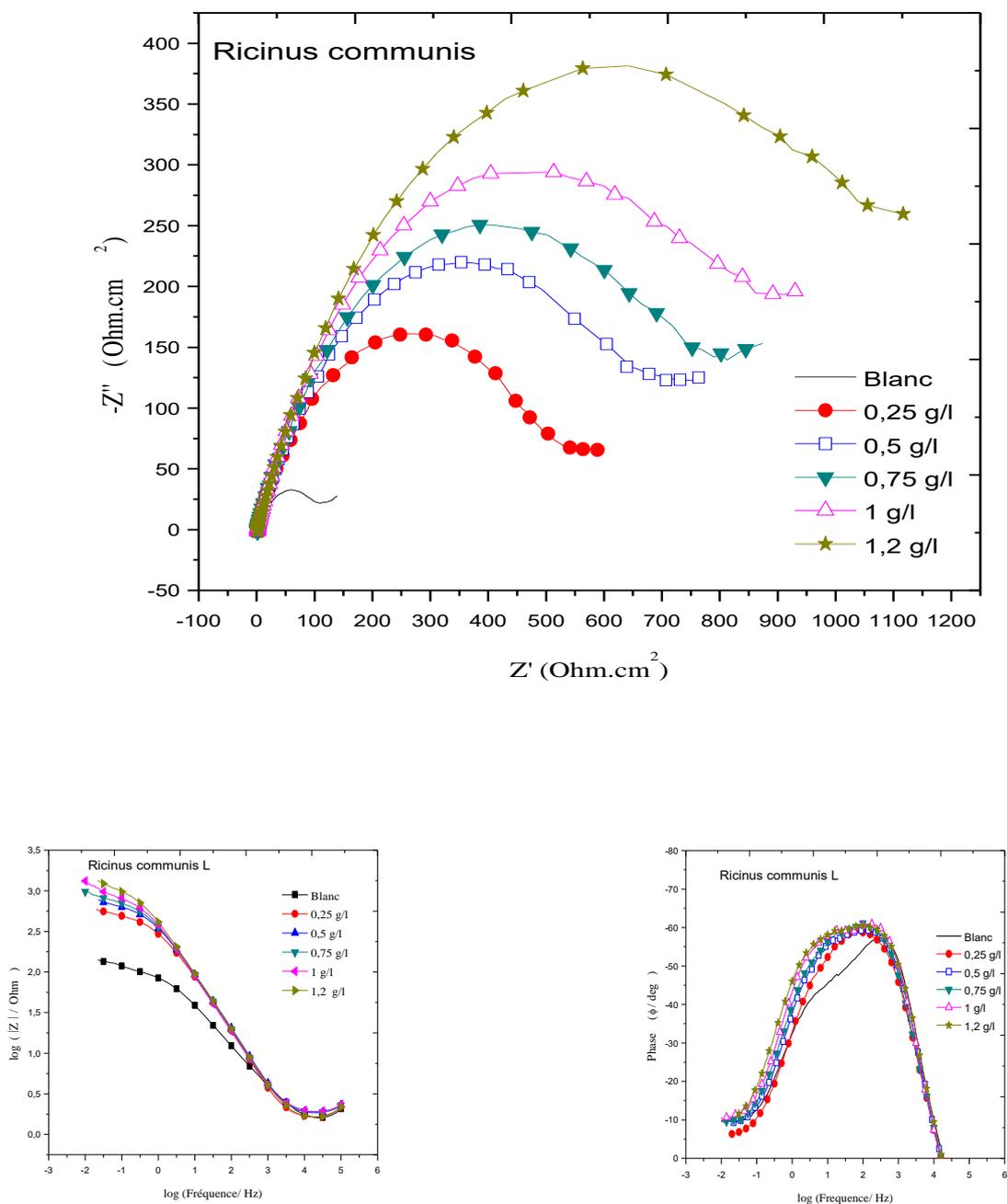


Figure III.6. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de Ricinus communis L à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

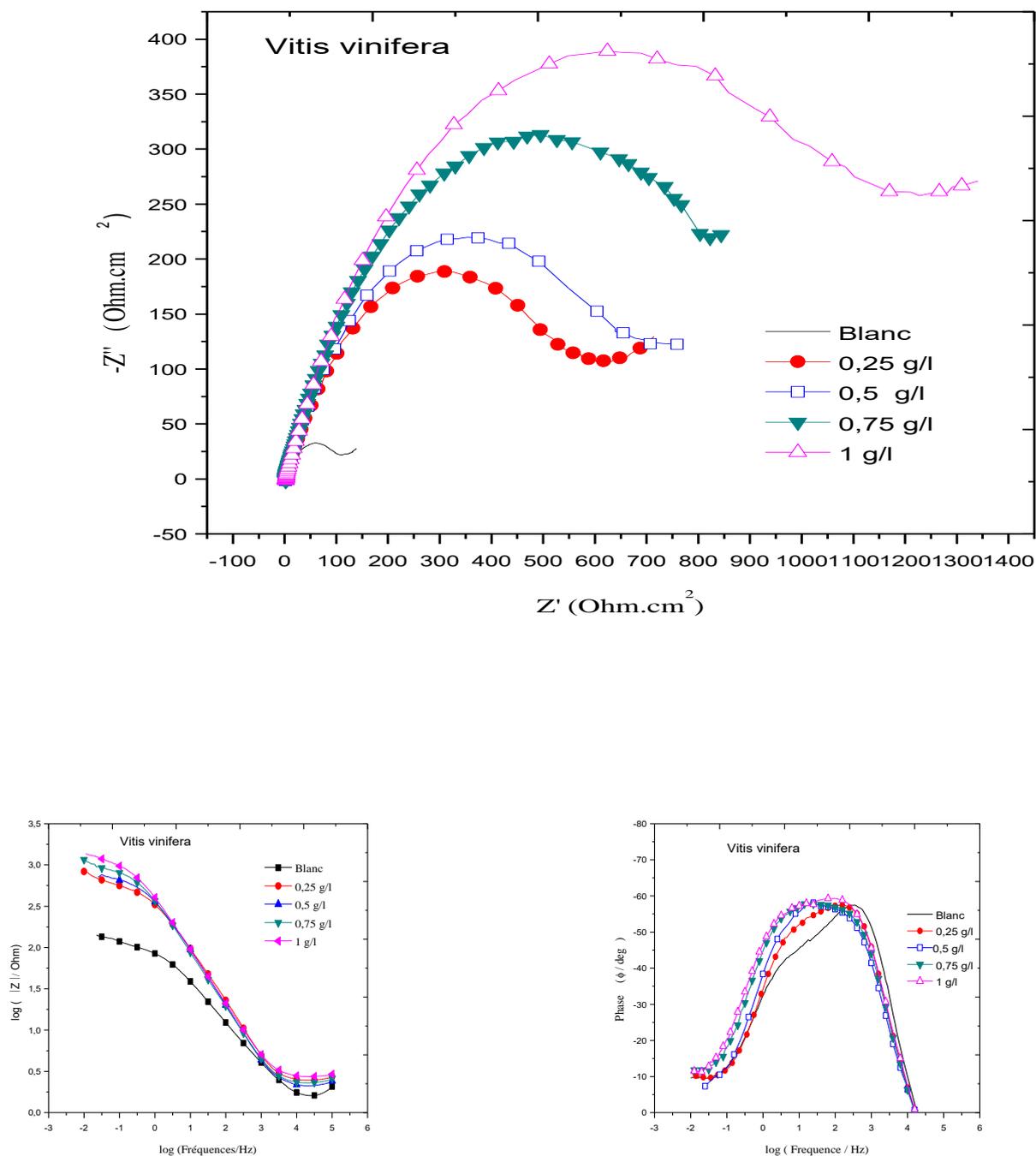


Figure III.7. Diagrammes de Nyquist et de Bode du Monel 400 dans HCl 1M à différentes concentrations de *Vitis vinifera* à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les diagrammes d'impédance obtenus en présence des cinq inhibiteurs sont constitués d'une seule boucle capacitive avec deux constantes de temps. Ces diagrammes sont comparables à celui obtenu en milieu témoin. La constante de temps à hautes fréquences est attribuée à la couche poreuse formée par les produits de corrosion et/ou les molécules des inhibiteurs et la deuxième constante de temps à basses fréquences est reliée à la double couche électrochimique.

Par ailleurs, les représentations de Nyquist obtenues ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode de travail. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches d'oxydes [119-121].

Pour décrire l'ensemble des phénomènes mis en jeu à l'interface métal/solution, nous avons utilisé le circuit électrique présenté sur la figure (III.8). Ce circuit équivalent est constitué de deux groupes de composants identiques branchés en série avec la résistance de la solution corrosive (R_s). Le premier groupe, constitué d'un élément à phase constante (CPE_{film}) et une résistance (R_{film}), caractérise le film formé à la surface métallique. Le second groupe, composé des éléments R_{dl} et CPE_{dl} , traduit les processus déroulant à l'interface métal /solution. Dans ce circuit électrique, les capacités idéales C_{film} et C_{dl} sont substituées par CPE_{film} et CPE_{dl} [122-126] pour rendre compte de l'hétérogénéité précédemment décrite (Chapitre II, p :51).

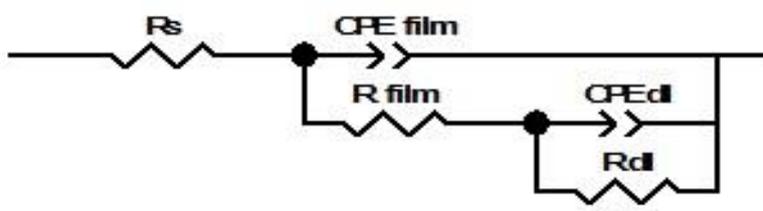


Figure.III. 8. Circuit équivalent à l'interface métal/solution.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les paramètres d'impédance sont déduits des courbes d'impédances par simulation des courbes expérimentales avec le logiciel Z View. L'efficacité inhibitrice de corrosion du Monel 400 est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation suivante :

$$EI_{EIS}(\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}}{R_{tc}^{inh}} \quad (32)$$

Où R_{tc} et R_{tc}^{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges du Monel 400 après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour la corrosion du Monel 400 en milieu HCl (1M) en absence et en présence de différentes concentrations des extraits verts sont données dans le tableau III.2.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices déduits des diagrammes d'impédance du Monel 400 dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs.

C_{inh} (g/l)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{film} (F/cm ²)	α_1	R_{film} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} (F/cm ²)	α_2	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	$IE_{SIE}(\%)$
Blanc	1,8	0,0005133	0,76	29,3	0,001832	0,57	139,4	
Olea europaea								
0,25	2,311	0,000458	0,76	34	0,000597	0,70	269,5	48,28
0,5	2,081	0,000450	0,76	43,08	0,000586	0,74	299,5	53,45
0,75	2,345	0,000446	0,76	65,08	0,000573	0,78	332	58
1	2,006	0,000378	0,76	80,9	0,00056	0,77	376	62,9
Aleo Vera								
0,25	2,62	0,000468	0,80	33,77	0,000792	0,66	273,5	49,03
0,5	1,68	0,000443	0,79	55,55	0,000735	0,68	317,4	56,08
0,75	1,92	0,0002708	0,79	90,55	0,000691	0,69	397	64,88
Mespilum japonica								
0,25	1,26	0,000393	0,78	117	0,000517	0,58	420,1	66,57
0,5	2,89	0,000368	0,78	96,8	0,000509	0,61	514,5	72,90
0,75	1,53	0,000320	0,81	137,5	0,000489	0,62	654,6	78,70
1,0	1,66	0,000275	0,82	144,5	0,000474	0,65	801	82,25
1,2	1,57	0,000299	0,83	150,6	0,000371	0,70	897,5	84,46
Ricinus communis L								
0,25	1,27	0,000320	0,78	128,5	0,000534	0,58	438	68,17
0,5	1,65	0,000311	0,78	138	0,000436	0,60	622,5	77,60
0,75	1,74	0,000300	0,79	143,6	0,000442	0,60	721,8	80,68
1	2,03	0,000292	0,81	152	0,000431	0,65	832,9	83,26
1,2	1,79	0,000242	0,83	156,7	0,000377	0,72	976,4	85,72
Vitis vinifera								
0,25	1,79	0,000320	0,75	125,5	0,000402	0,60	524,2	73,40
0,5	2,11	0,000301	0,78	135	0,000367	0,62	631,9	77,93
0,75	2,33	0,000299	0,79	148	0,000355	0,73	775,5	82,20
1	2,74	0,000289	0,79	160	0,000321	0,71	1010	86,19

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Par analyse des résultats (Tableau III.2), nous pouvons faire les remarques suivantes :

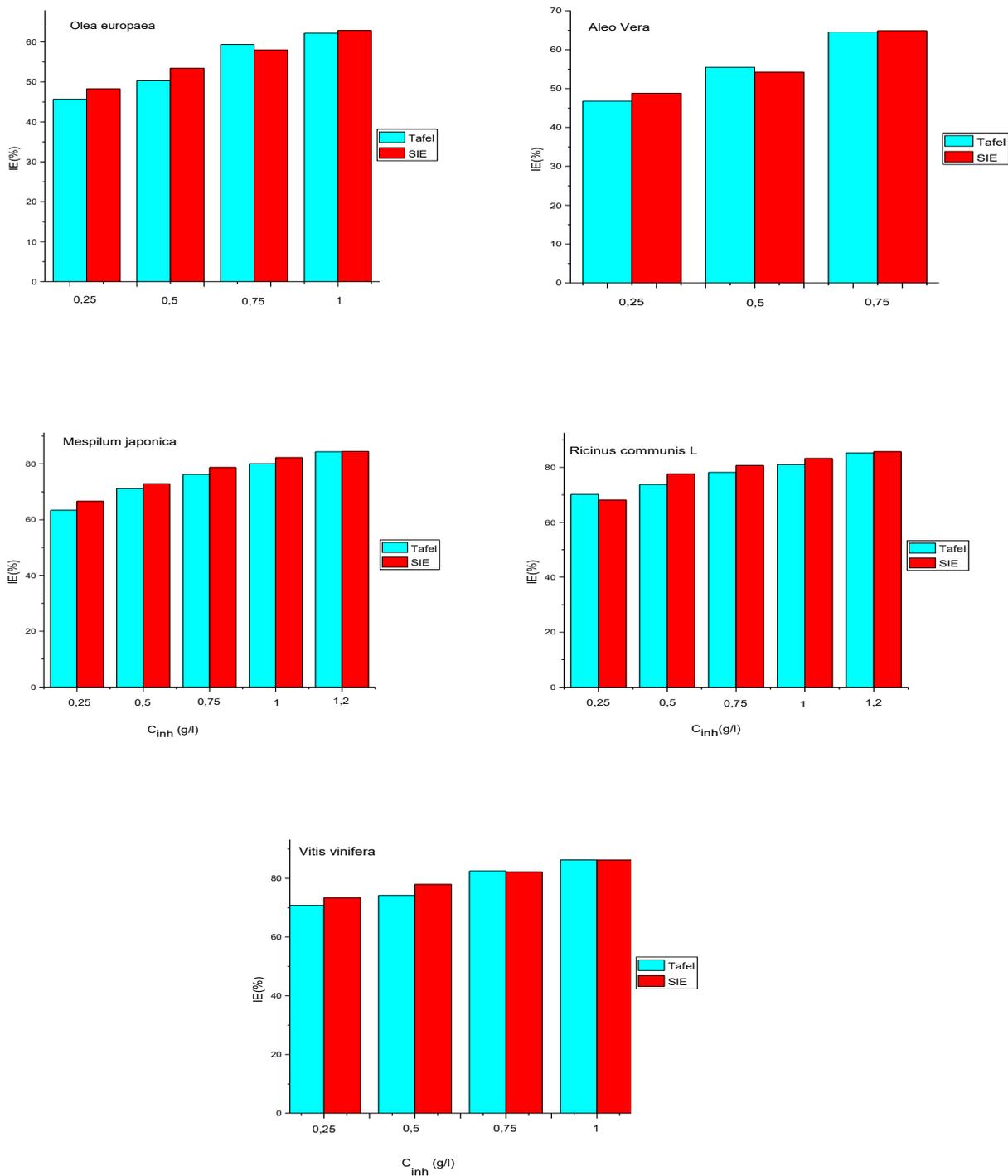
En absence d'inhibiteur, la faible valeur de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , obtenue pour le Monel 400 dans la solution de HCl (1M) témoigne d'une corrosion importante de cet alliage dès les premières minutes d'immersion. La valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant le maintien au potentiel de corrosion [123].

En présence des inhibiteurs, les valeurs des R_{tc} et R_{film} deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de chaque inhibiteur, alors que les valeurs de CPE_{film} et CPE_{dl} diminuent. La diminution des valeurs de CPE peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique locale ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggérant que les molécules des extraits étudiés fonctionnent par adsorption à l'interface métal /solution [127-130]. Les valeurs des coefficients α_1 et α_2 sont nettement inférieures à 1 et rendent compte de la forme aplatie des diagrammes d'impédance. L'augmentation des valeurs de α_1 et α_2 avec la concentration de chaque inhibiteur reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface de l'alliage qui est le résultat de l'adsorption de molécules des extraits sur la surface de l'électrode de travail.

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de chaque inhibiteur. Elle atteint une valeur maximale de 86,19 % pour 1g/l de *Vitis vinifera* , 84,46% pour 1,2 g/l de *Mespilum japonica* , 85,72% pour 1,2 g/l de *Ricinus communis L*, 64,88% pour 0,75g/l de l'Aleo Vera , et 62,9 % pour 1g/l de l'*Olea europaea*, respectivement. Ce résultat indique que le *Vitis vinifera* est légèrement plus efficace que les autres inhibiteurs. Ces résultats confirment, une fois encore, que les extraits naturels étudiés sont capables de servir d'inhibiteurs de corrosion.

Enfin, à l'issue des résultats obtenus par impédancemétrie et par courbe de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par les deux méthodes sont en bon accord (figure III.9). On obtient bien, à partir des données d'impédance, le même classement du pouvoir inhibiteur des extraits verts que celui déduit des courbes de polarisation (*Olea europaea* < Aleo Vera < *Mespilum japonica* < *Ricinus communis L* < *Vitis vinifera*).

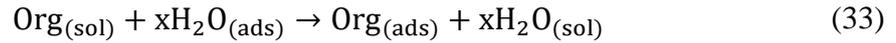
Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts



FigureII.9. Comparaison des efficacités inhibitrices obtenues par la méthode potentiodynamique et SIE.

III.2.1.3. Isothermes d'adsorption

Les mesures expérimentales réalisées montrent que l'inhibition du Monel 400 est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est déterminée en tant que processus substitutif entre les molécules organiques dans la solution $(Org)_{sol}$ et les molécules d'eau adsorbées $(H_2O)_{ads}$ sur la surface du Monel 400.



où $(H_2O)_{sol}$ sont les molécules d'eau dans la solution acide, $(Org)_{ads}$ sont les molécules organiques adsorbées sur la surface métallique, et x est le rapport du nombre des molécules d'eau remplacées par une seule molécule organique [131-133].

Pour mieux comprendre comment les molécules réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption. Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, et Flory-Huggins ont été testées pour chacun des trois inhibiteurs afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon les isothermes citées ci-dessus, le taux de recouvrement (θ) de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par les relations suivantes :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{C_{inh}} + C_{inh} \quad \text{Langmuir}$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \quad \text{Temkin}$$

$$\theta = K_{ads}C_{inh}^n \quad \text{où } 0 < n < 1 \quad \text{Freundlich}$$

$$K_{ads}C_{inh} = \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] \exp(-2a\theta) \quad \text{Frumkin}$$

$$\log \frac{\theta}{C_{inh}} = \log yK_{ads} + y \log(1 - \theta) \quad \text{Flory-Huggins}$$

Où a est la constante d'interaction entre particules adsorbées.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Pour tracer une isotherme d'adsorption, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement déterminé, le taux de recouvrement θ pour différentes concentrations des cinq extraits en milieu acide est déterminé par les courbes d'impédance en utilisant l'équation (34). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau (III.3).

$$\theta = \frac{IE_{SIE}(\%)}{100} \quad (34)$$

Tableau III.3. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption

Inhibiteurs	Type d'isotherme d'adsorption	R²	Type d'isotherme d'adsorption	R²
Olea europaea	Langmuir	0,991	Frumkin	0,899
	Temkin	0,949	Flory-Huggins	0,699
	Freundlich	0,974		
Aleo Vera	Langmuir	0,9902	Frumkin	0,6592
	Temkin	0,930	Flory-Huggins	0,963
	Freundlich	0,956		
Mespilum japonica	Langmuir	0,9967	Frumkin	0,8676
	Temkin	0,9897	Flory-Huggins	0,939
	Freundlich	0,985		
Ricinus communis L	Langmuir	0,9957	Frumkin	0,9428
	Temkin	0,9871	Flory-Huggins	0,988
	Freundlich	0,980		
Vitis Vinifera	Langmuir	0,995	Frumkin	0,7701
	Temkin	0,9682	Flory-Huggins	0,938
	Freundlich	0,943		

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les figures (III.10-III.14) représentent l'ensemble des isothermes calculées pour les cinq extraits verts dans le milieu acide 1M HCl. L'analyse de ces représentations montre que l'adsorption des molécules de ces inhibiteurs sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmiur puisque la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. De ce résultat, on peut conclure que les molécules de chaque inhibiteur s'adsorbent sur la surface du Monel 400, en formant une couche monomoléculaire sans interactions intermoléculaires [134,135].

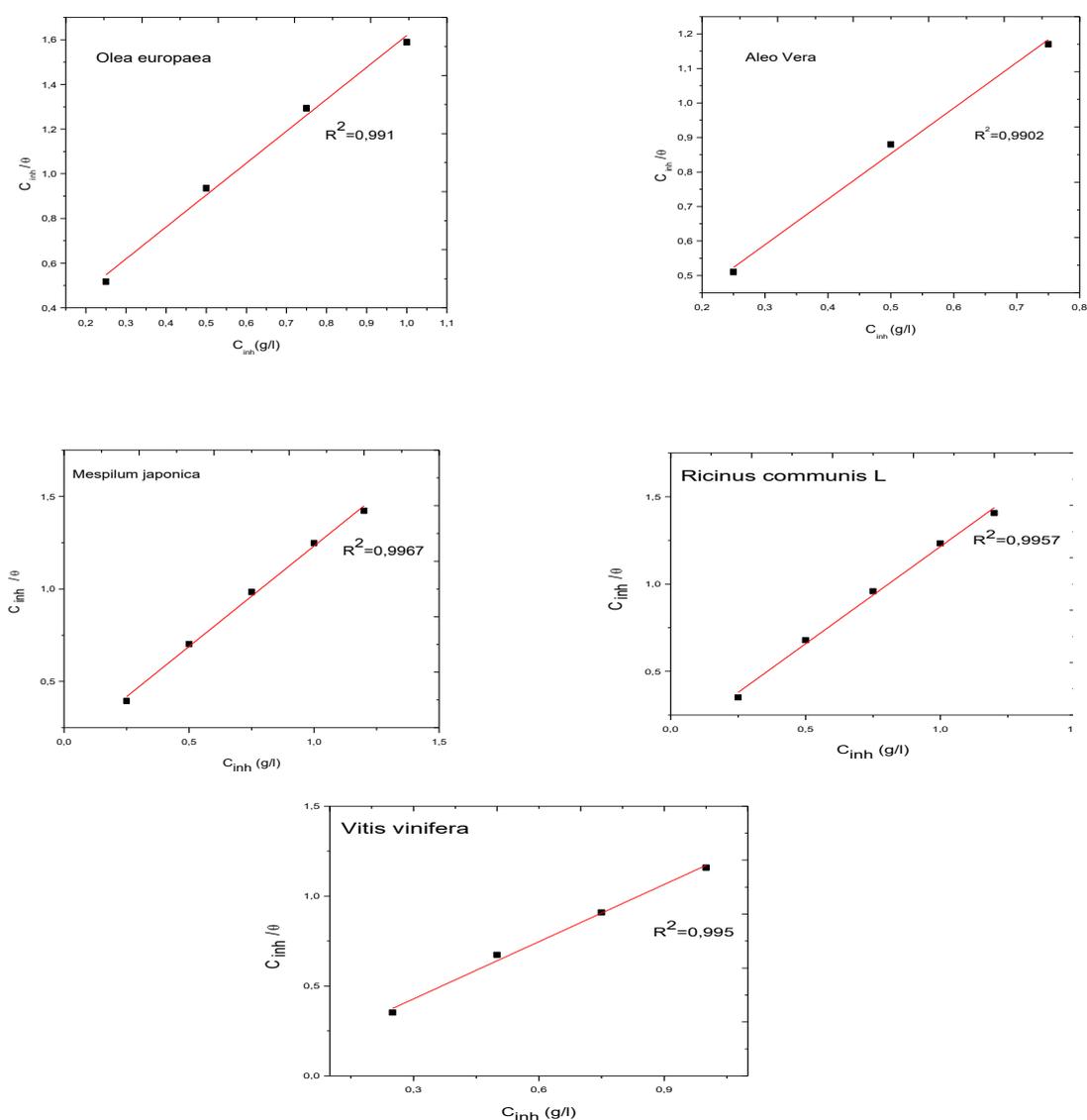


Figure III.10. Isotherme d'adsorption de Langmiur du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

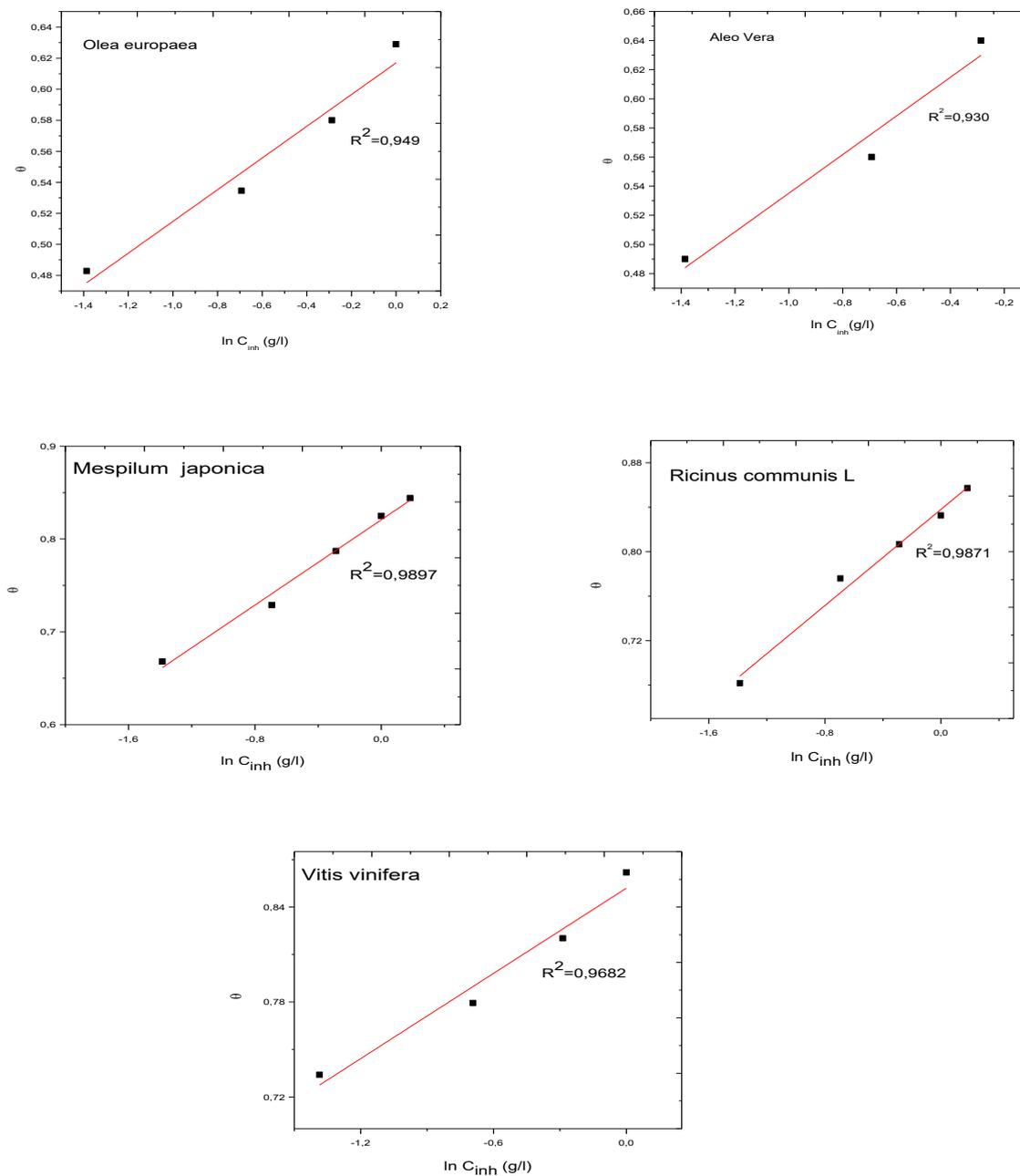


Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Temkin du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

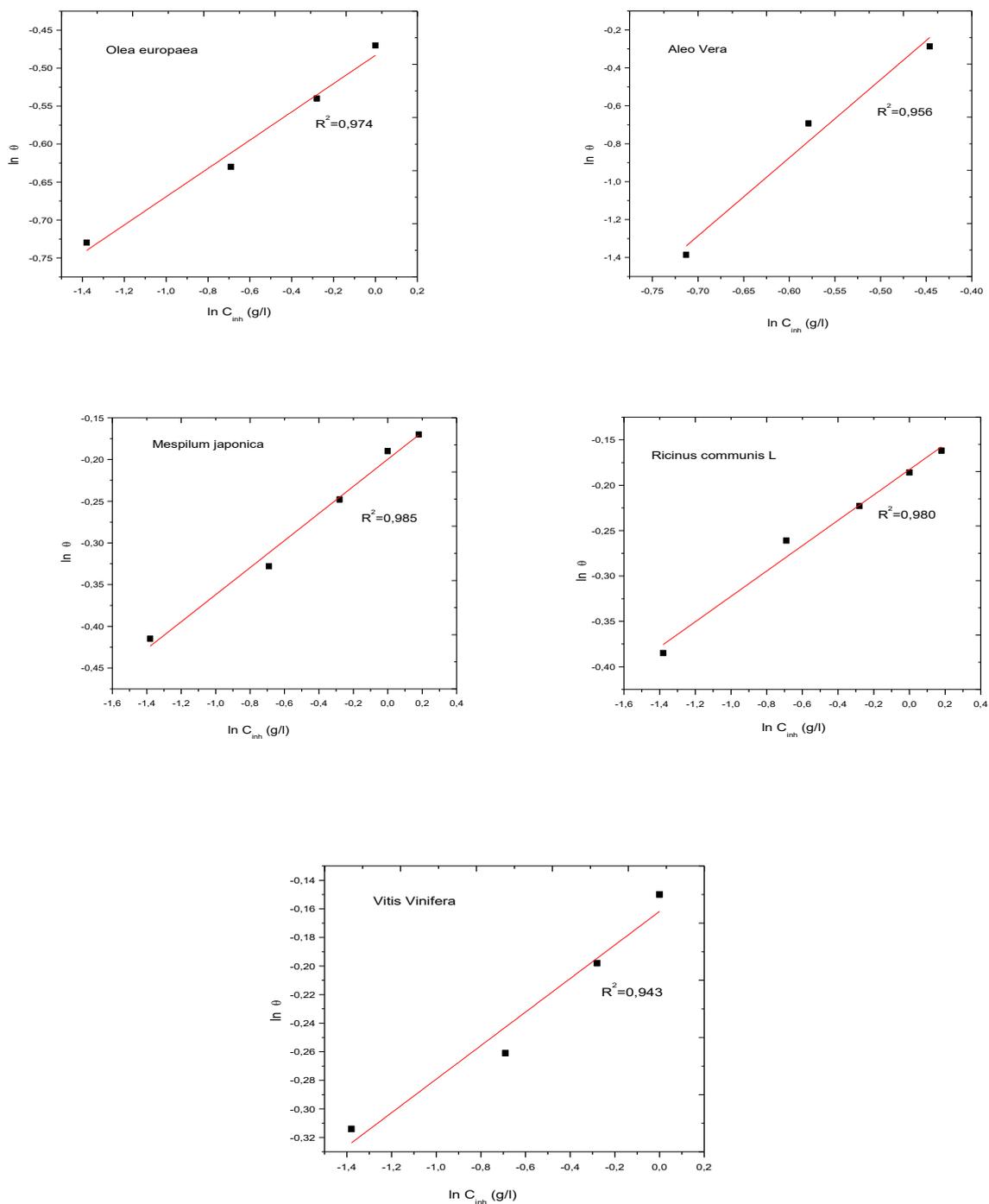


Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Freundlich du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

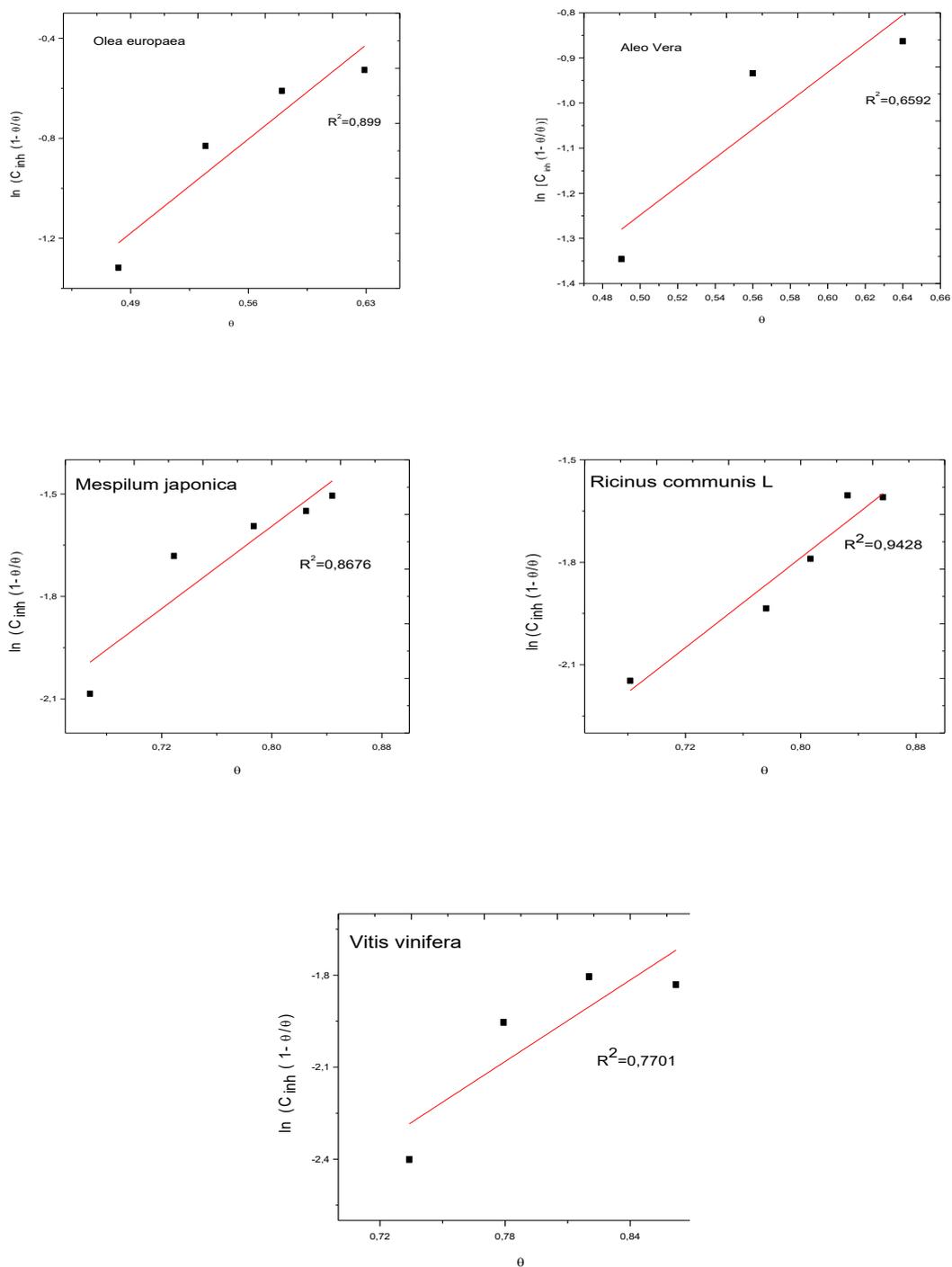


Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Frumkin du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

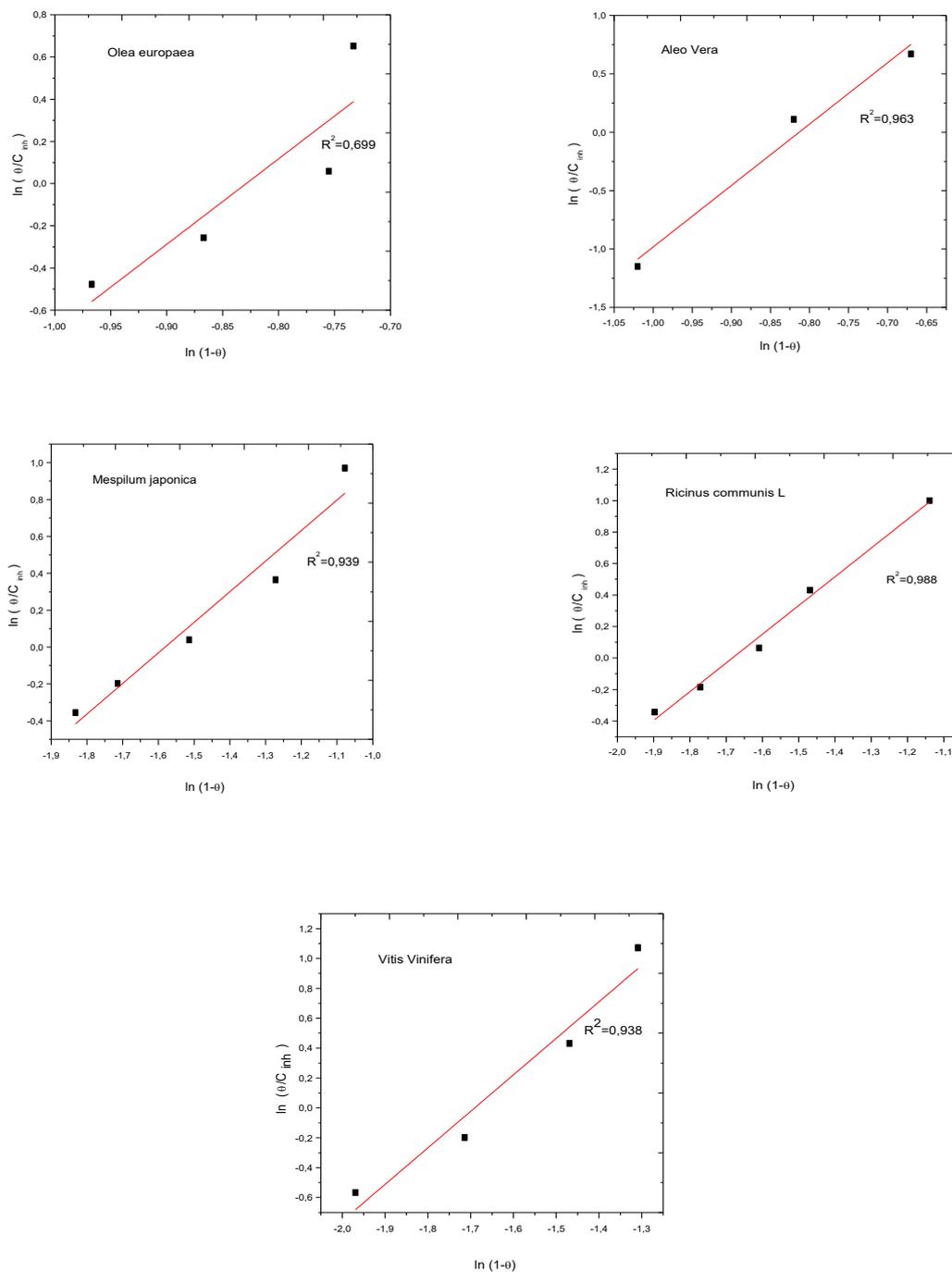


Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Flory-Huggins du Monel 400 en présence des inhibiteurs à 23°C.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les grandeurs thermodynamiques obtenues à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir sont regroupées dans le tableau (III.4). Les valeurs des constantes d'adsorption sont calculés à partir de la valeur de l'intersection de la courbe $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ avec l'axe des ordonnées. Les valeurs de ΔG_{ads} sont calculées à l'aide de l'équation suivante (35) :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (35)$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole. l⁻¹) [136-138] .

Tableau III.4. Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour les inhibiteurs verts à partir de l'isotherme de Langmuir.

Inhibiteurs	K (g/l) ⁻¹	ΔG_{ads} (Kj/mol)
Olea europaea	1,16	-10,26
Aleo Vera	5,18	-13,92
Mespilum japonica	8,33	-15.09
Ricinus communis L	10,20	-15.59
Vitis vinifera	12,5	-16.09

La constante d'équilibre d'adsorption du Vitis vinifera est nettement supérieure à celles des autres inhibiteurs. Ceci suggère que les molécules de l'extrait méthanolique de Vitis vinifera sont les plus fortement adsorbées à la surface métallique, assurant ainsi une meilleure protection contre la corrosion.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Plusieurs chercheurs pensent que les valeurs de ΔG_{ads} proches de -20 kJ /mol ou moins négatives, sont liées aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (physisorption), alors que celles voisines de -40 kJ/mole ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (chemisorption) [139-141]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des cinq inhibiteurs sont moins négatives que -20 kJ / mol. Ces valeurs indiquent que les molécules testées s'adsorbent à la surface métallique par des interactions physiques.

III.2.2. Effet de la température

III.2.2.1. Étude potentiodynamique

Pour déterminer l'influence de la température sur la performance de nos composés étudiés, nous avons réalisé une étude à différentes températures (23°C - 55°C), à l'aide des mesures potentiodynamiques . Les figures (III.15- III.19) représentent les courbes de polarisation de l'électrode de travail dans l'acide chlorhydrique (1M) en absence et en présence des extraits méthanoliques à différentes concentrations. Les valeurs des paramètres de corrosion ainsi que celles des efficacités inhibitrices ($IE_{pot}\%$) et le taux de recouvrement (θ) des inhibiteurs associés à ces mesures sont rassemblées dans les tableaux (III.5-III.9).

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

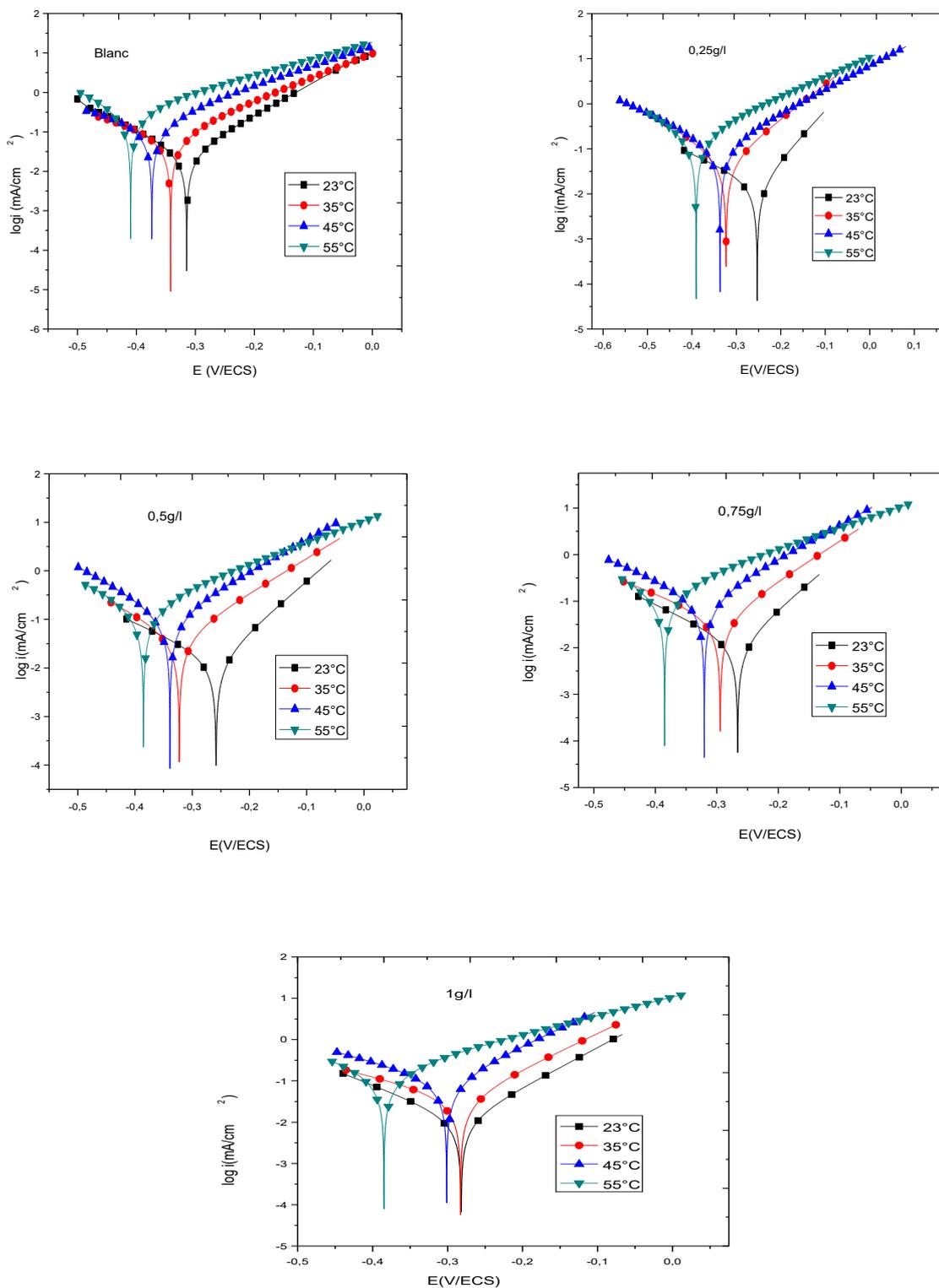


Figure III.15. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de l'*Olea europaea*.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

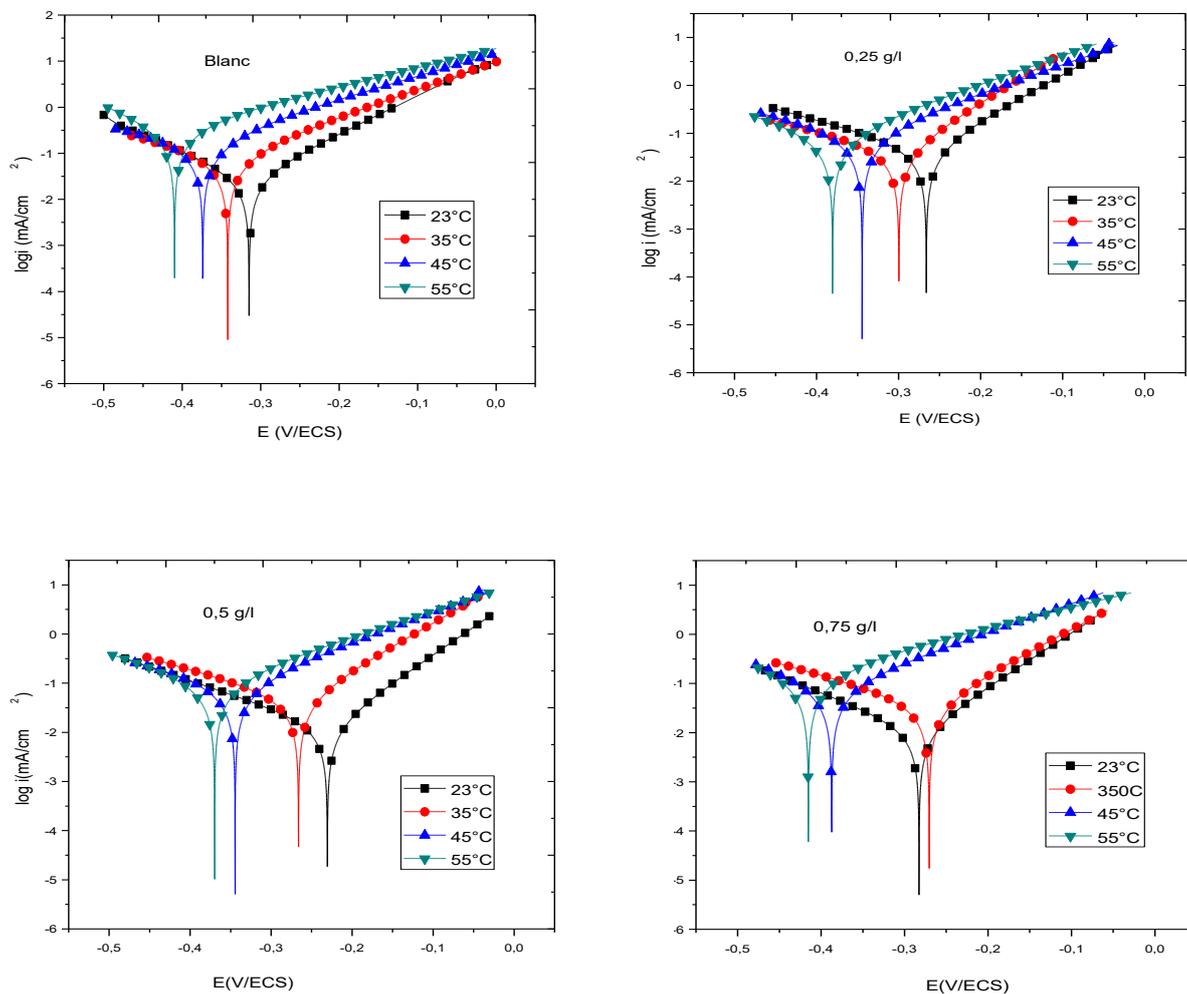


Figure III.16. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de l'Aleo Vera.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

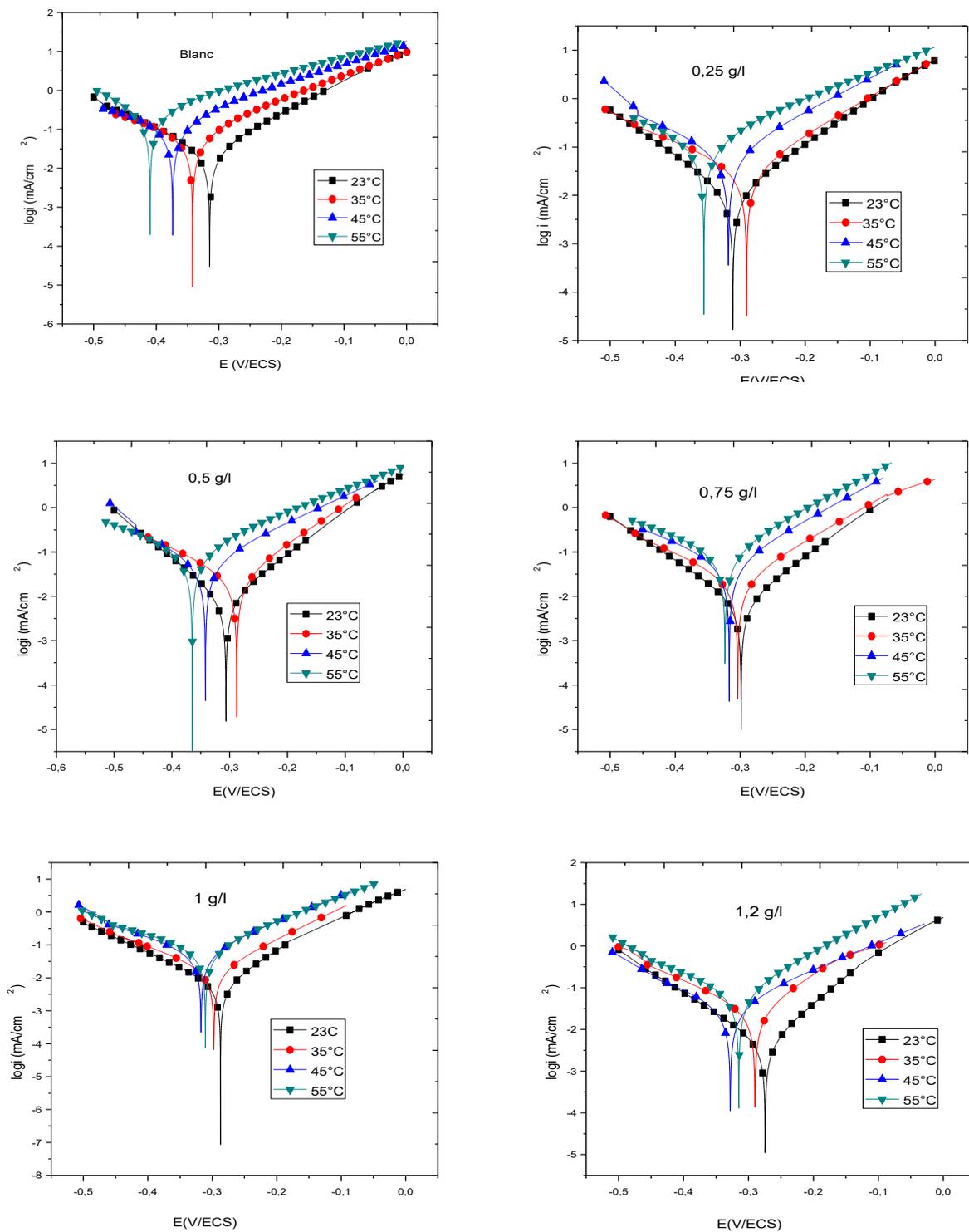


Figure III.17. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de *Mespilum japonica*.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

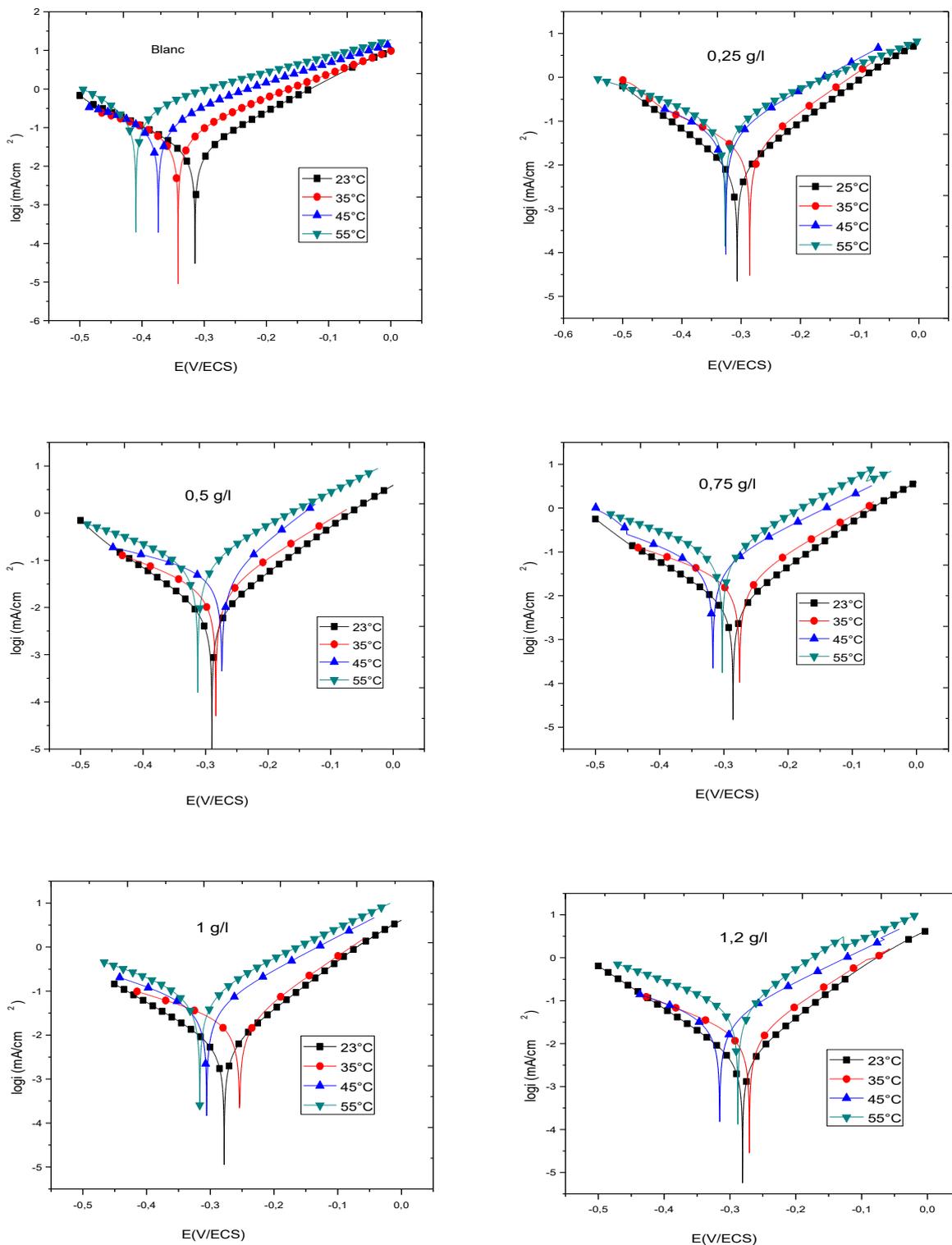


Figure III.18. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de Ricinus communis L.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

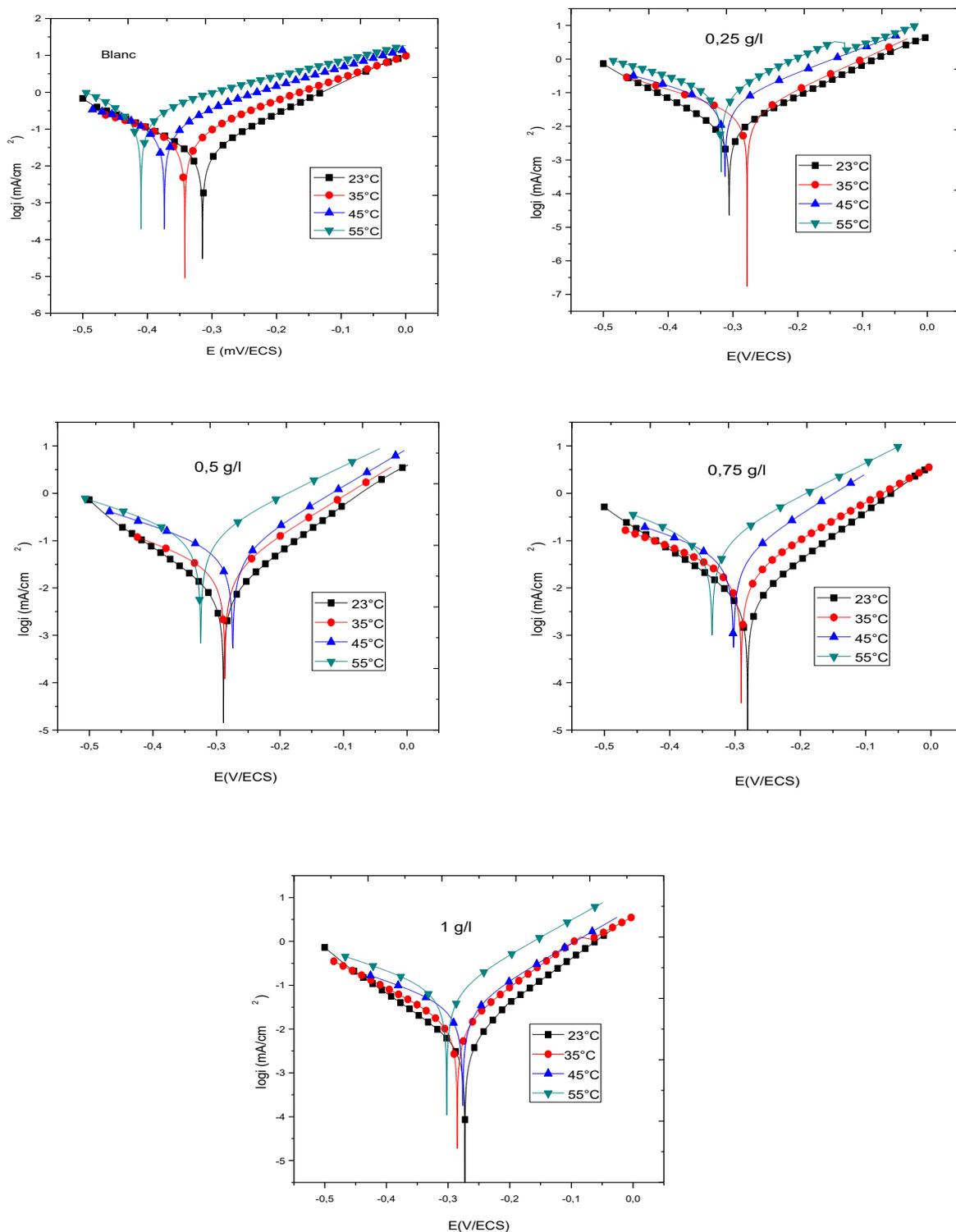


Figure III.19. Effet de la température sur les courbes de polarisation du Monel 400 dans l'acide HCl (1M) en présence de *Vitis vinifera*.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau III.5. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de l'Olea europaea à différentes températures .

T(°C)	C _{inh} (g/l)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	EI _{pol} (%)	θ
23	Blanc	-314,77	29,651	120,9	145		
	0,25	-253,176	16,101	93,0	216,2	45,69	0,456
	0,5	-258,315	14,730	97,8	186,6	50,32	0,503
	0,75	-266,115	12,045	88,7	158,1	59,39	0,593
	1,0	-281,968	11,208	103,5	139,3	62,22	0,622
35	Blanc	-356,53	89,92	160,3	157		
	0,25	-323,146	51,394	129,7	156,5	38,53	0,385
	0,5	-322,536	45,229	139,3	169,6	49,71	0,497
	0,75	-294,379	42,220	116,9	196,6	53,06	0,530
	1	-282,820	37,647	116,2	221,2	58,14	0,581
45	Blanc	-379,68	202,14	187,1	197,4		
	0,25	-336,645	119,375	190,7	225,6	40,94	0,409
	0,5	-338,845	112,319	150,0	156,0	44,43	0,444
	0,75	-313,961	105,353	132,9	194,8	47,89	0,478
	1,0	-301,286	100,368	119,2	209,1	50,35	0,503
55	Blanc	-414,712	368,65	245,7	162,6		
	0,25	-390,380	221,061	231,6	213,3	40,03	0,400
	0,5	-385,195	209,117	226,2	224,6	43,27	0,432
	0,75	-384,890	192,893	220,7	226,3	47,67	0,476
	1,0	-380,890	192,893	210,7	229,3	42,84	0,428

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau.III.6. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de l'Aleo Vera à différentes températures .

T(°C)	C _{inh} (g/l)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	EI _{pot} (%)	θ
23	Blanc	-314,77	29,651	120,9	145		
	0,25	-250,486	15,20	134,0	227,2	48,73	0,487
	0,5	-260,537	13,20	88,7	179,0	55,48	0,554
	0,75	-245,632	10,508	91,0	148,4	64,58	0,645
35	Blanc	-356,53	89,92	160,3	157		
	0,25	-307,311	51,066	128,8	235,8	43,21	0,432
	0,5	-266,218	45,073	106,3	216,5	49,87	0,498
	0,75	-270,485	36,850	111,2	214,4	59,01	0,590
45	Blanc	-379,68	202,14	187,1	197,4		
	0,25	-352,957	113,3	161,3	229,7	43,94	0,439
	0,5	-344,498	103,08	167,7	263,8	49	0,49
	0,75	-387,412	86,630	170,6	185,7	57,14	0,571
55	Blanc	-414,712	368,65	245,7	162,6		
	0,25	-380,521	213,63	167,3	211,0	42,05	0,420
	0,5	-369,746	202,766	187,7	223,0	44,99	0,449
	0,75	-360	176,79	245,7	185,7	52,04	0,520

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau.III.7. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de *Mespilum japonica* à différentes températures .

T(°C)	C _{inh} (g/l)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	EI _{pol} (%)	θ
23	Blanc	-314,77	29,651	120,9	145		
	0,25	-311,28	10,861	108	109	63,37	0,633
	0,5	-306	8,555	103	98	71,14	0,711
	0,75	-298,53	7,042	93	104	76,25	0,762
	1,0	-287,25	5,895	81	112	80,11	0,801
	1,2	-274,32	4,632	77	103	84,37	0,843
35	Blanc	-356,53	89,92	160,3	157		
	0,25	-290,090	35,88	128,1	194,4	60,09	0,600
	0,5	-287,771	27,12	115,4	170,4	69,83	0,698
	0,75	-303,808	24,54	120,0	159,7	72,70	0,727
	1,0	-297,651	17,82	105,5	143,9	80,18	0,801
	1,2	-289,872	28,22	102,1	151,3	68,61	0,686
45	Blanc	-379,68	202,14	187,1	197,4		
	0,25	-318,216	81,46	144,4	185,2	59,70	0,597
	0,5	-342,026	65,37	166,7	184,7	67,66	0,676
	0,75	-317,494	59,15	125,5	178,7	70,73	0,707
	1,0	-317,505	60,35	125,8	170,6	70,14	0,701
	1,2	-328,022	42,74	157,0	189,2	78,85	0,788
55	Blanc	-414,712	368,65	245,7	162,6		
	0,25	-355,880	155	189,9	241,2	58,05	0,580
	0,5	-364,871	125,22	199,8	249,6	66,03	0,660
	0,75	-323,402	106,7	129,1	205,7	71,05	0,710
	1,0	-310,782	82,27	135,3	207,5	77,68	0,776
	1,2	-315,049	80,65	120,7	182,6	78,12	0,781

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau.III.8. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de Ricinus communis L à différentes températures .

T(°C)	C _{inh} (g/l)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	EI _{pol} (%)	θ
23	Blanc	-314,77	29,651	120,9	145		
	0,25	-306,8	8,851	103	105	70,14	0,701
	0,5	-289,90	7,787	104	115	73,73	0,737
	0,75	-285,67	6,461	99	117	78,20	0,782
	1,0	-283,88	5,618	94	118	81,05	0,810
	1,2	-280,84	4,358	83	101	85,30	0,853
35	Blanc	-356,53	89,92	160,3	157		
	0,25	-285,469	27,94	109,1	176,2	68,92	0,689
	0,5	-277,873	26,85	122,2	225,4	70,14	0,701
	0,75	-275,518	24,54	121,6	220,3	72,70	0,727
	1,0	-255,071	20,10	103,5	230,5	77,64	0,776
	1,2	-270,451	16,29	102,5	179,0	81,88	0,818
45	Blanc	-379,68	202,14	187,1	197,4		
	0,25	-325,949	65,37	138,2	208,7	67,66	0,676
	0,5	-287,062	62,81	100,6	196,4	68,92	0,689
	0,75	-317,140	57,40	141,5	205,8	71,60	0,716
	1,0	-305,233	50,41	133,4	221,9	75,06	0,750
	1,2	-315,637	40,86	137,1	217,2	79,78	0,797
55	Blanc	-414,712	368,65	245,7	162,6		
	0,25	-327,199	127,75	188,1	247,6	65,34	0,653
	0,5	-334,595	119,20	167,2	216,1	67,66	0,676
	0,75	-302,565	107,79	124,7	208,1	70,76	0,707
	1,0	-316,526	94,64	147,2	216,2	74,32	0,743
	1,2	-287,951	75,57	99,4	188,2	79,50	0,795

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau.III.9. Paramètres de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement obtenues des courbes de polarisation du Monel 400 dans HCl 1M avant et après addition de Vitis vinifera à différentes températures .

T(°C)	C _{inh} (g/l)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	b _a (mV/dec)	b _c (mV/dec)	EI _{pol} (%)	θ
23	Blanc	-314,77	29,651	120,9	145		
	0,25	-305,93	8,647	109	103	70,83	0,708
	0,5	-288,95	7,647	101	113	74,20	0,742
	0,75	-290,11	5,196	100	105	82,47	0,824
	1,0	-272,75	4,065	71	105	86,26	0,862
35	Blanc	-356,53	89,92	160,3	157		
	0,25	-278,120	27,12	113,8	180,4	69,83	0,698
	0,5	-285,063	26,33	122,2	213,1	70,71	0,707
	0,75	-290,443	22,88	131,3	205,6	74,55	0,745
	1,0	-285,036	13,47	101,3	141,1	85,02	0,850
45	Blanc	-379,68	202,14	187,1	197,4		
	0,25	-312,297	64,72	139,9	200,9	67,98	0,679
	0,5	-273,579	60,95	127,1	231,2	69,84	0,698
	0,75	-304,106	53,52	122,6	251,7	73,52	0,735
	1,0	-276,517	33,12	123,6	211,9	83,61	0,836
55	Blanc	-414,712	368,65	245,7	162,6		
	0,25	-318,233	125,22	123,4	194,6	66,03	0,660
	0,5	-325,366	121,52	150,2	239,6	67,03	0,670
	0,75	-336,264	105,64	144,4	218,1	71,34	0,713
	1,0	-303,524	79,05	128,0	221,8	78,55	0,785

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

D'après les résultats obtenus (Tableaux (III.5-III.9) et figures (III.15–III.19)), nous pouvons faire les remarques suivantes:

- La variation de la température de 23°C à 55°C ne change pas l'allure générale des courbes de polarisation obtenues en milieu témoin et en présence d'inhibiteur. Ce résultat indique que l'élévation de la température ne modifié pas le mécanisme de corrosion du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique (1M).
- De façon générale, le potentiel de corrosion varie très peu avec l'augmentation de la température. Cependant il n'y a pas de relation spécifique entre E_{corr} et la température croissante.
- En absence d'inhibiteur, l'élévation de la température de l'électrolyte de 23°C à 55°C provoque une forte augmentation de la vitesse de corrosion. La valeur maximale de i_{corr} est de l'ordre de 0,368 mA/cm² à 55°C. Un comportement semblable est observé en présence d'inhibiteur dans la solution corrosive. Pour la même concentration en inhibiteur, l'élévation de la température s'accompagne d'une augmentation des densités de courant de corrosion. Il convient de noter que l'augmentation du courant de corrosion en milieu témoin est plus importante qu'en présence d'inhibiteur. Ce résultat confirme que les extraits testés inhibent la corrosion dans l'intervalle de température choisi.
- L'efficacité inhibitrice des cinq inhibiteurs diminue avec l'accroissement de la température. Conjointement, le taux de recouvrement de la surface diminue. Ce comportement peut être expliqué par la désorption partielle des molécules des inhibiteurs de la surface de l'électrode de travail [142,143]. Ce résultat confirme que les extraits testés agissent par adsorption physique sur la surface métallique, car la physisorption est due à des interactions électrostatiques qui disparaissent à des températures élevées. La figure (III.20) illustre clairement l'évolution du taux d'inhibition en fonction de la température pour différentes concentrations des inhibiteurs.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

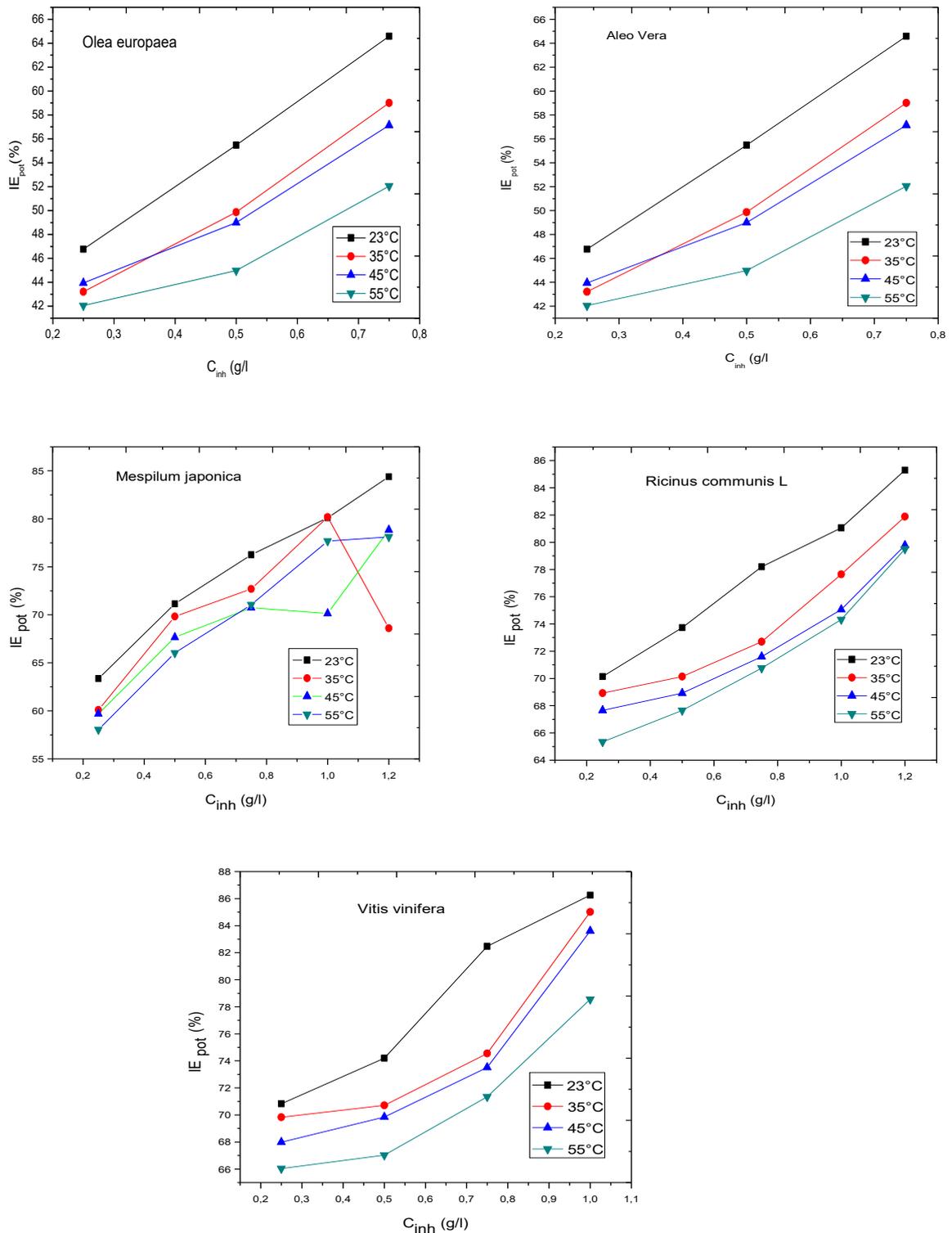


Figure III.20. Variation du taux d'inhibition en présence des différentes concentrations des inhibiteurs testés à différentes températures.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur. En effet, l'énergie d'activation a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius (36): [144-146]

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (36)$$

Où A est une constante (facteur pré-exponentiel), E_a est l'énergie d'activation.

La figure (III.21) illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue pour l'acide seul et pour les différentes concentrations d'inhibiteurs. Les valeurs d'énergies d'activation sont reportées dans le tableau III.10.

Il est clair du tableau (III.10) que les valeurs de l'énergie d'activation des extraits testés à différentes concentrations sont supérieures à la valeur de E_a obtenue pour l'acide seul. Ce comportement suggère que l'adsorption des inhibiteurs étudiés sur la surface du Monel 400 est due à des liaisons de nature électrostatique (adsorption physique) [147-149].

Les valeurs de l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation sont déterminées à l'aide de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius (37) :

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (37)$$

Où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro [150].

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

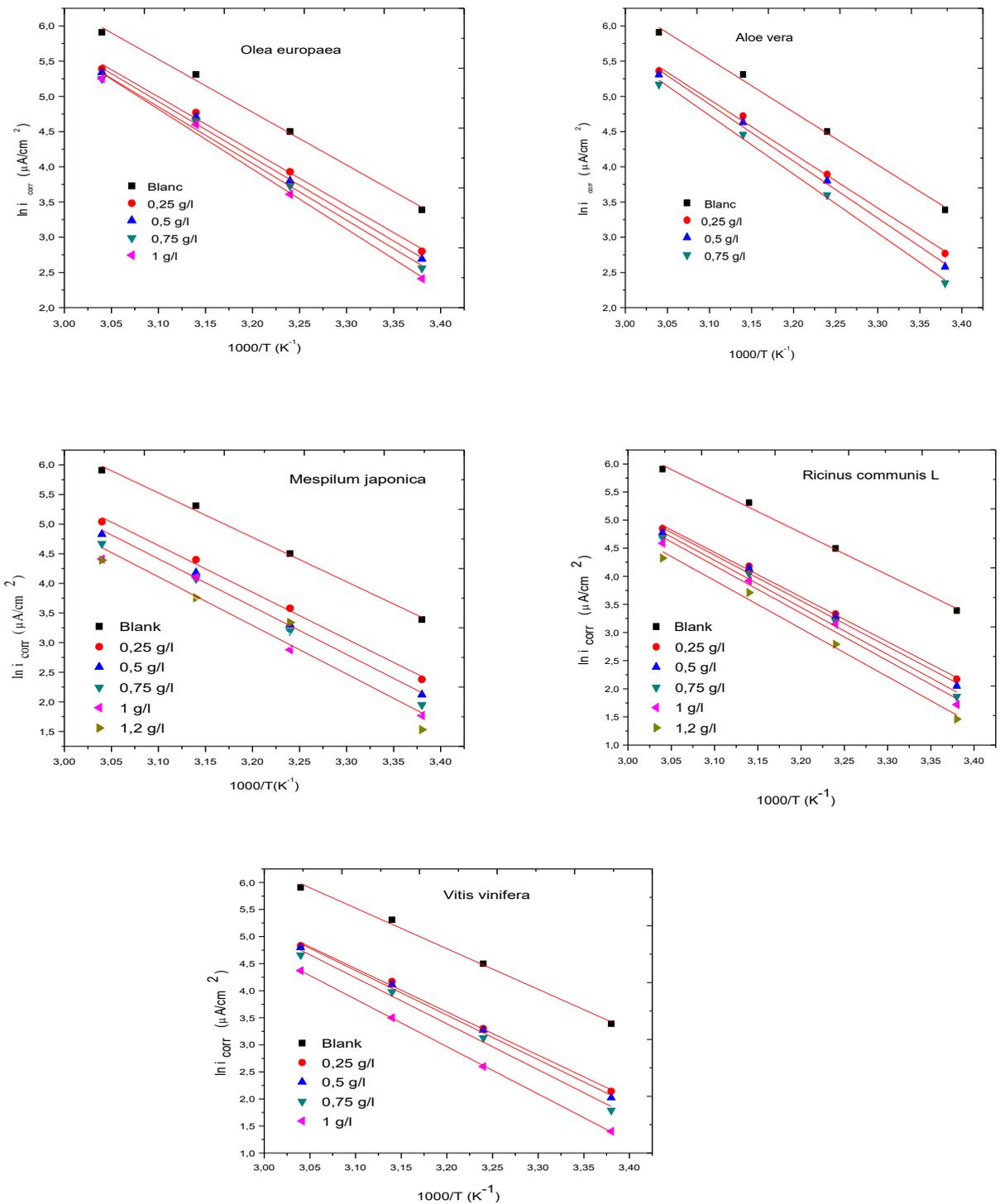


Figure III.21 Diagrammes d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion du Monel 400 dans l'acide chlorhydrique (1M) en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs verts.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Tableau III.10. Paramètres d'activation E_a , ΔH_a , et ΔS_a du processus de corrosion du Monel 400 dans HCl (1M) en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs verts.

Inhibiteurs	C (g/l)	E_a (Kj mol ⁻¹)	ΔH_a (Kj mol ⁻¹)	ΔS_a (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Olea europaea	Blanc	62,32	55,96	-26,35
	0,25	64,07	61,57	-12,38
	0,5	65,81	64,07	-10,98
	0,75	66,89	64,40	-9,58
	1	70,63	68,22	-7,99
Aleo Vera	Blanc	62,32	55,96	-26,35
	0,25	63,90	61,49	-13,04
	0,5	67,13	64,73	-12,08
	0,75	69,38	66,72	-10,38
Mespilum japonica	Blanc	62,32	55,96	-26,35
	0,25	65,56	58,41	-25,13
	0,5	66,97	59,33	-24,65
	0,75	67,39	59,83	-21,68
	1	68,05	61,24	-21,08
	1,2	68,14	61,56	-21,08
Ricinus communis L	Blanc	62,32	55,96	-26,35
	0,25	66,06	59,26	-25,34
	0,5	67,39	60,05	-23,43
	0,75	69,55	62,39	-16,86
	1	70,13	63,42	-14,79
	1,2	70,96	64,18	-14,21
Vitis vinifera	Blanc	62,32	55,96	-26,35
	0,25	66,50	59,33	-25,17
	0,5	68,39	61,66	-18,28
	0,75	70,55	63,82	-12,54
	1	72,71	65,73	-9,97

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

La figure (III.22) illustre la variation du $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations d'inhibiteurs. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-\Delta H_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S/R)$. Les valeurs de ΔH_a et ΔS_a obtenues de ces droites sont données dans le tableau (III.11). Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du Monel 400 [151-153]. L'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal. Les valeurs négatives de l'entropie signifient qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe métal-molécule activé [154,155].

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

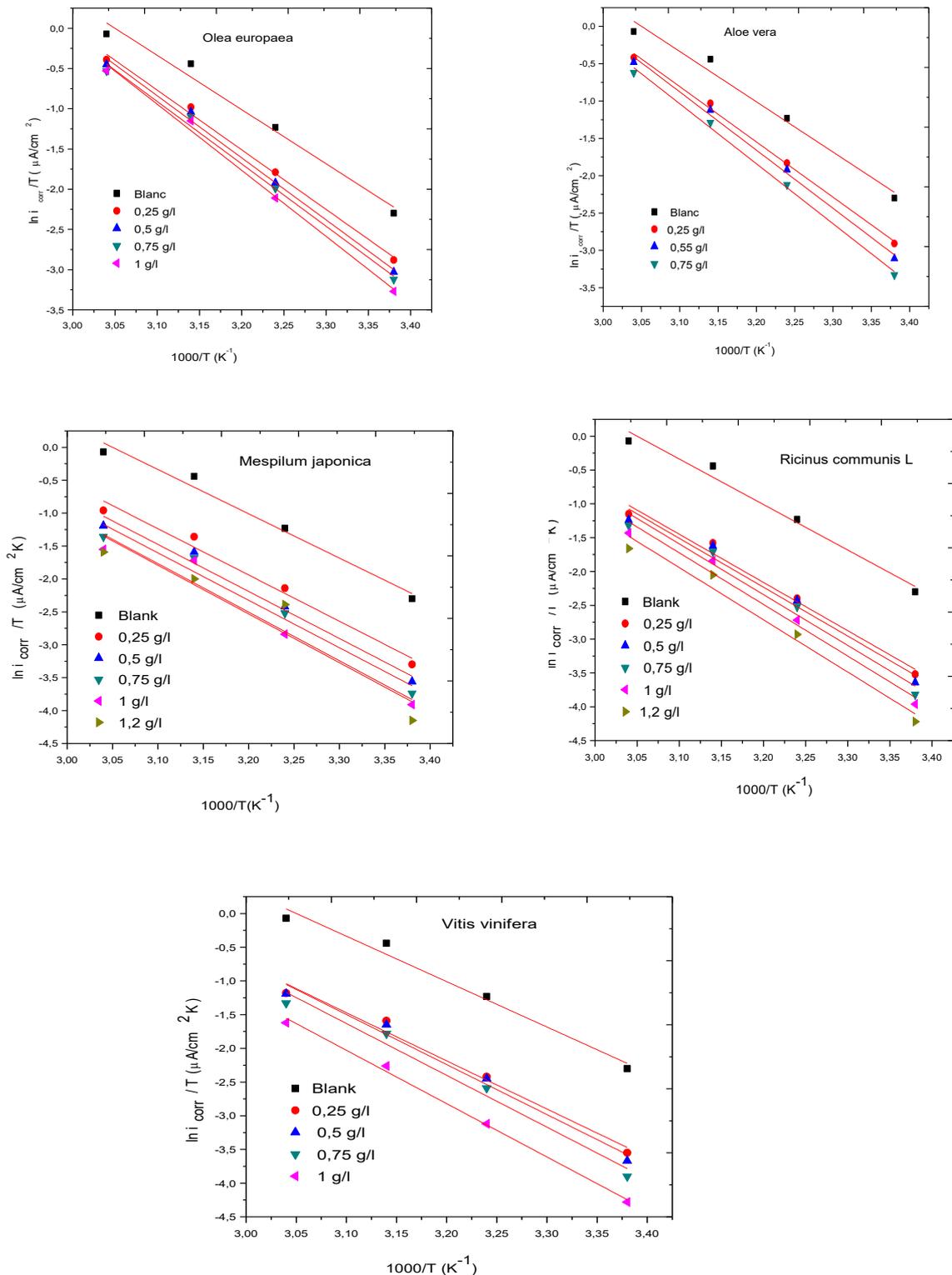


Figure III.22. Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour les inhibiteurs verts.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

III.2.2.2. Isothermes d'adsorption

Afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative à différentes températures, plusieurs types d'isotherme ont été testés à savoir Langmuir, Temkin, Frumkin, Frundlish, et Flory-Huggins. Les résultats montrent que les molécules des cinq inhibiteurs s'adsorbent sur la surface métallique selon le modèle de Langmuir.

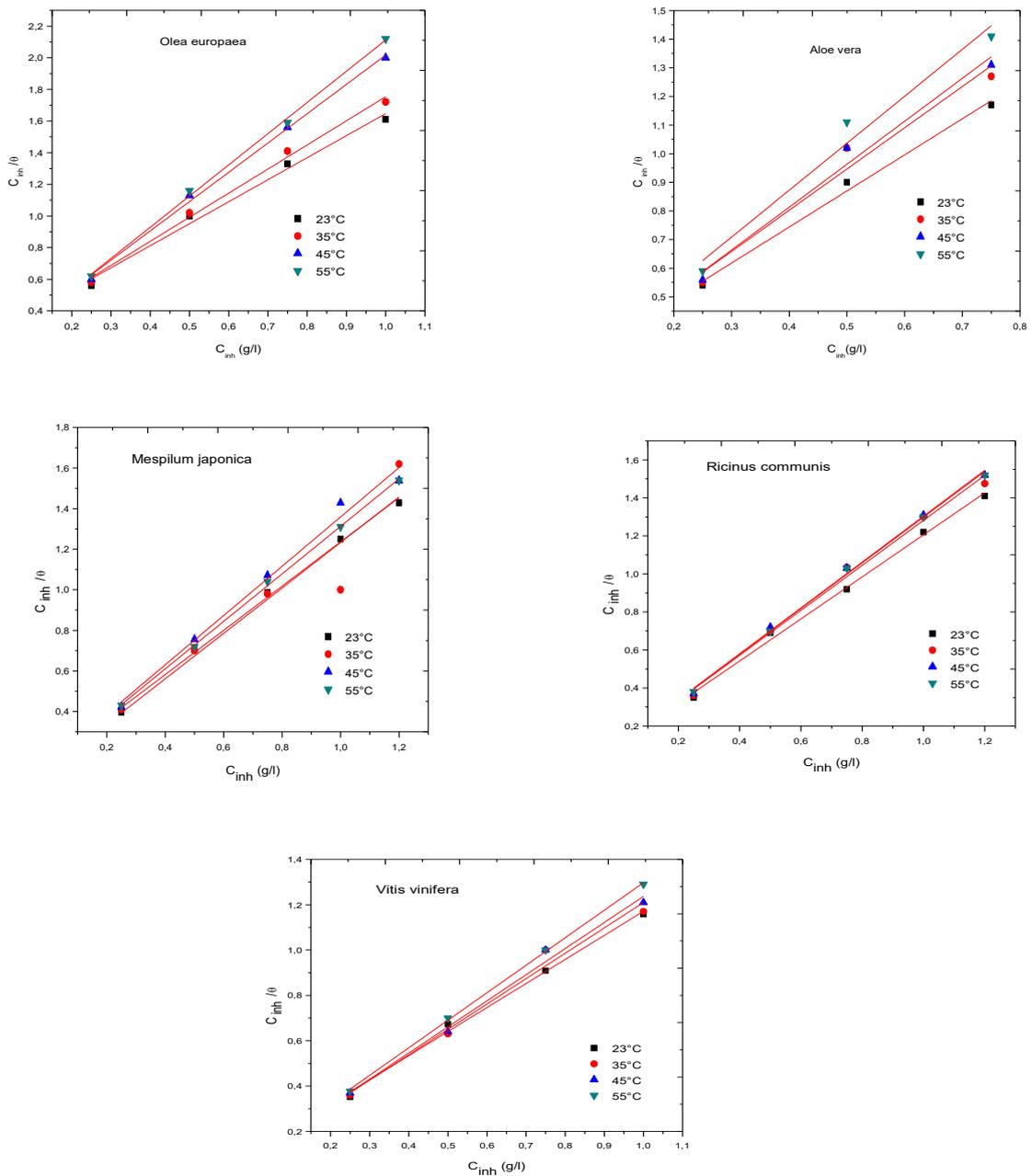


Figure III.23. Isotherme d'adsorption de Langmuir du Monel 400 dans HCl (1M) en présence des inhibiteurs verts à différentes températures.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption sont calculées selon l'équation (38). La variation de l'énergie libre standard d'adsorption en fonction de la température (Figure III.24) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ainsi que l'entropie standard d'adsorption en utilisant l'équation de Gibbs- Helmholtz (38): [156,157]

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \quad (38)$$

Le tableau (III.11) regroupe les paramètres thermodynamiques obtenus pour les inhibiteurs testés en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau.III.11. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des extraits verts sur le Monel 400 dans l'acide chlorhydrique 1M à différentes températures.

Inhibiteurs	T(°C)	ΔG_{ads} (Kj mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (Kj mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Olea europaea	23	-10,26	-0,59	36
	35	-10,55		
	45	-10,96		
	55	-11,42		
Aleo Vera	23	-13,92	-2,64	38
	35	-14,4		
	45	-14,6		
	55	-15,2		
Mespilum japonica	23	-15,09	-2,83	40
	35	-15,2		
	45	-15,73		
	55	-16,28		
Ricinus communis L	23	-15,59	-1,71	45
	35	-15,89		
	45	-16,2		
	55	-16,71		
Vitis vinifera	23	-16,09	-1,64	47
	35	-16,16		
	45	-16,69		
	55	-16,98		

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption à différentes températures indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs testés sur la surface métallique. Les valeurs de ΔG_{ads} calculées sont toutes moins négatives que -20 KJ/mole, ceci montre que les molécules des inhibiteurs testés s'adsorbent sur la surface métallique par des interactions électrostatiques (adsorption physique).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads} > 0$) est attribué à la chimisorption, un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption. Pour nos extraits, les valeurs de ΔH_{ads} sont négatives, indiquant que ces inhibiteurs agissent sur la surface métallique par une adsorption physique.

Les valeurs de ΔS_{ads} en présence des inhibiteurs dans l'acide chlorhydrique sont positives, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur.

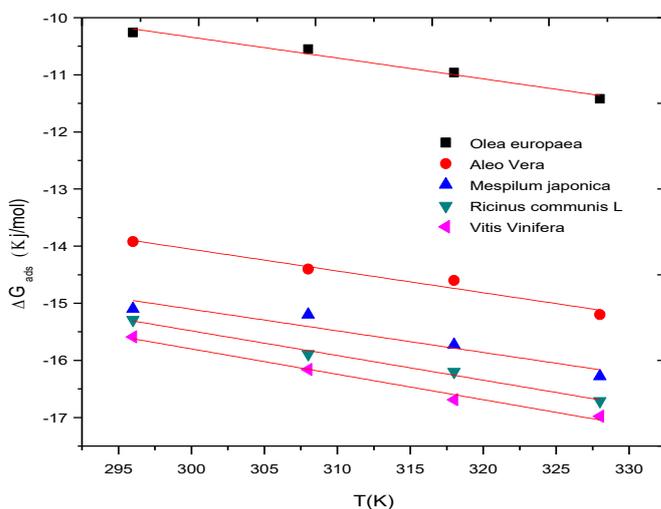


Figure III.24. Variation de ΔG_{ads} en fonction de la température.

III.2.3. Spectrophotométrie UV-Visible

les spectres d'absorption UV-Visible obtenus à partir des solutions de HCl (1M) contenant, séparément, 1g/l d'Olea europaea, 0.75 g/l d'Aleo vera, 1.2 g/l de Mespilum japonica , 1.2 g/l de Ricinus communis L, et 1 g/l de Vitis vinifera avant et après 48 heures d'immersion du Monel 400 à 23°C sont représentés dans la figure (III.25).

Les spectres UV-visible des inhibiteurs verts examinés en milieu acide chlorhydrique avant l'immersion des échantillons du Monel 400 présentent une ou deux bandes d'absorbance entre 200 nm et 300 nm qui peuvent être attribuées aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$. Ce résultat indique que les extraits verts contiennent des atomes hétérogènes dans leurs compositions chimiques [158].

Après 48 heures d'immersion du Monel 400 dans les solutions d'acide chlorhydrique contenant les inhibiteurs verts, nous avons enregistré une différence notable sur les spectres UV-visible. En effet, l'examen des spectres de ces solutions montre l'apparition des nouvelles bandes d'absorbance à environ 225 nm pour l'Olea europaea , 280 nm pour l'Aleo vera, et 250 nm pour les autres inhibiteurs. L'apparition de ces nouvelles bandes témoigne de la formation des complexes entre l'électrode de travail et les inhibiteurs testés.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

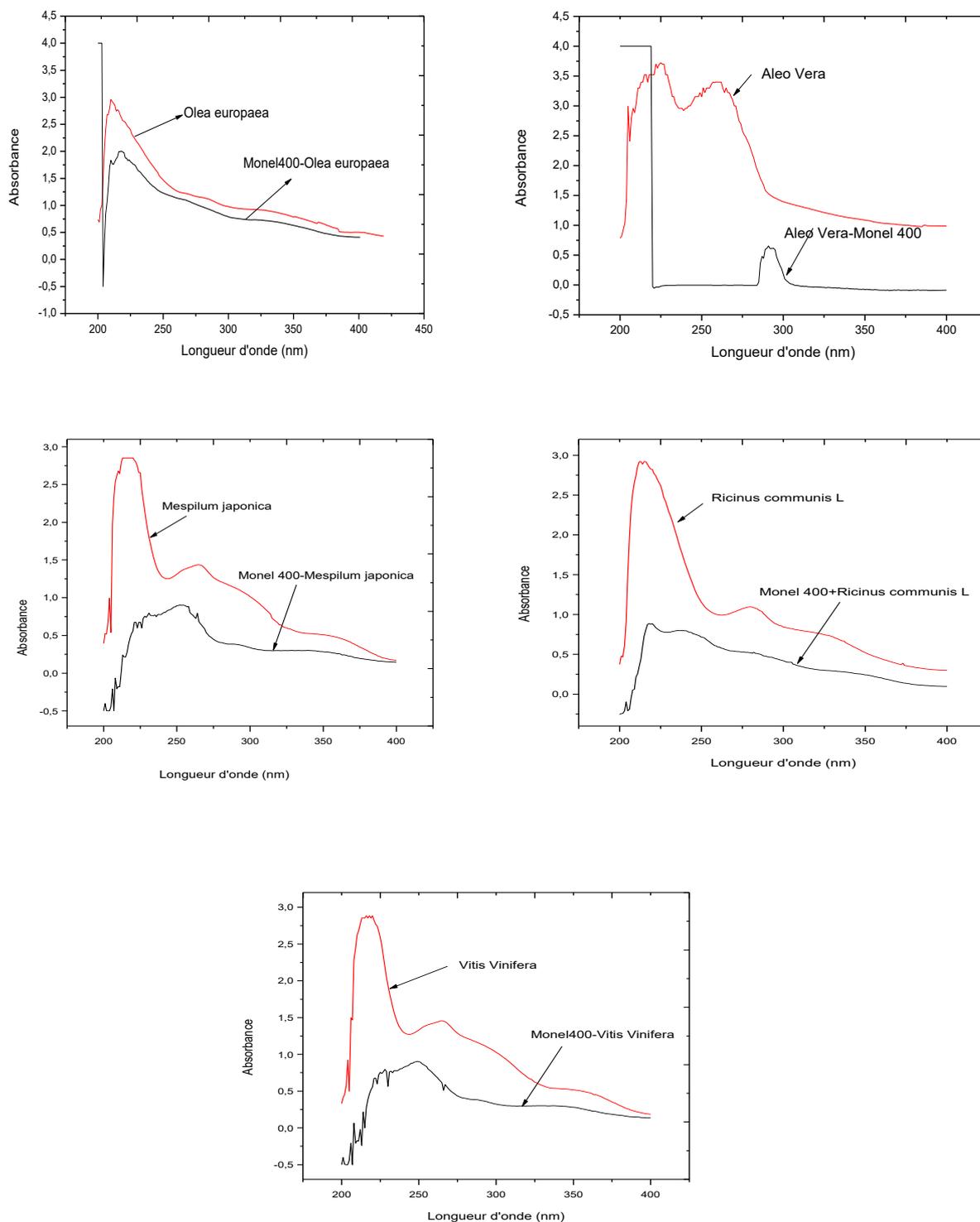


Figure III.25 . Les spèctres UV-visible de la solution HCl (1M) en présence de 1g/l d'Olea europaea, 0.75 g/l d'Aleo vera, 1.2 g/l de Mespilum japonica, 1.2 g/l de Ricinus communis L, et 1 g/l de Vitis vinifera avant et après immersion du Monel 400.

III.3.Conclusion

L'étude électrochimique du Monel 400 en milieu HCl (1M) par des extraits méthanoliques des feuilles vertes de :Olea europaea, Aloe vera, Mespilum japonica, Ricinus communis L, et Vitis vinifera a été réalisée. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le pouvoir inhibiteur des extraits testés suit l'ordre suivant: Vitis vinifera > Ricinus communis L >Mespilum japonica>Aleo Vera > Olea europaea.
- La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des inhibiteurs testés et atteint 86,19% à 1 g/l de Vitis vinifera, 85,72 % à 1,2 g/l de Ricinus communis L, 84,46% à 1,2g/l de Mespilum japonica, 64,88% à 0,75 g/L d'Aleo Vera, et 62,9 % à 1g/l d'Olea europaea.
- L'analyse des courbes de polarisation montre que les différents inhibiteurs présentent un caractère mixte. En outre les densités de courant de corrosion diminuent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs.
- L'étude comparative des deux méthodes utilisées (méthode potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) montre une très grande concordance des résultats.
- L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption des inhibiteurs verts à la surface métallique se fait par une adsorption physique.
- L'adsorption des inhibiteurs testés sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir .
- Les spectres UV- visible montrent la formation d'un complexe entre les ions métalliques et l'inhibiteur.

Références bibliographiques

- [114] El Hamdani, N., Fdil, R., Tourabi, M., Jama, C., Bentiss, F. (2015),'' Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies'', Applied Surface Science, Vol. 357, pp. 1294-1305.
- [115] Li, L., Zhang, X., Lei, J., He, J., Zhang, S. and Pan, F. (2012),'' Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel''. Corrosion Science, Vol. 63, pp. 82-90.
- [116] Deyab, M. A. (2015),'' Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves''. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 58, pp. 536-541.
- [117] Dkhireche, N., Dahami, A., Rochdi, A., Hmimou, J., Tour, R., Touhami, M. E., Takenouti, H. (2013),'' Corrosion and scale inhibition of low carbon steel in cooling water system by 2-propargyl-5-o-hydroxyphenyltetrazole''. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.19, pp. 1996-2003.
- [118] Deyab, M. A. (2015),'' Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution''. Journal of Power Sources, Vol. 292, pp. 66-71.
- [119] Soltani, N., Tavakkoli, N., Khayatkashani, M., Jalali, M. R., & Mosavizade, A. (2012),'' Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves'', Corrosion Science, Vol. 62, pp. 122-135.
- [120] Hamed, E., El-Rehim, S. A., El-Shahat, M. F. and Shaltot, A. M. (2012),'' Corrosion inhibition of nickel in H₂ SO₄ solution by alanine'', Materials Science and Engineering: B, Vol.177, pp. 441-448.
- [121] Raja, P. B., Rahim, A. A., Osman, H. and Awang, K. (2011),'' Inhibitive effect of *Xylopi*a ferruginea extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium''. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, Vol. 18, pp. 413-418.
- [122] Dinodi, N., & Shetty, A. N. (2014),''Alkyl carboxylates as efficient and green inhibitors of magnesium alloy ZE41 corrosion in aqueous salt solution''. Corrosion Science, Vol. 85, pp. 411-427.
- [123] Gürten, A. A., Keleş, H., Bayol, E., & Kandemirli, F. (2015),'' The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base''. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 27, pp. 68-78.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

- [124] Chaubey, N., Yadav, D. K., Singh, V. K., Quraishi, M. A. (2015),'' A comparative study of leaves extracts for corrosion inhibition effect on aluminium alloy in alkaline medium'', Ain Shams Engineering Journal, Vol.8 , pp. 673-682
- [125] Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G. and Slepski, P. (2009),'' Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS'', Corrosion Science, Vol. 51, pp. 2573-2579.
- [126] Farag, A. A., Ali, T. A. (2015),'' The enhancing of 2-pyrazinecarboxamide inhibition effect on the acid corrosion of carbon steel in presence of iodide ions''. Journal of Industrial and Engineering Chemistry'', Vol. 21, pp. 627-634.
- [127] Okafor, P. C., & Zheng, Y. (2009),''Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions'', Corrosion Science, Vol. 51, pp. 850-859.
- [128] Esmaeili, N., Neshati, J. and Yavari, I. (2015),''Corrosion inhibition of new thiocarbohydrazides on the carbon steel in hydrochloric acid solution'', Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 22, pp. 159-163
- [129] Zhang, B., He, C., Wang, C., Sun, P., Li, F., Lin, Y. (2015),'' Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water'', Corrosion Science, Vol. 94, pp. 6-20.
- [130] Espinoza-Vázquez, A., Negrón-Silva, G. E., González-Olvera, R., Angeles-Beltrán, D., Herrera-Hernández, H., Romero-Romo, M. and Palomar-Pardavé, M. (2014),'' Mild steel corrosion inhibition in HCl by di-alkyl and di-1, 2, 3-triazole derivatives of uracil and thymine'', Materials Chemistry and Physics, Vol. 145, pp. 407-417.
- [131] Hegazy, M. A., Aiad, I. (2015),'' 1-Dodecyl-4- (3-morpholinopropyl) imino methyl) pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production''. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.31, pp. 91-99.
- [132] Soltani, N., Tavakkoli, N., Khayatkashani, M., Jalali, M. R. and Mosavizade, A. (2012),'' Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves'', Corrosion Science, Vol. 62, pp. 122-135.
- [133] Hao, C., Yin, R. H., Wan, Z. Y., Xu, Q. J. and Zhou, G. D. (2008),'' Electrochemical and photoelectrochemical study of the self-assembled monolayer phytic acid on cupronickel B30'', Corrosion Science, Vol.50, pp. 3527-3533.
- [134] Noor, E. A. (2007),'' Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves'', International Journal of Electrochemical Science, Vol. 2, pp. 996 – 1017.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

- [135] Zarrok, H., Zarrouk, A., Salghi, R., Oudda, H., Hammouti, B., Touhami, M. E. and Boukhris, S. (2012),” A combined experimental and theoretical study on the corrosion inhibition and adsorption behaviour of quinoxaline derivative during carbon steel corrosion in hydrochloric acid”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 30, pp. 405-417.
- [136] Wang, D., Gao, L., Zhang, D., Yang, D., Wang, H. and Lin, T. (2016),” Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy by l-cysteine in alkaline solution”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 169, pp. 142-151.
- [137] Abiola, O. K. and Tobun, Y. (2010),” *Cocos nucifera* L. water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution”, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 21, pp.1449-1452
- [138] Khaled, K. F. and Al-Qahtani, M. M. (2009),” The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, pp. 150-158.
- [139] Gopiraman, M., Sakunthala, P., Kesavan, D., Alexramani, V., Kim, I. S. and Sulochana, N. (2012),” An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors”, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 9 , pp.15-26.
- [140] Sasikumar, Y., Adekunle, A. S., Olasunkanmi, L. O., Bahadur, I., Baskar, R., Kabanda, M. M., Ebenso, E. E. (2015),” Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies on the corrosion inhibition of some alkyl imidazolium ionic liquids containing tetrafluoroborate anion on mild steel in acidic medium”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 211, pp. 105-118.
- [141] Liu, X., Okafor, P. C., Jiang, B., Hu, H. and Zheng, Y. (2015),” Electrochemical Study on the Inhibition Effect of Phenanthroline and Its Cobalt Complex as Corrosion Inhibitors for Mild Steel”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, pp. 3599-3606.
- [142] Abdallah, M., Zaaferany, I., Fouda, A. S. and El-Kader, D. A. (2012),” Inhibition of zinc corrosion by Some benzaldehyde derivatives in HCl Solution”, *Journal of materials engineering and performance*, Vol.21, pp. 995-1002.
- [143] Kurniawan, F. and Madurani, K. A. (2015),” Electrochemical and optical microscopy study of red pepper seed oil corrosion inhibition by self-assembled monolayers (SAM) on 304 SS”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 88, pp. 256-262.
- [144] Bousskri, A., Anejjar, A., Messali, M., Salghi, R., Benali, O., Karzazi, Y., Hammouti, B. (2015),” Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

with 1-(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl) pyridazinium bromide'', Journal of Molecular Liquids, Vol.211, pp. 1000-1008.

[145] Hmamou, D. B., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Touzani, R., Hammouti, B. and El Assyry, A. (2015),'' Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches'', Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 3, pp. 2031-2041.

[146] Patel, A. S., Panchal, V. A. and Shah, N. K. (2012),'' Electrochemical impedance study on the corrosion of Al-Pure in hydrochloric acid solution using Schiff bases'', Bulletin of Materials Science, Vol. 35, pp. 283-290.

[147] Yadav, M., Kumar, S., Tiwari, N., Bahadur, I., & Ebenso, E. E. (2015),''Experimental and quantum chemical studies of synthesized triazine derivatives as an efficient corrosion inhibitor for N80 steel in acidic medium'', Journal of Molecular Liquids, Vol. 212, pp. 151-167.

[148] Deyab, M. A. (2016),'' Inhibition activity of Seaweed extract for mild carbon steel corrosion in saline formation water'', Desalination, Vol. 384, pp. 60-67.

[149] Mert, B. D., Mert, M. E., Kardaş, G. and Yazıcı, B. (2011),'' Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium'', Corrosion Science, Vol.53, pp. 4265-4272.

[150] Prabhu, D., Rao, P. (2013),'' Coriandrum sativum L.—A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0 M phosphoric acid solution'', Journal of environmental chemical engineering, Vol. 1, pp. 676-683.

[151] Badiea, A. M. and Mohana, K. N. (2009),'' Corrosion mechanism of low-carbon steel in industrial water and adsorption thermodynamics in the presence of some plant extracts'', Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 18, pp.1264-1271.

[152] El-Haddad, M. N. (2014),'' Hydroxyethylcellulose used as an eco-friendly inhibitor for 1018 c-steel corrosion in 3.5% NaCl solution'', Carbohydrate polymers, Vol. 112, pp. 595-602.

[153] Fouda, A. E. A. S., Etaiw, S. E. D. H., El-bendary, M. M. and Maher, M. M. (2016),'' Metal-organic frameworks based on silver (I) and nitrogen donors as new corrosion inhibitors for copper in HCl solution'', Journal of Molecular Liquids, Vol. 213, pp. 228-234.

[154] El-Haddad, M. N. (2014),'' Hydroxyethylcellulose used as an eco-friendly inhibitor for 1018 c-steel corrosion in 3.5% NaCl solution'', Carbohydrate polymers, Vol. 112, pp. 595-602.

Chapitre III. Inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide par quelques inhibiteurs verts

[155] Soltani, N., Tavakkoli, N., Kashani, M. K., Mosavizadeh, A. E. E. O., Oguzie, E. E., & Jalali, M. R. (2014), "Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, pp. 3217-3227.

[156] Soliman, S. A., Metwally, M. S., Selim, S. R., Bedair, M. A. and Abbas, M. A. (2014), "Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, pp. 4311-4320.

[157] Tawfik, S. M. (2015), "Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N, N-dimethyl-4-(1-methyl-2-phenyl-2, 3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl) imino methyl-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid interface", Journal of Molecular Liquids, Vol. 207, pp. 185-194.

[158] Pitchaipillai, M., Raj, K., Balasubramanian, J. and Periakaruppan, P. (2014), "Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. International Journal of Minerals", Metallurgy, and Materials, Vol. 21, pp. 1083-1095.

Conclusion générale
et
perspectives

Cette thèse a pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion du Monel 400 par les inhibiteurs verts suivants: *Olea europaea*, *Aloe vera*, *Mespilum japonica*, *Ricinus communis* L, et *Vitis vinifera* en milieu d'acide chlorhydrique 1M par deux méthodes électrochimiques: la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse de l'interface metal /solution a été réalisée par l'intermédiaire de la spectroscopie UV-Visible.

Les courbes de polarisation obtenues indiquent que l'addition des inhibiteurs testés au milieu corrosif provoque une diminution de la vitesse de corrosion. Elles montrent aussi que les molécules inhibitrices testées peuvent être classées comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le *Vitis vinifera* est l'inhibiteur le plus efficace, son efficacité inhibitrice atteint 86,19 % pour une concentration de 1 g/l.

Les spectres d'impédance électrochimiques des inhibiteurs étudiés montrent que les valeurs de la résistance de transfert de charge et la résistance du film formé à l'interface métal/solution croient avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ceci est assigné à l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, estimées par la spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode potentiodynamique sont en bon accord.

Le tracé des différentes isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption des inhibiteurs testés obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} ont permis de proposer que l'adsorption des molécules des inhibiteurs verts sur la surface de l'électrode de travail soit de nature physique.

L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs testés a été menée dans l'intervalle 23-55°C. Elle a montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'efficacité inhibitrice de tous les inhibiteurs sous investigation. Les valeurs des énergies apparentes d'activation ont permis de conclure que lorsque la température augmente les énergies d'activation en présence d'inhibiteurs augmentent ce qui confirme la nature physique de l'adsorption de ces composés sur la surface du matériau testé. Le calcul des enthalpies d'activation ΔH_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

L'analyse des produits formés à l'interface métal/solution par le spectrophotomètre UV-visible indique la formation des nouveaux complexes entre les cations métalliques et les molécules inhibitrices.

Comme perspective, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux corrosifs, alcalins et neutres.
- La caractérisation de la surface du Monel 400 en absence et en présence des inhibiteurs testés par les méthodes optiques d'analyse telles que le microscope à balayage électronique.

الملخص

يهدف هذا العمل لدراسة فعالية تثبيط تآكل المونيل 400 في محلول كلور الماء HCl (1 مول/ل) بواسطة مستخلصات ميتانولية لخمس نباتات : Vitis vinefera, Mespilum japonica, Olea europaea Ricinus communis L, Aleo Vera,

اجريت الدراسة بواسطة منحنيات الاستقطاب ومطياف الممانعة الكهروكيميائية (SIE) في مجال درجة حرارة تتراوح من 23 الى 55 درجة مئوية, النتائج المحصل عليها أثبتت ان المثبطات المستعملة هي مثبطات مختلطة و أن أوراق Vitis vinefera هي أحسن مثبط تاكل حيث وصلت فعاليته الى 86,19% عند تركيز 1g/l . فعالية المثبطات ترتفع بارتفاع تركيزها و تنخفض بارتفاع درجة الحرارة ,امتزاز جزيئات المركبات المستعملة على سطح المعدن يتم وفق ايزوتارم لونغمير, قيم طاقة التنشيط بينت ان ادمصاص جزيئات المستخلصات النباتية على سطح المعدن يتم وفق امتزاز فيزيائي.

الكلمات المفتاحية : مونيل 400 , مثبطات تاكل , استقطاب , الممانعة الكهروكيميائية, ايزوتارم لونغمير.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'inhibition de la corrosion du Monel 400 en milieu acide chlorhydrique HCl 1M par les extraits méthanoliques issus de 5 plantes à savoir : Olea europaea, Aloe Vera, Mespilum japonica, Ricinus communis L, et Vitis vinifera. L'étude a été réalisée par la méthode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique dans un domaine de température de 23 à 55°C. Les résultats obtenus montrent que les substances étudiées agissent essentiellement comme inhibiteurs mixtes et que le Vitis Vinefera est le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 86,19% à 1 g/l. L'efficacité inhibitrice des cinq inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température. Il s'est avéré que l'adsorption des molécules de ces produits sur la surface métallique se fait selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption obtenues montrent que ces extraits sont physisorbés sur la surface métallique.

Mots clés : Monel 400, corrosion, inhibiteur vert, polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, isotherme d'adsorption.

Abstract

This work is devoted to the corrosion inhibition of Monel 400 in 1M hydrochloric acid HCl by the methanolic extracts from 5 plants: Olea europaea, Aloe Vera, Mespilum japonica, Ricinus communis L, et Vitis vinifera. The study was carried out by the potentiodynamic method and electrochemical impedance spectroscopy in a temperature range of 23 to 55 ° C. The results obtained show that the substances studied act essentially as mixed inhibitors and that vitis vinifera is the better Inhibitor and its inhibitory efficacy reaches a value of the order of 86,19% at 1 g/l. The inhibitory efficacy of the five inhibitors increases with increasing concentration and decreases with increasing temperature. It has been found that the adsorption of the molecules of these products on the surface is made according to the Langmuir isotherm. The obtained values of the free energy of the adsorption show that these extracts are physisorbed on the metal surface.

Keywords : Monel 400, corrosion, green inhibitor, polarization, electrochemical impedance spectroscopy, adsorption isotherm.

