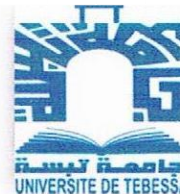




République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi Tébessi-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie des produits naturels

Thème

Etude électrochimique de la pierre d'alun

Présenté par:

BOUAOUNE Karima

Devant le jury:

| | | | |
|------------------|-------|-----------------------|--------------------|
| BOUKHEDENA Wafia | M.C.B | Université de Tébessa | Présidente |
| HANINI Karima | M.A.A | Université de Tébessa | Rapporteuse |
| BENFLISE Hacene | M.A.A | Université de Tébessa | Examineur |

Date de soutenance: 25/06/2019



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa –Tébessa
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

جامعة
FSESUV

فakultة العلوم والعلوم الطبيعية
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Je soussigné(e).

Nom, prénom: *Bouacem Karima*

N° de carte d'étudiant: *34018137/2014*

Régulièrement inscrit (e) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: *chimie des produits naturels*

Intitulé du mémoire: *Etude électrochimique de la pierre d'alun.*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

Fait à Tébessa, le:

Signature de l'étudiant (e):

المجلس الشعبي البلدي
و بتقويض منحه
مدير الإدارة الإقليمية
عزیز مقدودة
07
2019

تبسة في:

الطالبة: بوعون كريمة

الموضوع: تعهد بتصحيح الأخطاء المذكورة

أتعهد وأقر للجنة المناقشة أنه تم تصحيح الأخطاء


الملاحظة بمذكرة التخرج ماستر كيمياء المواد الطبيعية

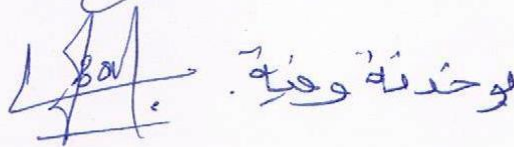
Etude électrochimique de la pierre d'alun


مع فائق الإحترام والتقدير

المعني



الأستاذ المؤطر: 

الأستاذ الرئيس:  لوحدته وحيته.

الأستاذ الممتحن:  بن فليس حساس

ملخص

قمنا بدراسة تأثير حجر الشبة كمتشط لتآكل الصلب الكربوني **API 5L X-60** في محلول حمضي **HCl 1M** باستعمال التقنيات التالية: فقدان الوزن, الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية. أثبتت النتائج أن المركب يمكن أن يلعب دور مثبت جيد للتآكل. حيث بينت تقنية فقدان الوزن أن فعالية التثبيط تتزايد مع ازدياد تركيز المركب و هذه الأخيرة تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة، كما بينت منحنيات الاستقطاب أن المركب له سلوك مثبت من النوع المختلط, وأظهر تمثيل نيكويست أن زيادة التركيز يؤدي إلى زيادة المقاومة و نقصان سعة المكثفة, كما أن نتائج الانثالبي الحر القياسي للامتصاص أثبتت أن الامتزاز على سطح الصلب الكربوني يكون فزيائي تلقائي و وفق نموذج ايزوترم لونغمير.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الصلب الكربوني, الامتزاز, حجر الشبة.

Abstract

The inhibition effect of Alum stone on the corrosion of carbon steel **API 5L X-60** in **1 M HCl** solution was investigated using weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results proved that the compound could serve as an effective inhibitor of the corrosion. The results obtained from these techniques show that, the inhibition efficiency of this inhibitor increased with increase in inhibitor concentration but decreased with rise in temperature. The polarization studies showed that Alum stone compound act as mixed type inhibitor, The Nyquist plots showed that an increasing in Alum stone concentration increases charge transfer resistance and decreases double layer capacitance. The standard free enthalpy of adsorption obtained show that the adsorption of this compound on carbon steel surface is physical adsorption obeys Langmuir's isotherm and be spontaneous.

Keywords: Corrosion inhibition, carbon steel, adsorption, Alum stone.

Résumé

L'effet de pierre d'alun sur la corrosion de l'acier **API 5L X-60** dans la solution **acide chlorhydrique 1M** a été évaluée par les techniques gravimétrique, polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats ont prouvé que le composé pourrait servir comme un inhibiteur efficace de la corrosion. L'efficacité inhibitrice a augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'accroissement de la température. Le tracé des courbes de polarisation dévoile que l'inhibiteur est de type mixte. La représentation de Nyquist montre que l'augmentation de la concentration de la pierre d'alun conduit à l'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de double couche. L'étude de l'enthalpie libre standard obtenue montre que l'adsorption sur la surface de l'acier est physisorption et suit le modèle de l'isotherme de Langmuir spontanément.

Mots clés : Acier au carbone, inhibition de la corrosion, adsorption, pierre d'alun.

DÉDICACE

*Tous les mots ne sauraient pas exprimer la gratitude, l'amour et le respect pour quelqu'un qui m'a donné la force de terminer mes études, qui est toujours avec moi. Je dédie ce travail à « **Mon Frère le Colonel Bouaoune Abdenour**».*

*A ma très chère et adorable **mère**, source de tendresse et d'amour, qui œuvre pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices, pour sa présence dans ma vie, que dieu t'accorde santé. Enfin! Merci tout simplement d'être... ma mère.*

***Mon père**, pour son encouragement. Pour son soutien tout le long de notre vie, pour me voir une femme modèle. Que dieu t'accorde santé et prospérité.*

Merci

*Mes frères mes sœurs et leurs familles qui m'ont encouragé avec leurs amour et leurs soutien, et sont toujours avec moi. En plus, à mes **amies** surtout « **Habiba** », a participé à ma formation, je vous dis merci pour votre soutien.*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pour terminer ce travail.

*Je remercie très sincèrement madame **HANINI Karima** Maitre- assistant à l'université de Tébessa, d'avoir accepté d'encadrer ma recherche et de sa patience, et de m'avoir guidée dans la conduite de ce travail. Je la remercie pour la confiance qui a eue en moi en acceptant de diriger ce travail avec clairvoyance et humanité.*

*Je voudrais exprimer mes remerciement à madame **BOUKHEDENA Wafia** maître de conférence à l'université de Tébessa d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Ainsi pour ses conseils et ses orientations.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **BENFLISE Hacene** Maitre- assistant à l'université de Tébessa, pour l'intérêt qui a accordé à mon travail et en acceptant pour l'examiner. Je le remercie aussi pour ses remarques judicieuses et sa disponibilité.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à **BENAHMED Merzoug**, le professeur à l'université de Tébessa pour son aide et ses conseils et sa grande gentillesse tout au long de cette année.*

Sans oublier de remercier vivement tous les enseignants de la science de la matière qui ont contribué à la formation et l'encadrement dont nous avons bénéficié tout au long de nos études.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

| | |
|-----------------------------|-----|
| Introduction générale | I |
| Références | III |

Chapitre I: Aperçu bibliographique.

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction | 1 |
| I.2. Définition de la corrosion | 1 |
| I.3. Réactions de la corrosion..... | 1 |
| I.4. type de la corrosion | 2 |
| I.4.1 Corrosion chimique | 2 |
| I.4.2 Corrosion électrochimique | 3 |
| I.4.3 Corrosion biologique | 3 |
| I.5 Les formes et les Facteurs responsables de la corrosion..... | 4 |
| I.6 Méthodes de protection contre la corrosion | 5 |
| I.6.1 Protection par revêtements | 5 |
| I.6.1.1 Revêtements métalliques | 5 |
| I.6.1.2 Revêtements non métalliques | 6 |
| I.6.1.3 Protection électrochimique | 6 |
| I.6.2 Protection par l'inhibiteur..... | 6 |
| I.6.2.1 Définitions de l'inhibiteur | 6 |
| I.6.2.2 Classification des inhibiteurs | 7 |
| a- Selon sa nature..... | 7 |
| b- Par réactions électrochimique partielle..... | 8 |
| c- Par mécanisme réactionnel..... | 8 |
| Références | 10 |

Chapitre II: Techniques et procédures expérimentales.

| | |
|-----------------------------------|----|
| II.1. Introduction | 13 |
| II.2. Méthode gravimétrique | 13 |

| | |
|---|----|
| II.3. Méthodes électrochimiques | 14 |
| II.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert | 14 |
| II.3.2. Courbes de polarisation | 15 |
| II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 16 |
| II.4. Les isothermes d'adsorption..... | 18 |
| II.5.Caractérisation de surface de l'acier..... | 19 |
| II.6. Procédures expérimentales | 20 |
| II.6.1. Matériau utilisé | 20 |
| II.6.2. Milieu corrosif | 20 |
| II.6.3. Inhibiteurs utilisés | 20 |
| II.7.Historique et origine de pierre de l'alun | 20 |
| II.7.1.Historique..... | 20 |
| II.7.2 .Origine..... | 20 |
| II.7.3.Composition | 21 |
| II.7.4. L'alun naturel..... | 21 |
| II.7.5. Les forme d'alun..... | 21 |
| II.7.6. Application | 21 |
| II.7.7. Propriété physique | 22 |
| II.7.8.Les trois formes d'alun..... | 23 |
| Références | 25 |

Chapitre III: Résultats et discussions.

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 29 |
| III.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de la pierre d'alun..... | 29 |
| III.2.1. Méthode gravimétrique | 29 |
| III.2.1.1 Protocole suivie lors de l'étude gravimétrique..... | 30 |

| | |
|--|----|
| III.2.1.2. Modèles d'isothermes | 33 |
| III.2.1.3. Mécanisme d'adsorption de pierre d'alun | 36 |
| III.2.1.4. Paramètres d'activation apparente | 39 |
| III.2.2. Méthodes électrochimique | 43 |
| III.2.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps | 44 |
| III.2.2.2 Courbes de polarisation | 45 |
| III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 48 |
| III.2.2.4 Circuit électrique équivalent | 50 |
| III.2.3 Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes | 52 |
| III.3.3 Caractérisation de la surface de l'acier | 53 |
| Références | 55 |
| Conclusion générale | 59 |

| Liste des tableaux | | |
|--------------------|---|------|
| Tableau N° | Titre | Page |
| I.1 | les facteurs principaux de la corrosion. | 4 |
| II.1 | Composition chimique de l'acier API 5L-X60 . | 20 |
| III.1 | L'influence de la concentration de pierre de l'alun sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes température. | 31 |
| III.2 | Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes température. | 34 |
| III.3 | Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L X-60 . | 37 |
| III.4 | Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de solution de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L X-60 . | 39 |
| III.5 | Paramètres d'activations de la dissolution de l'acier dans la solution 1M HCl en absence et en présence de pierre d'alun. | 42 |
| III.6 | Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L-X60 dans 1M HCl sans et avec l'ajout de différentes concentrations de la solution de pierre d'alun. | 47 |
| III.7 | Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier API 5L-X60 sans et avec l'ajout de différentes concentrations de la solution de pierre d'alun. | 49 |

| Liste des figures | | |
|-------------------|--|------|
| Figure N° | Titre | Page |
| I.1 | Corrosion du fer en milieu acide. | 2 |
| I.2 | Facteurs principaux affectant sur la corrosion. | 3 |
| I.3 | Classement des inhibiteurs de la corrosion. | 7 |
| II.1 | Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions. | 15 |
| II.2 | Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel. | 16 |
| II.3 | Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist). | 17 |
| II.4 | LIECA DMLP. | 19 |
| II.5 | Alun de Maroc (original). | 23 |
| II.6 | Alun brillant $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$. | 23 |
| II.7 | Alun poudre $KAl(SO_4) \cdot 9H_2O$. | 23 |
| II.8 | Alun cristal $KAl(SO_4)$. | 24 |
| III.1 | Les différentes étapes suivies lors des essais gravimétriques. | 30 |
| III.2 | Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration de solution de pierre d'alun dans une solution 1M HCl à différentes températures. | 32 |
| III.3 | Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de pierre de l'alun dans une solution 1M HCl à différentes températures. | 32 |
| III.4 | adsorption de Langmuir de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution 1M HCl à différentes températures. | 35 |
| III.5 | L'isotherme d'adsorption de Freundlich de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution 1M HCl à différentes températures. | 35 |
| III.6 | L'isotherme d'adsorption de Temkin de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution 1M HCl à différentes températures. | 36 |
| III.7 | La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température. | 38 |
| III.8 | La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations. | 40 |

| | | |
|---------------|---|----|
| III.9 | La variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. | 42 |
| III.10 | Photographie du dispositif de mesures électrochimique. | 44 |
| III.11 | Evolution du potentiel d'abandon en présence de pierre d'alun à 20°C. | 45 |
| III.12 | Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier API 5L-X60 dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de la solution de pierre d'alun. | 46 |
| III.13 | Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier API 5L-X60 dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de solution de la pierre d'alun. | 48 |
| III.14 | CEE de l'acier API 5L-X60 dans une solution 1M HCl sans et avec l'ajout de pierre d'alun. | 50 |
| III.15 | Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API 5L-X60 dans la solution 1M HCl . | 51 |
| III.16 | Comparaison entre EI% déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de solution de pierre d'alun. | 52 |
| III.17 | Photos de LEICA DMLP de la surface de l'acier API 5L-X60 à 293K. | 53 |

| Symbole | Signification | Unité |
|------------------------|--|---|
| C_{dc} | Capacité de la double couche | $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ |
| C | Concentration | mg/L |
| K_{ads} | Constante d'équilibre du processus d'adsorption | L/mg |
| β_a | Coefficient de Tafel anodique | V/décade |
| β_c | Coefficient de Tafel cathodique | V/décade |
| ΔG°_{ads} | Energie d'adsorption libre | KJ/mol |
| ΔH°_{ads} | Enthalpie standard d'adsorption | KJ/mol |
| ΔS°_{ads} | Entropie standard d'adsorption | J/mol.K |
| E_a | Energie d'activation | KJ/mol |
| E_a° | Energie d'activation en absence de l'inhibiteur | KJ/mol |
| E_a^{inh} | Energie d'activation en présence de l'inhibiteur | KJ/mol |
| ΔH°_a | L'enthalpie standard d'activation | KJ/mol |
| ΔS°_a | L'entropie standard d'activation | J/mol.K |
| Z | Impédance | $\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| $\text{Re}(Z)$ | Partie réelle de l'impédance | $\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| $\text{Im}(Z)$ | Partie imaginaire de l'impédance | $\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| R | Constante des gaz parfaits | J/K.mol |
| V_{corr} | Vitesse de la corrosion | $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ |
| θ | Taux de recouvrement | - |
| EI | Efficacité inhibitrice | % |
| T | Température | $^\circ\text{C}$ |
| T | temps | H |
| R_{tc} | Résistance de transfert de charge | $\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| R_p | Résistance de polarisation | $\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| R_s | Résistance de la solution | Ω |
| Q | Pseudo capacité | $\Omega^{-1} \text{S}^n \text{cm}^{-2}$ |
| n | Paramétré de déviation | - |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion | V/Réf |
| i_{corr} | Densité de courant de corrosion | A cm^{-2} |
| E | Potentiel | V |

| Abréviation | Signification |
|------------------------|--|
| [1], [2],... | Désignation mentionnée dans la partie bibliographique. |
| NACE | National Association of Corrosion Engineers. |
| O, N, S, P | Oxygène, azote, soufre, phosphore. |
| HCl | Acide chlorhydrique. |
| 1 M | Une fois molaire. |
| E_{ocp} | Potentiel à circuit ouvert. |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique. |
| CEE | Circuit électrique équivalent. |
| Hz | Hertz. |
| Min | Minute. |
| Cl⁻ | Chlorure. |
| CPE | Element à Phase Constant |
| EI | Efficacité inhibitrice |
| OCP | Potentiel Circuit Ouvert |
| K | Kelvin |



**Introduction
générale**

Introduction

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre [0.02%] et [1.67%] en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Vue leurs bonnes propriétés mécaniques, les aciers sont largement utilisés dans le monde industrialisé comme matériaux de construction. De plus le coût compétitif de l'acier est un facteur important qui encourage leur utilisation.

Ces matériaux sont soumis à diverses formes de dégradation due à la corrosion, tel que les acides qui jouent un rôle important dans l'industrie surtout dans le raffinage du pétrole, décapage et le nettoyage industriel (détartrage acide) ce qui conduit à des conséquences graves: arrêts de production, remplacement des pièces corrodés, accidents et le mauvais impact sur l'environnement...etc, et qui sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques et écologiques.

L'un des méthodes pour surmonter ce problème, des substances appelées inhibiteurs sont ajoutées aux bains d'acides. Généralement La plupart de ces inhibiteurs sont des composés organiques à base de synthèse qui contiennent des hétéroatomes comme le soufre, l'oxygène, l'azote ... et ils ont une bonne efficacité inhibitrice [1, 2]. Néanmoins, leur utilisation est limitée à cause de leurs coûts, leurs toxicités et non-biodégradabilité [3]. Nos jours, il y a un enjeu important, les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers trouver des inhibiteurs naturels, non toxiques et stables à hautes températures pour remplacer les inhibiteurs chimiques nocifs, comme l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion, qui sont des substances naturelles, facilement disponibles et respectueuses de l'environnement.

Certaines investigations ont été récemment faites sur les propriétés inhibitrices de corrosion des produits naturels d'origine végétale, et ont été révélées qu'une grande majorité de ces produits présentent une bonne efficacité vis-à-vis la corrosion [4 -7].


L'objectif principal de ce travail est l'évaluation de pierre d'alun comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone **API 5L-X60** en milieu acide, et donc de mettre en évidence sur la possibilité pour d'autres substances naturelles efficaces en plus des extraits des plantes.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette recherche qui réparti en trois chapitres suivantes :

- ↳ Le premier chapitre consacré à un aperçu bibliographique sur la corrosion et son inhibition.
- ↳ Le deuxième chapitre présent l'ensemble des techniques expérimentales utilisées lors de ce travail.
- ↳ Le troisième chapitre: Résultats et discussions, qui nous terminons par une interprétation des résultats et conclusion générale.

Références

- [1] Hmamou. D.B, Salghi. R, Zarrouk. A,Zarrok. H, Touzani. R, Hammouti.B, El AssyryA,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, 3(3) p 2031-2041, 2015.
- [2] Ramya. K, Revathi.M, Anupama.K.K, Abraham. J, lectrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid. Materials Chemistry and Physics, 149 p 632-647, 2015.
- [3] Ekpe. U, Ebenso. E, Ibok. U, Inhibitory action of Azadirachta indica leaves extract on the corrosion of mild steel in H₂SO₄, JW Afri. Sci. Assoc, 37 p 13-30, 1994.
- [4] Ebenso. E, Ekpe. U, Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ using Carica papaya leaves extract. W. Afri. J. Biol. Appl. Chem, 41 p 21-27, 1996.
- [5] Avwiri.G.O, Igho. F, Inhibitive action of Vernonia amygdalina on the corrosion of aluminium alloys in acidic media. Materials Letters, 57(22-23) p 3705-3711,2003.
- [6] El-Etre. A, Abdallah. M , El-Tantawy. Z , Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. Corrosion Science 47(2) p 385-395, 2005.
- [7] El-Etre. A, Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. Applied Surface Science, 252(24) p8521-8525, 2006.



Chapitre I
Aperçu
bibliographique

I.1. Introduction

La corrosion revêt une grande importance, car elle affecte de nombreuses structures, elle a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes. Où l'industrie n'est pas sans risques et est l'un des problèmes les plus importants qui menacent l'économie mondiale.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude générale sur la corrosion, et une vision sur les différents facteurs qui influent sur ce phénomène de dégradation. Ainsi quelques méthodes qui permettent la lutte contre la corrosion.

I.2. Définitions de la corrosion

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

Definition 1

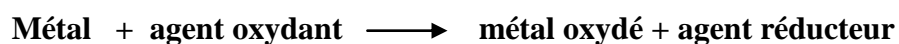
Selon ISO8044, la corrosion est une interaction physico – chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui – même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [1].

Définition 2

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) la corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est-à-dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles – chimique ou pétrochimique – ou d'extraction pétrolière) [2].

I. 3. Réactions de la corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est à la réaction suivant :

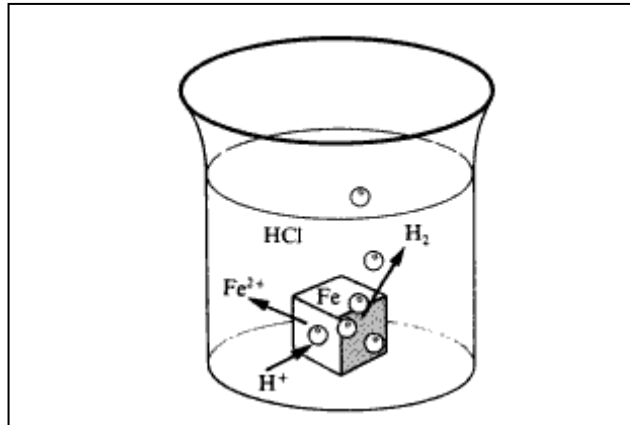
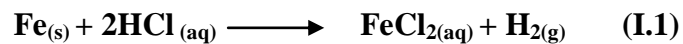
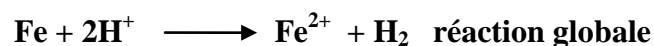
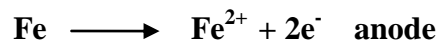


Figure -I.1. Corrosion du fer en milieu acide

La réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique est déterminé par les réactions suivantes [3] :



I.4. Type de corrosion

La substance est soumise à différents processus environnementaux entraînant la corrosion, il existe différentes processus de corrosion : chimique, électrochimique, biologique ... etc.

I.4.1 Corrosion chimique

Elle est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique [4].

I.4.2 Corrosion électrochimique

Du fait de sa complexité, la corrosion électrochimique focalise le plus intérêt des chercheurs, il se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réduction [4].

I.4.3 Corrosion biologique

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des microorganismes. Ceux-ci peuvent produire des composés, tel que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organique qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme desulfovibrio desulfuricans réduisent les sulfates en soufre. Et le soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparait en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers [5].

I.5. Les formes et les facteurs principaux de la corrosion

Ils varient en fonction de la cause de l'impact :

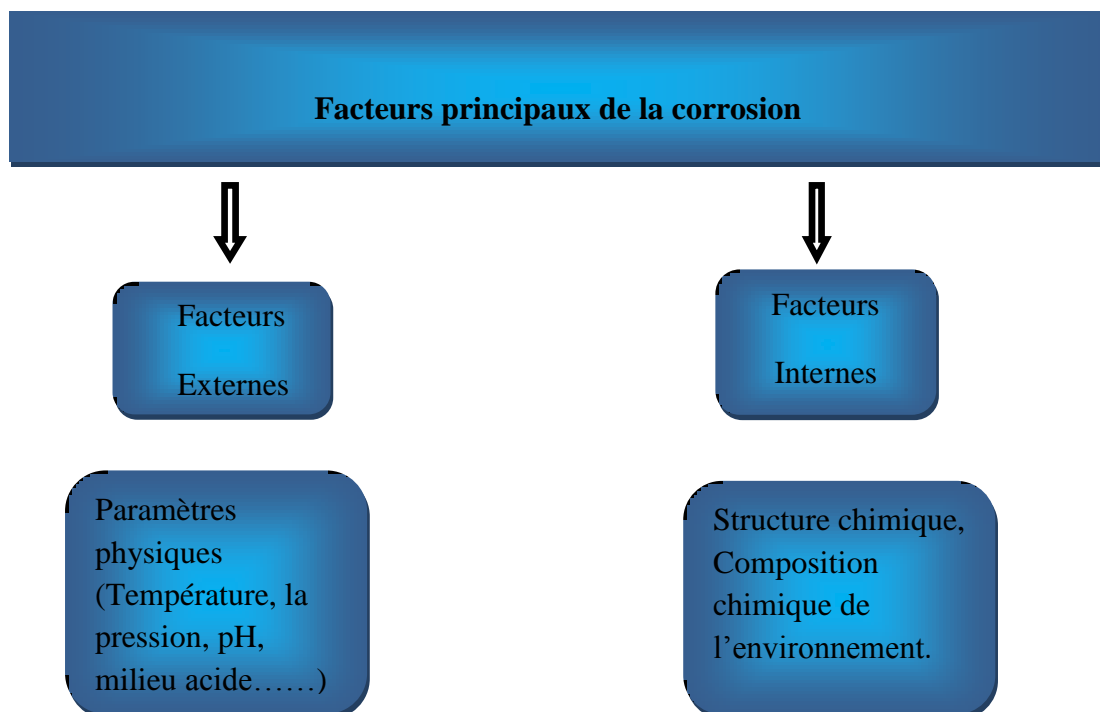


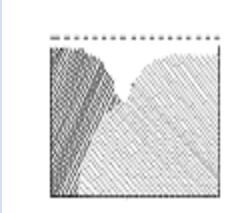
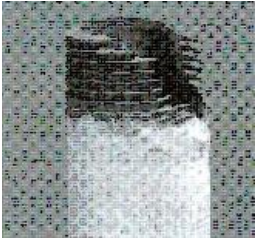
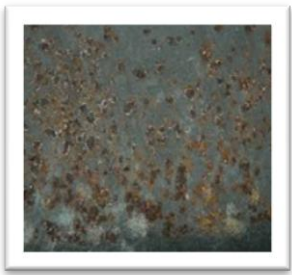
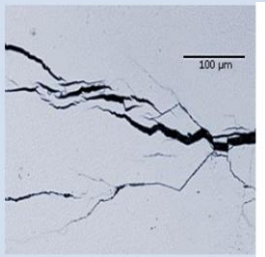


Figure- I.2. Facteurs principaux affectant sur la corrosion

Toutes les formes de corrosion varient en fonction des raisons qui les ont motivées, les formes les plus importantes étant présentées dans le tableau ci-dessous [3] :

| Image montrée | Définition | Formes de corrosion |
|---|---|---|
|  | <p>Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.</p> | <p>Corrosion uniforme</p> |
|  | <p>Est due à une différence d'accessibilité, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.</p> | <p>Corrosion caverneuse</p> |
|  | <p>Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique</p> | <p>Corrosion intergranulaire</p> |
|  | <p>appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.</p> | <p>Corrosion galvanique</p> |
| | | |

| | | |
|---|--|----------------------------------|
|  | Est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. | Corrosion par piqûres |
|  | Est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique | Corrosion sous contrainte |

I.6. Méthode de protection contre la corrosion

Dans le monde industrialisé, l'utilisation des aciers comme matériau de construction est grandement répandu, mais ces aciers sont menacés d'usure, qui est l'un des facteurs les plus importants limitant leur durées de vie, et pour limiter ce phénomène, il existe plusieurs méthodes pour les protéger, on cite:

I.6.1 Protection par revêtements

I.6.1.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Les revêtements métalliques outre leurs effets anti-corrosion remplissent souvent une fonction décorative [6].

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- ❖ Revêtements anodiques
- ❖ Revêtements cathodiques

I.6.1.2 Revêtements non métalliques (organique)

C'est le mode de protection passive appliqué sur les canalisations de transport de produits pétrolier et gazier. Il est important de savoir que l'efficacité de ce type de revêtement repose sur l'absence de défaut, mais en pratique cela quasi impossible [7].

- Les peintures et vernis.
- Résine.
- Matière plastique.

I.6.2 Protection électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation des piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Par exemple des alliages de fer dans les milieux acide (chlorhydrique ou sulfurique). On distingue deux méthodes de protection :

- ✓ La protection cathodique.
- ✓ La protection anodique.

I.6.3 Protection par l'inhibiteur

I.6.3.1 Définitions de l'inhibiteur

a- Selon la norme ISO 8044

Un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [8].

b- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers)

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [2].

Ces composés doivent être très efficaces pour pouvoir être utilisés en très petites quantités et ne pour ne modifient pas leurs propriétés physiques et chimiques.

I.6.3.2 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être produits chimiques synthétiques ou naturels et pourraient être classés par la nature chimique organique ou inorganique, le mécanisme d'action en tant qu'anodique, cathodique ou un mélange anodique-cathodique et par adsorption. En général, les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques. Les inhibiteurs organiques ont à la fois des actions, cathodiques et anodiques (adsorption) [9].

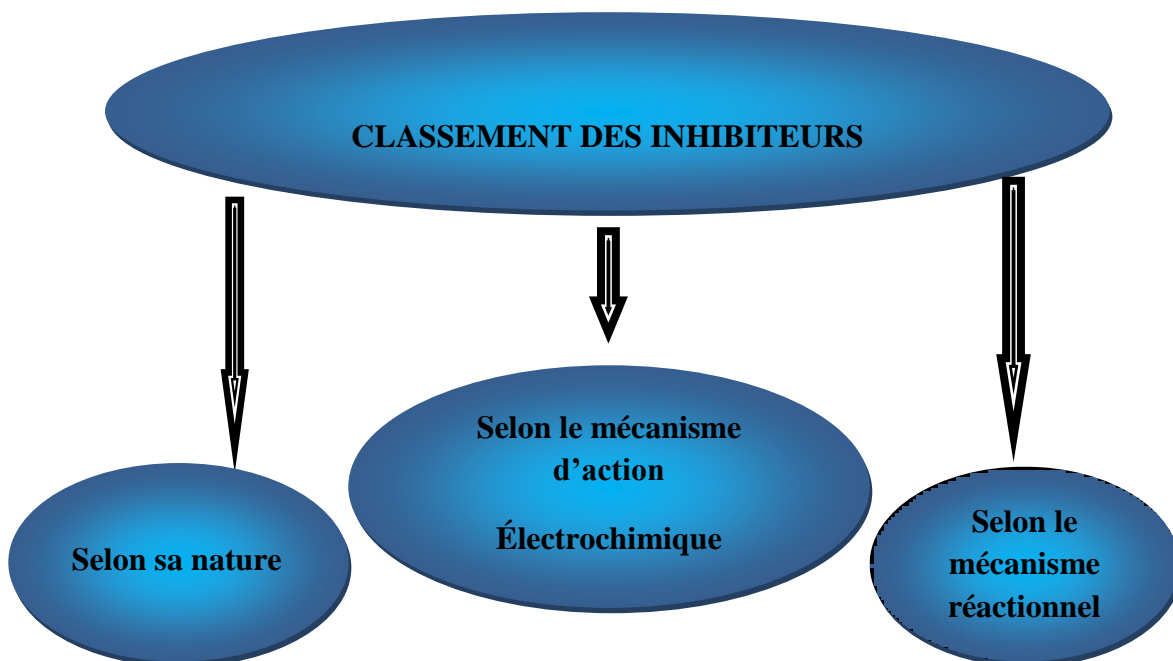


Figure -I.3. Classement des inhibiteurs de la corrosion [3]

a- Selon sa nature

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

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. [10].

- **Inhibiteurs minéraux** Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [11, 12].

b- Par réactions électrochimique partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs:

- ✓ Les inhibiteurs anodiques.
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques.
- ✓ Les inhibiteurs mixtes.

- **Un inhibiteur anodique** est un inhibiteur qui diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

- **Un inhibiteur cathodique** au contraire diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

- **Un inhibiteur mixte**, diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [3].

c- Par mécanisme réactionnel

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par : adsorption, passivation, précipitation ou élimination de l'agent corrosif.

- **Inhibition par adsorption:**

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

- **Inhibition par passivation:**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [13].


- **Inhibition par précipitation:**

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [14].

Référence

- [1] Fiaud. C, Lemaitre. N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13 ,Lavoisier, Paris, 2002.
- [2] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 1965, 4, 79.
- [3] Landolt. D, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitairesromandes, Lausanne, 1993.
- [4] Daufin. G, Talbot. J, Etude de quelques problèmes de corrosion dansl'industrie laitière, Première partie, Généralités sur la corrosion des métaux et alliages, Le Lait ,51(507): p 375-398, 1971.
- [5] Usher. K , Kaksonen .M , Cole A . H , Marney . I . D , Critical review :Microbially influen-ced corrosion of buried carbon steel pipes, International Biodeterioration and Biodegradation, 93 p 84-106 , 2014.
- [6] Bensimon. R, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques,p 49, 50.
- [7] Brou. N. B. S, Mémoire de l'ingénieur d'Etat, Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès, Etude du dimensionnement optimal d'un système de protection cathodique alimenté par énergie solaire, 2010.
- [8] ISO8044, Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions, Norme internationale, Imprimé en Suisse, 1999.
- [9] Dariva. C. G, Galio, A. F, Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. InTech, Chapter 16, p 367-372, 2014.
- [10] Faustin. M, Thèse de doctorat,Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M :Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées),2013.
- [11] Bentiss. F, Lebrini. M, Lagrenee. M,Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n- thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, Corros. Sci, vol. 47,no. 12, p 2915-2931, 2005.
- [12] Schmid. G. M, Huang. H. J, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, Corros. Sci, vol. 20, no. 8, p 1041-1057, 1980.
- [13] Bonora. E. L, Defloria. E, Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies, Papers from 50th ISE Meeting, Pavia, 28, 1999.

- [14] Karima, A, Thèse de doctorat, Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux, 2017.



Chapitre II
Techniques et
procédures
expérimentales

II.1 Introduction

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont les mêmes méthodes d'étude de la corrosion d'une manière générale sans inhibiteurs, qu'elles que soient électrochimiques ou non.

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble de techniques expérimentales utilisées pour évaluer le pouvoir inhibiteur de l'inhibiteur testé dans le cadre de cette étude, aussi une description du matériau et de l'électrolyte.

II.2 La méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. Bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion, de plus, sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm d'un échantillon de surface S , pendant un temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est définie comme une perte de masse par unité de surface et de temps elle est déterminée par la formule suivante [1,2] :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots (II.1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots (II.2)$$

m_1 : C'est la masse de l'échantillon avant l'immersion en mg.

m_2 : C'est la masse de l'échantillon après l'immersion en mg.

S : La surface des échantillons en cm^2 .

t : Le temps d'immersion des échantillons dans la solution en heures.

Le taux de recouvrement θ et l'efficacité inhibitrice EI (%) sont calculés par les équations suivantes [3].

$$\theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots (II.3)$$

$$EI(\%) = \theta \cdot 100 \dots\dots\dots (II.4)$$

V_{corr}^o et V_{corr}^{inh} sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif sans et avec addition de l'inhibiteur.

La technique de perte en poids, ne permet pas l'approche à des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion, ce qui fait appel à des techniques plus complètes, on parle ici à des techniques électrochimiques.

II.3 méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de choisir et de déterminer les concentrations optimales pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Généralement, ces méthodes sont classées en deux catégories :

- ✚ Les méthodes stationnaires.
- ✚ Les méthodes non stationnaires (transitoires).

Dans ce chapitre, on va présenter juste les techniques utilisées dans le cadre de notre étude.

II.3.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, cette technique apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface électrode de travail / électrolyte (corrosion, passivation), et indique le type de l'inhibiteur [4].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédances électrochimiques.

La courbe de la figure suivante illustre les différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersion [5] :

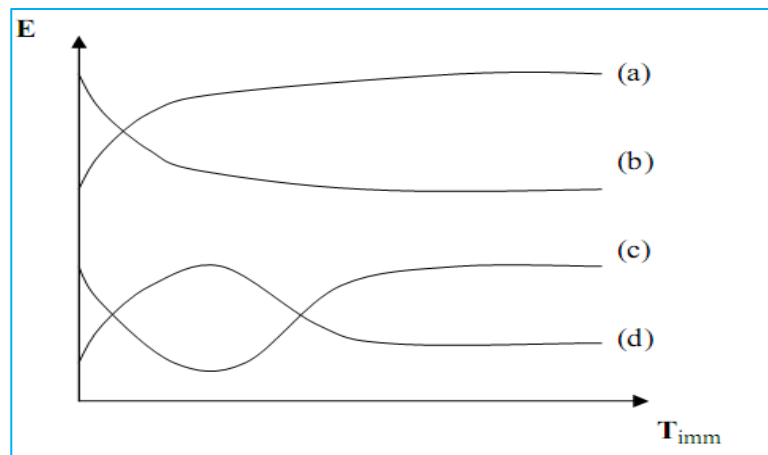


Figure – II.1: Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

II.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [6].

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion [7,8].

La courbe de polarisation globale comprend deux domaines apparents :

- ✚ Le domaine cathodique.
- ✚ Le domaine anodique.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, 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.2**).

Il suffira d'extrapoler jusqu'à leur point d'intersection les tronçons rectilignes de la courbe $\text{Log } i_{\text{corr}} = f(E)$: la cote d'abscisse de ce point d'intersection sera le potentiel de corrosion E_{corr} et la cote d'ordonnée correspondante, le logarithme du courant de corrosion i_{corr} .

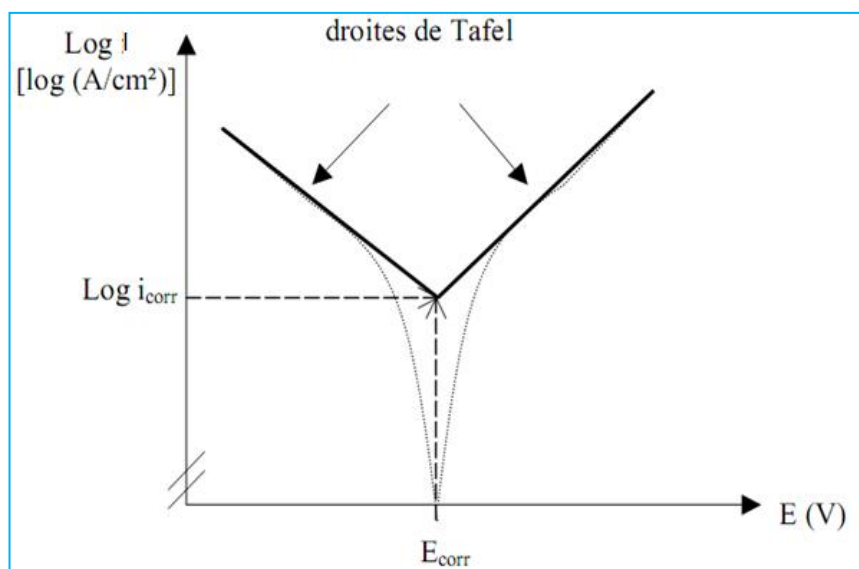


Figure-II.2: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette représentation permet de déterminer (i_{corr} , β_a et β_c). Paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion [9.10].

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [11.12] :

$$EI\% = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \dots\dots\dots (II.5)$$

i_{corr}° et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales [13.14].

La mesure d'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [15].

Parmi les différentes méthodes transitoires la méthode d'impédance est la plus utilisée en corrosion. On l'applique entre autres à l'étude de mécanisme réactionnel, à la caractérisation de couches superficielles [16].

Les mesures dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs réelles de l'impédance en abscisse et la partie complexe en ordonnée (figure II.3).

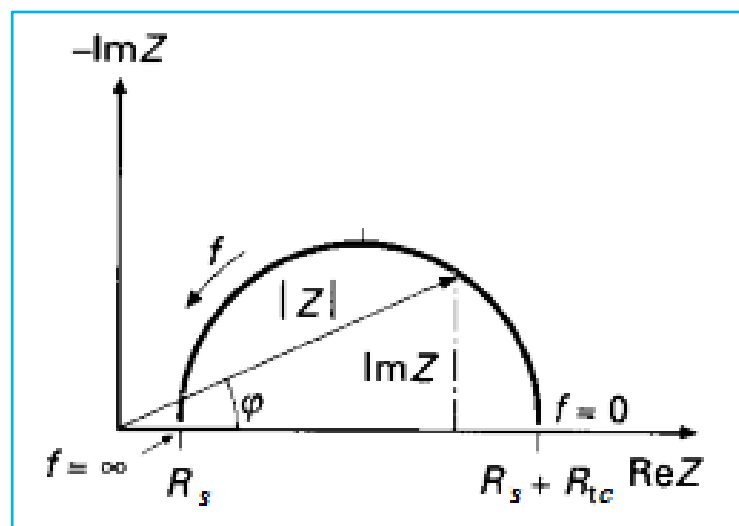


Figure-II.3: Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système.

- ✓ La résistance de la solution (R_s).
- ✓ La résistance de transfert de charges (R_{tc}).
- ✓ La capacité de double couche (C_{dc}).

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [11.12] :

$$EI\% = \frac{R_{tc} - R^{\circ}_{tc}}{R_{tc}} \times 100 \dots\dots\dots (II.6)$$

R_{tc} : En présence de l'inhibiteur.

R°_{tc} : En absence de l'inhibiteur.

II. 4. Les isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par différents type d'isothermes [17].

Les observations expérimentales ont mené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques (Langmuir, Temkin, Freundlich...) pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus connu, c'est le modèle de Langmuir qui suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun des ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, les interactions entre les particules adsorbées sont négligées [15].

Langmuir a établi une équation de la forme:

Langmuir: $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$

θ : est le taux de recouvrement de la surface.

C : est la concentration de l'inhibiteur.

K_{ads} : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement (θ) varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur. Selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption est inversement proportionnelle à θ :

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K) \dots\dots\dots (II.7)$$

R : 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : Température en Kelvin.

$C_{solvant}$: la concentration de l'eau dans la solution en mg L⁻¹ est 10⁶.

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

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K + \frac{1}{\alpha} \ln C \dots\dots\dots (II.8)$$

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \theta = \ln K + \alpha \ln C \dots\dots\dots (II.9)$$

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

II.5. Caractérisation de surface de l'acier

Pour la caractérisation de la surface de notre acier nous avons utilisé Microscope de polarisation **LEICA DMLP**.

Les composants du microscope polarisant **LEICA DMLP** comprennent :

- ❖ Tube trinoculaire avec orientation du réticule dans l'oculaire, diviseur de faisceau 50/50.
- ❖ Analyseur 180^0 , rotatif.
- ❖ Tourelle d'objectif centrable à 5 positions avec plaque à ondes entières.
- ❖ Platine tournante à 360^0 avec support de platine et support de condensateur.
- ❖ Condenseur achromatique apl A0.9 POL.
- ❖ Polariseur rotatif LICT / P et filtre bleu.
- ❖ Support avec éclairage halogène 12V/ 100W, réglage grossier et fin coaxial.
- ❖ Objectifs (plan C4x), (plan N10x), (PL Fluotar 20x), (PL Fluotar 40x) et (plan HI 50x).



Figure-II.4: LEICA DMLP

II.6. Procédures expérimentales

II.6.1. Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est un acier au carbone de type **API 5L-X60** dont la composition est détaillée dans le tableau **II.1**.

Tableau-II.1: Composition chimique de l'acier **API 5L-X60**.

| Elément | Carbone | Manganèse | Phosphore | Soufre | Fe |
|---------|---------|-----------|-----------|--------|----------|
| % | 0,26 | 1,35 | 0,03 | 0,03 | Le reste |

II.6.2. Milieu corrosif

Le milieu d'étude est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire obtenue par la dilution, à l'eau distillée, de l'acide commerciale grade 37% (Merck).

II.6.3. Inhibiteurs utilisés:

Dans le présent travail, on a étudié l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier **API 5L-X60** par la pierre de l'alun.

II.7. Historique et origine de pierre de l'alun

II.7.1. Historique

L'alun est connu depuis l'Antiquité mais surtout à partir de l'époque médiévale jusqu'à nos jours. C'est en orient que l'alun a commencé à être connu. On ne sait pas précisément à quel endroit ni à quelle époque il a été fabriqué, mais l'une des plus anciennes mines était à Rocca « roche », une ville de Syrie. Cette version est néanmoins contestée par certains scientifiques. Ils hésitent à croire que le nom (alun de roche) vienne de cette ville.

Plutôt que de l'état natif du sulfate double d'alumine et de potasse disposé en roche dans certaines localités, ou de la forme que l'on donnait dans les fabriques d'orient [18].

II.7.2. Origine

L'alun (du grec alos,) est chronologiquement le premier minerai d'aluminium. C'est un sulfate double d'aluminium et de potassium, dont on tirera l'alumine [19].

II.7.3. Composition

L'alun ou alun sont généralement des sulfates complexes d'aluminium et d'un ou plusieurs autres métaux : potassium, sodium, (ammonium), magnésium, fer, ect.

Dans cette étude, un inhibiteur de la pierre d'alun d'origine naturelle a été utilisé tant qu'inhibiteur différent des inhibiteurs naturels des plantes précédemment utilisés.

II.7.4. L'alun naturel

Sont des sulfates qui résultent de l'action de fluides acides d'origine fumerolienne, Hydrothermale, sur des roches riche en aluminium de quelque nature qu'elles que soient. Mais à cause du rôle important quoique non exclusif que jouent dans ces phénomènes les émanations liées au volcanisme, ce sont fréquemment dans des formations volcanique que se rencontrent les gisements d'alun naturels.

II.7.5. Les formes d'alun

Il existe trois formes d'alun :

Deux formes d'hydratation : l'alun brillant et l'alun poudre.

Une forme déshydraté : c'est l'alun cristal [20].

II.7.6. Application

La pierre d'alun (produit naturel) était très populaire, très utilisé et donc d'une importance capital indispensable à l'exercice de certains métiers, dans la fabrication de nombreux produits, à la santé de l'homme et dans l'art, il était précieux [18].

Ses utilisation sont nombreuses et la fois les domaines de la vie courante et d'occupation spécialisées. Comme utilisation banales ou peut citer.

- ✓ **La purification de l'eau potable boueuse :** Qui utilise les propriétés d'absorption de l'alumine libérée par sa solubilisation dans l'eau provoquant la sédimentation des éléments en suspension. Il est utilisé dans le traitement de l'eau [21,22].
- ✓ **La réparation des objets de pierre cassés :** En association à du gypse pour la fabrication d'une colle [20].
- ✓ **La conservation des produits alimentaires :** Comme le séchage du poisson.

- ✓ **La facilité d'emploi :** Il suffit de l'appliquer en sortant de la douche, après s'être séché et avoir légèrement humidifié le cristal. Rien à voir avec les déodorants habituels qui souvent laissent des traces sur les vêtements, et parfois bloquent tout le processus de transpiration [23].
- ✓ **En cosmétologie :** La pierre d'alun est un cristal blanc translucide et inodore utilisé après rasage pour stopper l'hémorragie ou comme anti-transpirant pour ses pouvoirs astringent et hémostatique. En fait, elle n'empêche pas la transpiration. Cette pierre dépose une fine couche saline à la surface de la peau, qui empêche la prolifération des bactéries et donc la libération des mauvaises odeurs. Son usage s'est grandement popularisé dans le domaine cosmétique et plus particulièrement dans les déodorants. On la retrouve également dans les dentifrices, les rouges à lèvres, les teintures capillaires et les après shampoings [24].
- ✓ **En teinturerie :** Les berbères ont utilisé très tôt, l'alun pour le mordantage qui permet de fixer les couleurs sur les fils de laine et plus tard de coton ; Certes toutes les teintures n'exigent pas l'utilisation d'un mordant, mais la plupart le demandent, l'alunage améliorant de surcroît la tenue des tissus.

Cet emploi de l'alun est considéré comme une matière colorante du cuir alors qu'un fait il agit comme un tanin végétale, est plutôt réservé à productions soignées, fines et souples [25].

- ✓ **En médecine :** L'alun est utilisé comme médicament en Chine, il a les propriétés d'assécher et d'obturer les sources de liquides. Pour ce qui est du traitement des affections banales, ses usages principaux se trouvent dans les domaines de l'hygiène buccale et des soins dentaires, du traitement des blessures occasionnées par les morsures d'animaux et enfin dans celui d'affection dermatologique. La pierre d'alun est utile pour stopper les petits saignements des coupures ou encore pour guérir un aphte. Elle est particulièrement recommandée pour les personnes ayant la peau sensible après épilation par exemple [20.23].

II.7.7. Propriété physique

- **Formule :** Alun de potasse $KAl(SO_4)_2 \cdot H_2O$.
- **Etat physique :** solide cristallin, poudreux, Blanc, Transparent, Cassure Conchoïdale.
- **Solubilité :** soluble dans l'eau.
- **PH :** < 3.3 solution aqueuse 0.2M [23].
- **Densité :** L'alun liquide compris entre 1.2 à 1.36 [26].

Point de fusion : Fusible à 92°C (fusion aqueuse), il se prend en une masse vitreuse au refroidissement qui est dit (alun de roche).



Figure- II.5 Alun de Maroc (original)

II.7.8. Les trois formes d'alun

✚ L'alun représente sous deux formes d'hydratation différentes :



Figure-II .6 Alun brillant $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Figure-II.7 Alun poudre $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

✚ Le cristal totalement déshydraté

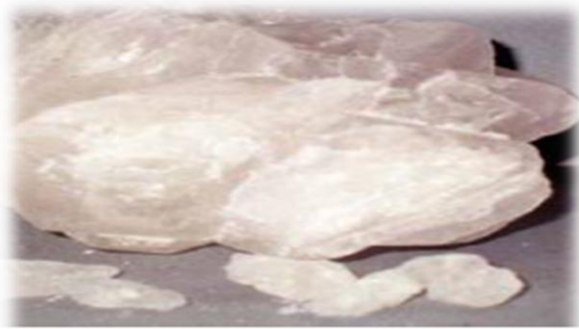


Figure-II.8 Alun cristal $KAl(SO_4)$ [20].

Références

- [1] Deng.Li. X. S, Fu. H, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. Corrosion Science62 ,p 163-175, 2012.
- [2] Okafor. P. C, kpi.M.E, Uwah. I.E,Ebenso. E.E, .Ekpe.U.J ,Umoren .S.A , Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, Corrosion Science, 50(8) p 2310-2317, 2008.
- [3] Daoud, D, Tahar.D, Hanane.H ,Salah.C, Mousa.AI-N ,Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, Corrosion Science, p 21-37,2015.
- [4] Christian .F, Inhibiteur de corrosion. Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie. , vol. MB3, noM160, p. M160.1-M160 ,16, 1990.
- [5] Liening.E.L, Electrochemical Corrosion Testing Techniques. National Association of Corrosion Engineers, Process Industries Corrosion--the Theory and Practice, p 85-122, 1986.
- [6] Bommersbach. P, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, INSA Lyon,2005.
- [7] Mendibide. C, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques,mécaniques et tribologiques, N°d'ordre: 03ISAL0039, P34-43,2003.
- [8] Assouli.B , Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) etINSA (Lyon-France) ,Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin , N° d'ordre : 02ISAL0103, P 45-54,2002.
- [9] Mekki. D. M, Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion.Séminaire de l'institut algérien du pétrole, Boumerdes, 20 au 24 mars, 2004.
- [10] Jaubert. L, Thèse de doctorat, INAS de Lyon Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : Utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, P 15-31,2005.
- [11] Abdel-Gaber, A.M, Abd.-El-NabeyI B.A, SidahmedA. M, El-ZayadyM, Saadawy. M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corrosion science, 48(9) p 2765-2779, 2006.

- [12] Pereira, S.S.d.A.A, Michelle. M.P, Tatiana. L.F, Mariana.M,Thaís .G.S,Dalva. C.L, Lílian. F. S,Eliane.D, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion science*, 65p 360-366,2012.
- [13] Xu. F, Duan. J, Zhang .S, Hou. B, Mater. Lett. 62 , p 4072–4074 , 2008.
- [14] Silva. A, D’Elia. E, Corros. Sci. 52 p 788–793, 2010.
- [15] Landolt. D, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12,5 Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [16] Landolt. D, Traité de matériau, corrosion et chimie de surface des métaux. Presses polytechniques et universitaire romandes, Lausanne, 1993.
- [17] Faustin. M, Thèse de Docotorat en Chimie, Université des Antilles et de la Guyane ,2013.
- [18] Delange. J, La pierre d’alun ,2011.Edition d’or, Disponible sur : <<http://www.editions-chariot-dor.fr.pdf>>, (Consulté le 22 janvier 2017).
- [19] Wefers. K, Mistra. C, Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Technica Paper n°19 revised, Alcoa Laboratories, 1987.
- [20] Vacca. S, 2003. Préparation et usages de l’alun blanc(BAIFAN) dans la Chine de la fin des ming,Disponible sur:<http://www.asie.Org/uploaded_files/congress/t_01_vaacca_stephane.pdf>, (Consulté le 26janvier 2017).
- [21] Hélène .R, L’eau et santé publique, Document de soutien à l’atelier de travail de la commission, Montréal, du 15 juin1999.
- [22] Colin. L, Julien.F, Mourad. K, Évaluation d’un procédé de coagulation- floculation au chitosane pour l’enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles,décanat à la recherche et au transfert technologique ecole de technologie supérieure(ÉTS) 1100, 2008.
- [23] La pierre d’alun,2017, Disponible sur:<alun.com/pierred'alun/vertus.html>, (Consulté en février 2017).
- [24] Beylot. G, Les soins déodorants et anti transpirants , Actualités pharmaceutiques, 509 : p 51-54, 2011.

- [25] Lange. D, Mauny. R, 1986. « Alun », in Gabriel Camps (dir.), 4 | Alger – Amzwar, Aix-en-Provence, Edisud (« Volumes », no 4), [En ligne], mis en ligne le 01 décembre 2012, Disponible sur : < <http://encyclopedieberbere.revues.org/2455> >.
- [26] Univar Inc, 2015, Fiche signalétique, Aluminium sulphate 48 % solution. Disponible sur:<https://www.plantproducts.com/fr/image/aluminum_sulphate_48_FTSS_EXP2018-06-08.pdf >, (Consulté le 17 mai 2017).



Chapitre III
Résultats et
discussions

III.1. Introduction

Dans cette étude, Le pouvoir inhibiteur de l'effet de la solution de pierre d'alun sur la corrosion de l'acier API 5L-X60 en milieu HCl 1M a été évalué, et pour cette évaluation nous avons utilisées les techniques expérimentales suivantes :

- ❖ La méthode gravimétrique
- ❖ Les méthodes électrochimiques

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats obtenus à partir de ces méthodes.

III.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de la pierre d'alun

III.2.1. Méthode gravimétrique

Est une méthode manuelle classique qui nécessite des attentions pour obtenir des résultats corrects et analytiquement corrects, cette méthode nous permet de connaître le taux de corrosion et d'évaluer l'efficacité en fonction de la concentration de l'inhibiteur sélectionné. Cette méthode se fait selon les étapes suivantes :

- ❖ Avant chaque essai les échantillons des aciers qui ont la forme cubique de dimension $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ subissent un prétraitement, qui consiste en un polissage aux papiers abrasifs de différentes granulométries de plus en plus fine (400, 800, 1200, 2000)
- ❖ Après le calcul de leur surface, ils sont rincés à l'acétone puis lavés avec de l'eau distillée.
- ❖ une fois séchés, les échantillons sont pesés, puis sont suspendus dans une solution 1M HCl aéré, stagnante pendant 2 heures en absence et en présence de différentes concentrations de solution de pierre d'alun à différentes température.

III.2.1.1 Protocole suivie lors de l'étude gravimétrique

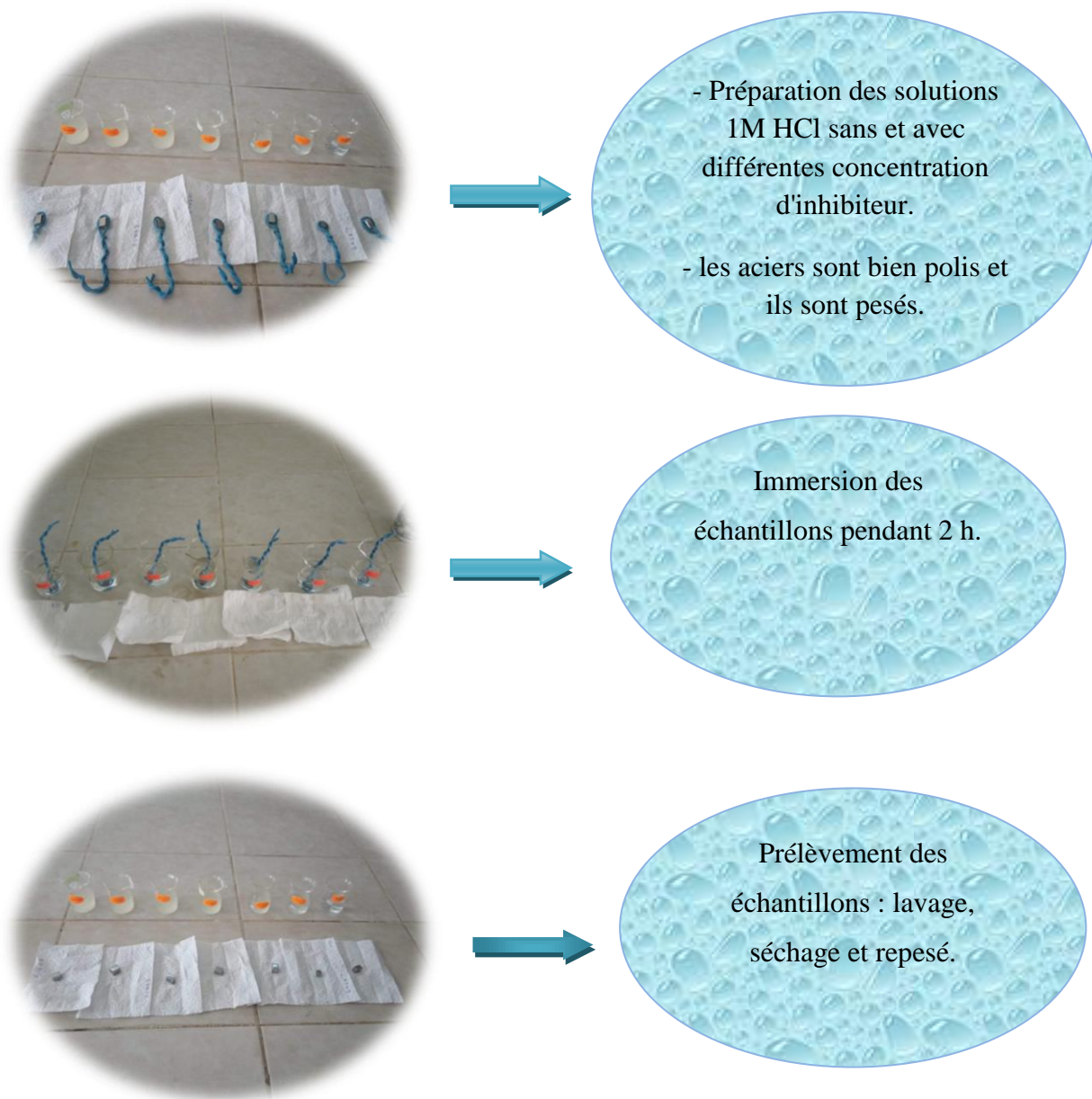


Figure-III.1. Les différentes étapes suivies lors des essais gravimétriques.

La vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont donnés par les relations suivantes:

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

Δm : La perte en masse en mg.

S : La surface des échantillons en cm^2 .

t : Le temps d'immersion des échantillons dans la solution en heures.

$$\theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots (III.2)$$

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \cdot 100 \dots\dots\dots (III.3)$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

Tableau- III.1: L'influence de la concentration de pierre de l'alun sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes température.

| C_{ppm} | A 20C° | | | A 30C° | | | A 40C° | | |
|--------------|---------------------------------------|----------|-------|---------------------------------------|----------|-------|---------------------------------------|----------|-------|
| | V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$) | θ | EI % | V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$) | θ | EI % | V_{corr} ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$) | θ | EI % |
| Blanc | 0.1232 | - | - | 0.1630 | - | - | 0.2538 | - | - |
| 50 | 0.0315 | 0.7443 | 74.43 | 0.0814 | 0.5006 | 50.06 | 0.1646 | 0.3514 | 35.14 |
| 100 | 0.0289 | 0.7654 | 76.54 | 0.0582 | 0.6429 | 64.29 | 0.1374 | 0.4586 | 45.86 |
| 150 | 0.0285 | 0.7686 | 76.86 | 0.0511 | 0.6865 | 68.65 | 0.1345 | 0.4700 | 47.00 |
| 200 | 0.0177 | 0.8563 | 85.63 | 0.0379 | 0.7674 | 76.74 | 0.1013 | 0.6008 | 60.08 |
| 250 | 0.0167 | 0.8644 | 86.44 | 0.0376 | 0.7693 | 76.93 | 0.1006 | 0.6036 | 60.36 |
| 300 | 0.0145 | 0.8823 | 88.23 | 0.0332 | 0.7963 | 79.63 | 0.0840 | 0.6690 | 66.90 |

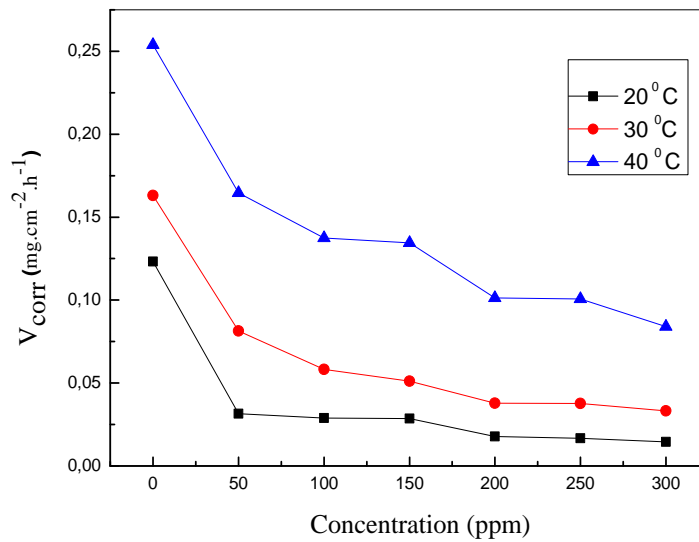


Figure-III.2: Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration de solution de pierre d'alun dans une solution **HCl 1M** à différentes températures.

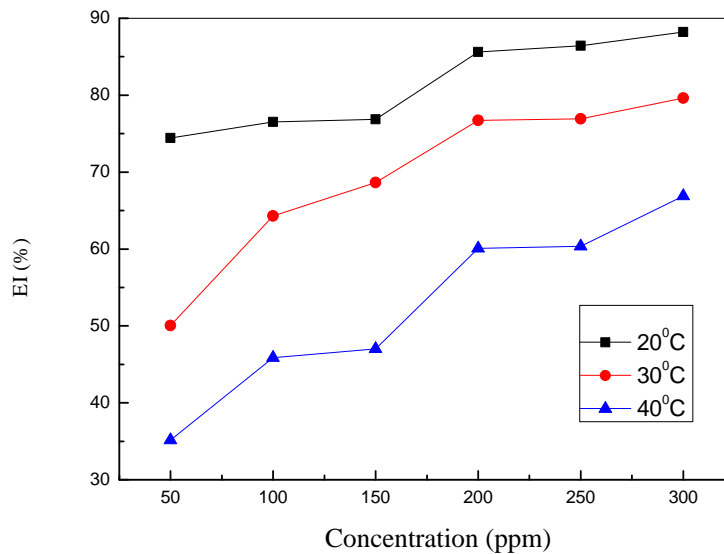


Figure-III.3: Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de pierre de l'alun dans une solution **HCl 1M** à différentes températures.

D’après les résultats illustrés dans le tableau III.1, et l’examen des figures III.2 et III.3 on peut conclure que:

- L’augmentation de la concentration de Pierre d’alun conduit à la diminution de vitesse de corrosion et une augmentation de l’efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d’inhibition de l’ordre de 88.23 % à 300 ppm, qui correspond à la concentration critique de cet solution, indiquant une bonne propriété inhibitrice de pierre d’alun.
- Dans la gamme de température étudiée, on constate que l’augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion, et une diminution de l’efficacité inhibitrice, ces résultats indiquent que la température est un facteur susceptible de modifier l’interaction entre le métal et le milieu acide en absence et en présence de l’inhibiteur [1].

Les résultats de l’effet de la température sur la vitesse de corrosion et l’efficacité inhibitrice montre aussi le comportement positif de pierre de l’alun sur la protection contre la corrosion dans la gamme de température étudiée.

III.2.1.2. Modèles d'isothermes

L’adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de l’inhibiteur se fixent sur la surface de l’acier selon divers processus : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption, pour connaître le type d’adsorption, on doit tester plusieurs modèles d’isothermes. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes de **Langmuir, Temkin, Freundlich** [2, 3,4].

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes:

Langmuir: $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$ (III.4)

Temkin: $\theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$ (III.5)

Freundlich: $\log \theta = \log K + \alpha \log C$ (III.6)

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbés.

K_{ads} : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Après le tracé des différentes isothermes à différente température qui sont présentés dans les figures III.4, III.5 et III.6, les valeurs de coefficients de régressions sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau-III.2: Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes température.

| Modèle d'isotherme | Coefficient de corrélation | | |
|--------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| | 20C° | 30C° | 40C° |
| Langmuir | 0.99391 | 0.99774 | 0.95938 |
| Temkin | 0.77668 | 0.97259 | 0.91709 |
| Freundlich | 0.78464 | 0.95698 | 0.94461 |

Le coefficient de corrélation (r^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes. Dans le domaine de concentrations et températures étudiées, nous avons optés pour l'isotherme de Langmuir, ce qui nous permet de dire que pierre d'alun s'adsorbe sur la surface selon le modèle de Langmuir.

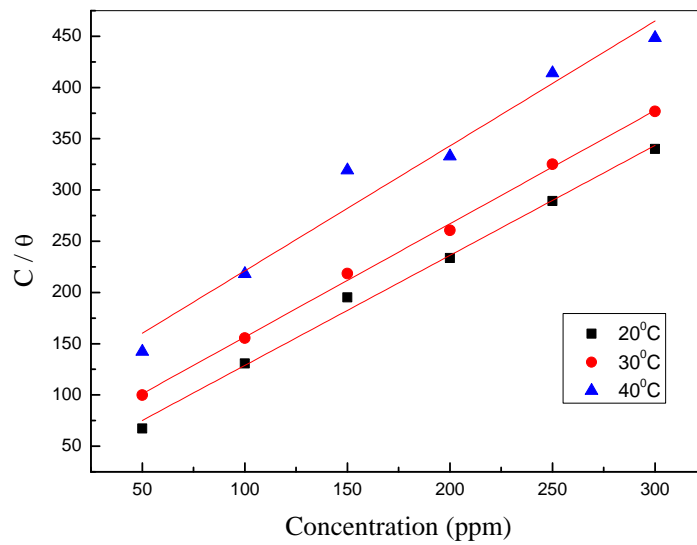


Figure- III.4: L'isotherme d'adsorption de Langmuir de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

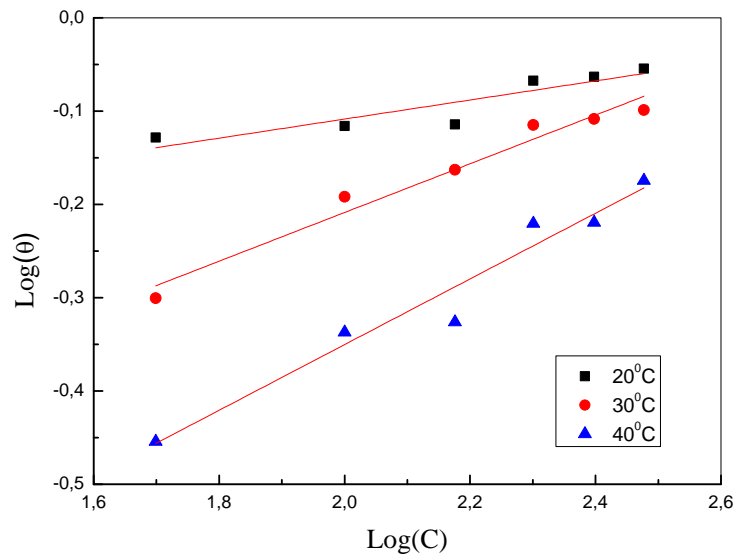


Figure -III.5: L'isotherme d'adsorption de Freundlich de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

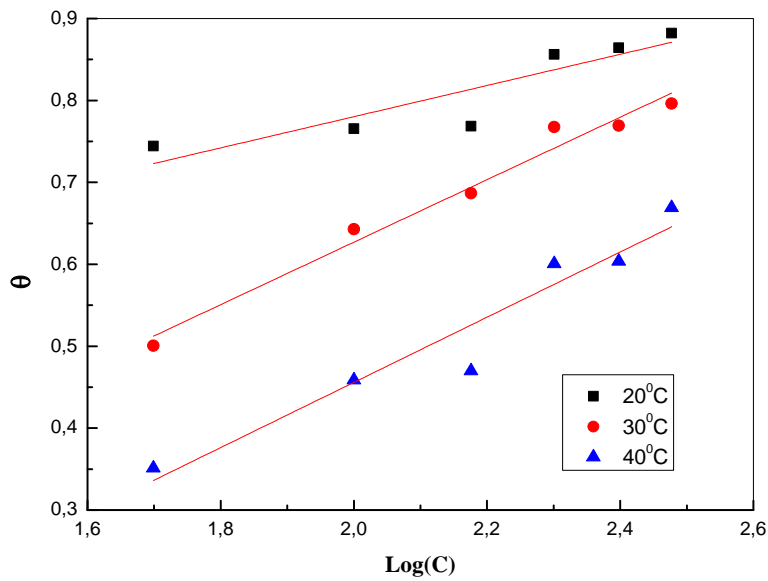


Figure -III.6: L'isotherme d'adsorption de Temkin de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

III.2.1.3. Mécanisme d'adsorption de pierre d'alun

Le tracé de l'isotherme de Langmuir Figure III.4 permet la détermination de la constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}) de l'inhibiteur à chaque température, par laquelle on peut calculer l'enthalpie libre d'adsorption ΔG°_{ads} en utilisant la relation (III.7) [5, 6].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots\dots\dots (III.7)$$

R: la constante des gaz parfait = $8,314JK^{-1}mol^{-1}$

T: la température en Kelvin.

$C_{solvant}$: La concentration de l'eau dans la solution en $mg.L^{-1} = 10^6$

Tableau III.3: Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L X-60.

| Température C° | r ² | K _{ads} (L mg ⁻¹) | ΔG° _{ads} (Kj/mol) |
|----------------|----------------|--|-----------------------------|
| 20 | 0.99391 | 0.0466 | -26.18 |
| 30 | 0.99774 | 0.0218 | -24.33 |
| 40 | 0.95938 | 0.0101 | -22.46 |

Les signes négatives de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption de solution de pierre d'alun sur la surface métallique [7]. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} voisines de **-20 KJ/mol** ou moins négatives sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé et l'adsorption est de type physique (physisorption) alors que celles proches de **-40 KJ/mol** ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique, dans ce cas l'adsorption est de type chimique (chimisorption) [8,9].

Les valeurs de ΔG°_{ads}, tableau III.3, calculées lors de cette étude, sont voisines de -20 kJ. mol⁻¹, ce qui confirme que la pierre d'alun est physisorbé sur la surface métallique. La grande valeur de K_{ads} donne une meilleure efficacité d'inhibition en raison d'une forte interaction électrique entre la surface de l'acier et les molécules inhibitrices d'adsorption, tandis qu'une petite valeur de K_{ads} compromettant que de telles interactions entre les molécules inhibitrices adsorbantes et la surface métallique sont plus faibles indiquant que les molécules inhibitrices sont facilement amovibles par les molécules de solvant de la surface [10].

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculé en utilisant la relation de **Van't Hoff III.8 [5, 11]:**

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \dots\dots\dots \text{(III.8)}$$

Par intégration, l'équation devient comme suit:

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + A \dots\dots\dots \text{(III.9)}$$

A : Constante d'intégration.

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$ d'où on peut tirer la valeur de (ΔH°_{ads}) .

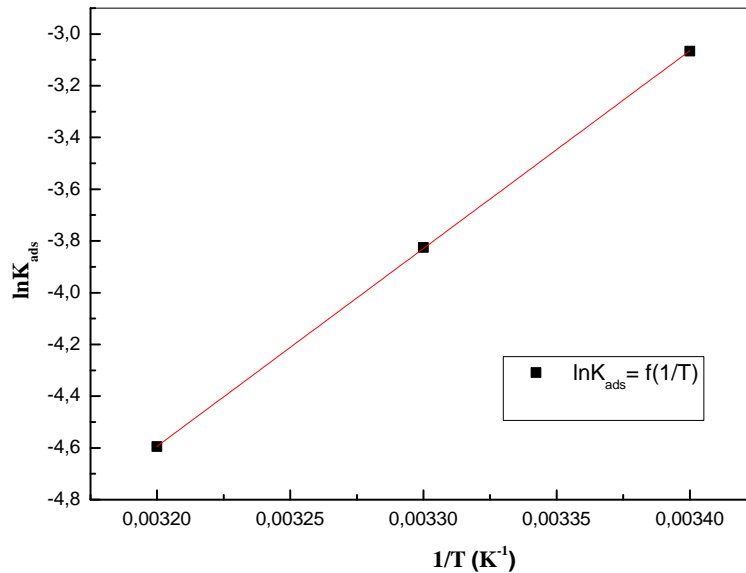


Figure- III.7: La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption ΔS°_{ads} sont tirées à partir de la relation de Gibbs Helmholtz [5, 11].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots\dots\dots (III.10)$$

Alors:

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \dots\dots\dots (III.11)$$

Les valeurs des énergies d'adsorption ΔG°_{ads} , l'enthalpie ΔH°_{ads} et l'entropie ΔS°_{ads} sont regroupés dans le tableau III.4:

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de solution de pierre d'alun sur la surface de l'acier API 5L X-60.

| Température C° | ΔG°_{ads} (KJ/mol) | ΔH°_{ads} (KJ/mol) | ΔS°_{ads} (J/mol.K) |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 20 | -26.18 | -63.56 | -127.57 |
| 30 | -24.33 | | -129.47 |
| 40 | -22.46 | | -131.30 |

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué à la chimisorption, par contre le processus d'adsorption exothermique ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer à la physisorption et/ou la chimisorption [8, 12]. L'enthalpie standard d'adsorption de ΔH°_{ads} calculée à partir de la relation de **Van't Hoff** est égale à **-63.56 KJ/mol**, ce résultat suggère le caractère exothermique. Ce qui confirme le résultat précédent (adsorption physique de pierre d'alun sur la surface de l'acier) cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température [13].

Les valeurs de l'entropie ΔS°_{ads} en présence de pierre d'alun sont négatives, impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [12.14].

III.2.1.4. Paramètres d'activation apparente

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [15,16] utilisent l'équation d'**Arrhenius** (III.12), pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln V_{corr}$) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (1/T):

$$\ln V_{corr} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots \text{(III.12)}$$

E_a : Energie d'activation apparente

A: Paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius

La figure III.8 est le tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{\text{corr}}/1/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence de pierre d'alun.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations de pierre d'alun et à différentes températures sont regroupées dans le tableau- III.5. Ci-dessous.

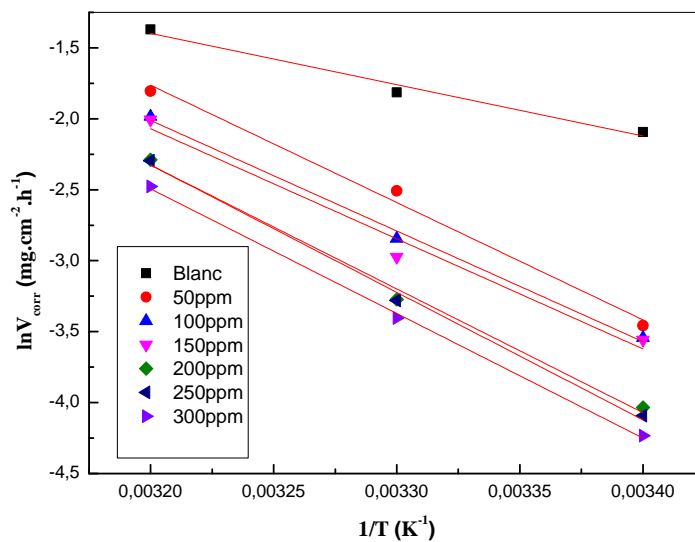


Figure- III.8: La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.

La comparaison de l'énergie d'activation obtenue en présence E_a° et en absence E_a^{inh} d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici [19] propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue:

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a^\circ$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a^\circ$ présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température. Putilova et *al.* considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption: à des faibles températures l'inhibiteur

est adsorbés physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [20].

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a^\circ$ cette catégorie ne présente pas l'évolution du pouvoir protecteur avec la température, très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

D'après les résultats listés dans le tableau III.5 on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [9,17, 18].

Les variations des valeurs de E_a° peut être attribuée à l'effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier.

L'alternative formulation d'Arrhenius permet de calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation (Tableau-III.5) du processus de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide. Elles sont données par l'équation suivante [17-21].

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a^0}{R} \right] - \frac{\Delta H_a^0}{RT} \dots \dots \dots \text{(III.13)}$$

N_a : Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ atome/mol.

h : Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J/K.

La variation du $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$ est une droite (Figure- III.9) avec une pente de $-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{R}$ et une ordonnée à l'origine égale $\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}$.

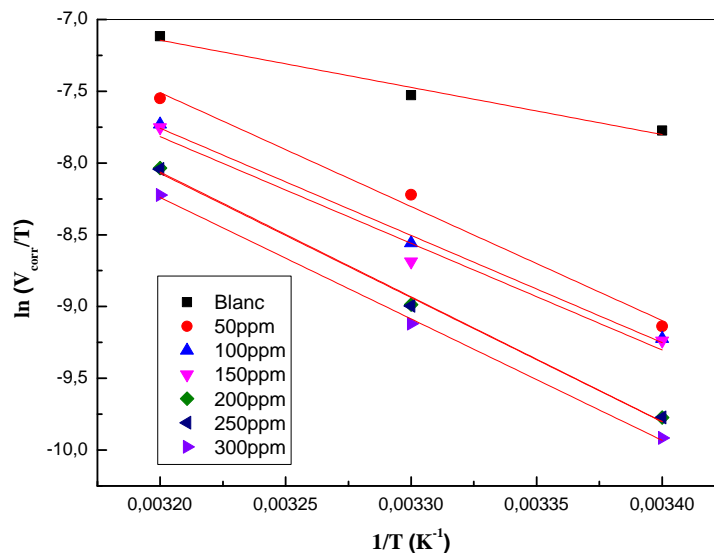


Figure -III.9: La variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$

Les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation sont données dans le tableau III.5:

Tableau III.5: Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution HCl 1M en absence et en présence de pierre d'alun.

| Concentration (ppm) | E_a (KJ/mol) | ΔH°_a (KJ/mol) | ΔS°_a (J/mol.K) |
|---------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Blanc | 30.04 | 27.31 | -164.18 |
| 50 | 68.73 | 65.99 | -43.42 |
| 100 | 64.81 | 62.07 | -58.04 |
| 150 | 64.50 | 61.78 | -59.45 |
| 200 | 72.52 | 72.25 | -27.99 |
| 250 | 74.65 | 71.97 | -29.57 |
| 300 | 73.03 | 70.34 | -35.59 |

Le tracé d'Arrhenius de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction l'inverse de la température en absence et présence de solution de pierre d'alun donne une ligne droite avec une pente $-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{R}$ et d'ordonné à l'origine de $\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}$ pour lesquelles les valeurs de ΔH°_a et ΔS°_a peuvent être calculées.

- Les signes positifs des enthalpies ΔH°_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier **API 5L-X60** [17].
- Les valeurs négatives de ΔS°_a impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il ya diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [22, 11].

Le recours à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition.

III.2.2. Méthodes électrochimique

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule équipée d'un montage à trois électrodes (Electrode de travail, Electrode auxiliaire, Electrode de référence) :

- **Electrode de travail** : Un cube d'acier **API 5L-X60** est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode avec surface exposé de **0.9 cm²**.
- **Electrode auxiliaire** : Assure le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.
- **Electrode de référence** : Electrode au calomel saturé (**ECS**), celle la plus souvent utilisée en laboratoire est sautée en Chlorure de potassium KCl. Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat type PZG301 (Votalab), piloté par logiciel Voltmaster 4 (Figure- III.10).

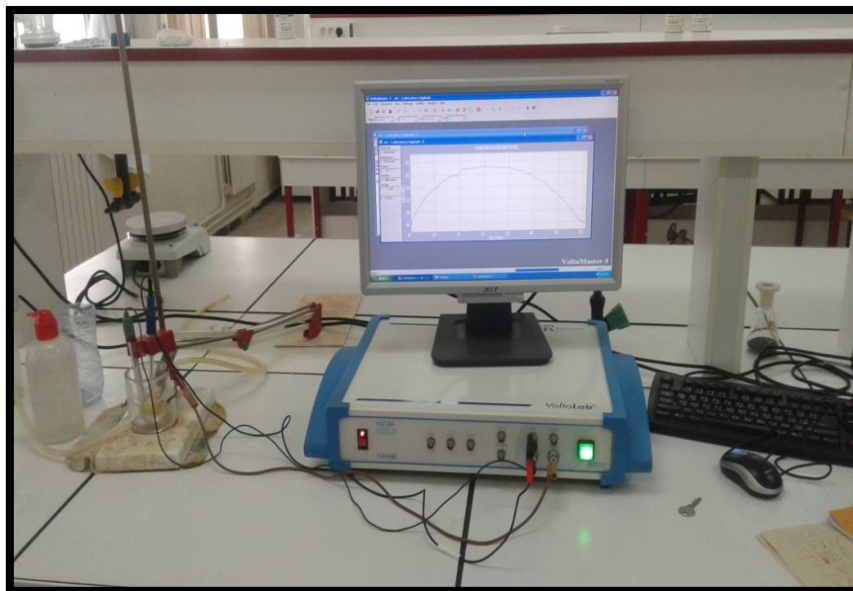


Figure -III.10: Photographie du dispositif de mesures électrochimique

Dans cette partie on a utilisé les techniques stationnaires (potentiel en circuit ouvert et courbes de polarisation E_{ocp}), et nous validons par la suite les résultats par la méthode transitoire (mesures d'impédance électrochimique).

III.2.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail dans la solution avec et sans l'ajout de solution de pierre d'alun pendant une durée de 60 min. Cette mesure permet également d'obtenir un potentiel relativement stable indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.

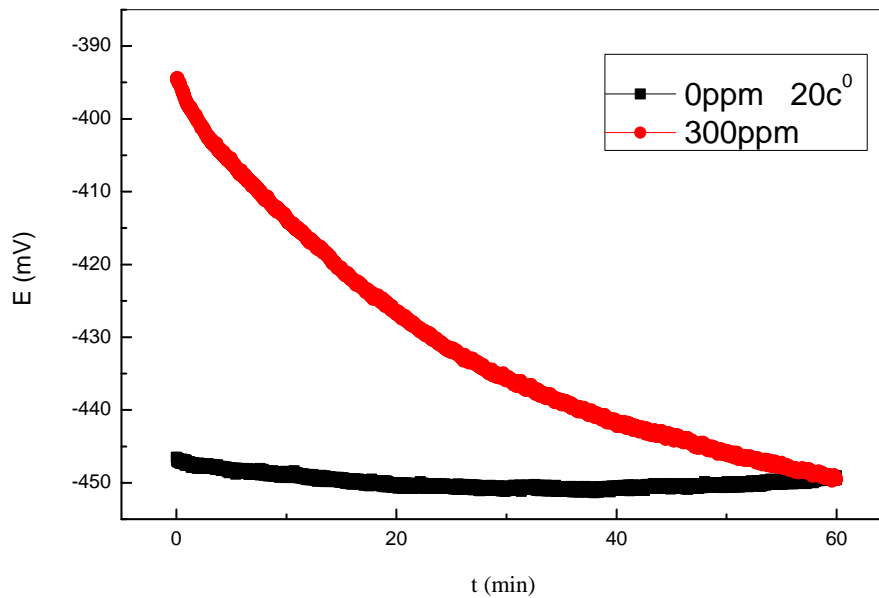


Figure- III.11: Evolution du potentiel d'abandon en présence de pierre d'alun à 20°C.

L'inspection de la figure- (III.11) montre qu'en présence de solution de pierre d'alun le potentiel libre de corrosion débuté à **-394 mV** et diminue jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de **-449mV**. Ceci traduit par une dissolution du métal, qui rend le potentiel de moins en moins noble, Ceci est traduit par une dissolution rapide suivi de la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier [23].

III.2.2.2 Courbes de polarisation

La figure-III.12 présente le tracé des courbes de polarisation $E=f(I)$ en absence et en présence de différentes concentrations de pierre d'alun dans la solution 1 M HCl dans les conditions :

- Température 20 °C.
- Potentiel de balayage : $E_{ocp} \pm 250$ mV.
- Vitesse de balayage : 1mV/S.
- Temps d'immersion: 60 min.
- Pression atmosphérique.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations de pierre d'alun à une température $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentées dans la figure- III.12.

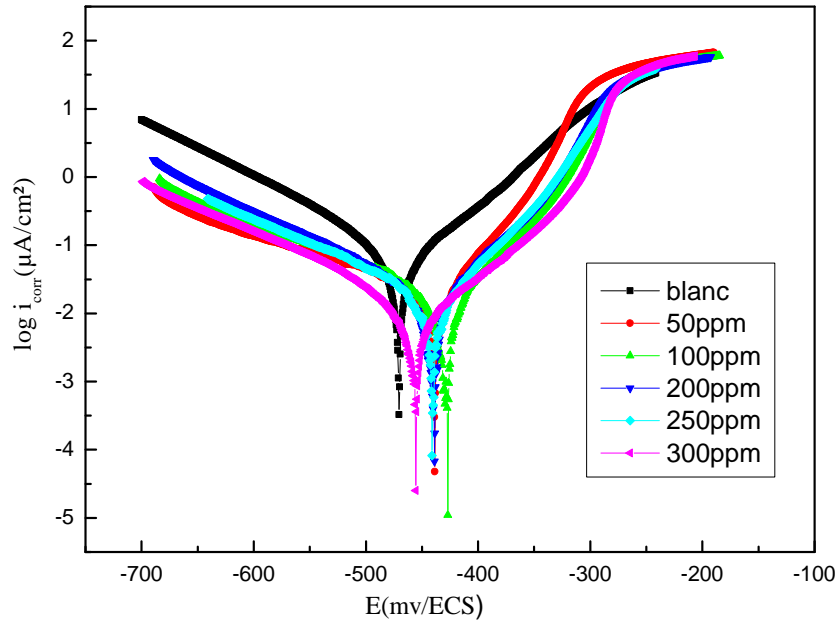


Figure- III.12: Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations de la solution de pierre d'alun.

On observe que le tracé de la courbe de Tafel contient un domaine de l'linéarité des branches anodiques et cathodiques : l'une anodique qui correspond la réaction de dissolution du métal et la deuxième cathodique qui correspond à la réaction de dégagement de l'hydrogène respectivement, et sont décrites par les réactions ci-dessous :

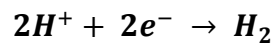
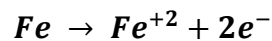


Tableau-III.6: Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec l'ajout de différentes concentrations de la solution de pierre d'alun.

| C. (mg L ⁻¹) | -E_{corr} (mV) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | β_a (mV dec ⁻¹) | β_c (mV dec ⁻¹) | θ | EI (%) |
|------------------------------------|----------------------------------|---|---|---|----------|------------------|
| Blanc | -470.6 | 0.0993 | 73.3 | -122.8 | - | - |
| 50 | -439.6 | 0.0241 | 47.8 | -213.4 | 0.7573 | 75.73 |
| 100 | -428.4 | 0.0227 | 57.1 | -183.6 | 0.7714 | 77.14 |
| 200 | -440 | 0.0201 | 47.2 | -134 | 0.7976 | 79.76 |
| 250 | -440.9 | 0.0145 | 53.2 | -132 | 0.8540 | 85.40 |
| 300 | -455.1 | 0.0117 | 55.5 | -133.9 | 0.8822 | 88.22 |

A partir des résultats cités dans le tableau -III.6. Précédent, on remarque que:

- ↪ L'action de pierre d'alun se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de pierre d'alun réduit la dissolution anodique du l'acier et retarde le dégagement de l'hydrogène [24].
- ↪ Le taux de recouvrement croît avec la concentration de solution de pierre d'alun, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se réduit et un film est adsorbé à la surface de l'acier [25].
- ↪ L'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration de solution de pierre d'alun et atteint une valeur maximale de l'ordre de **88.22%**, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées [26,27].
- ↪ Le déplacement dans le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur n'était pas supérieur à **85mV/ECS**, ce qui suggère que l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de type mixte, inhibe à la fois les réactions anodiques et cathodiques en bloquant les sites actifs du l'acier [28].
- ↪ Les valeurs de **β_a** et **β_c** ne varient pas d'une manière régulière, ce qui confirme le mode mixte d'inhibition de pierre d'alun [29].

- ↪ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation confirment l'effet positif de pierre d'alun pour la protection contre la corrosion de l'acier **API 5L-X60** en milieu **1M HCl**. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus sont enregistrés après une heure d'immersion pour différentes concentrations de solution de la pierre d'alun. Les diagrammes de Nyquist sont représentés par la figure- III.13. Dans les conditions expérimentales suivantes:

- Gamme de fréquence: **10 mHz** à **100 KHz**.
- Température: **20°C**.
- Potentiel de mesure de l'Eocp.

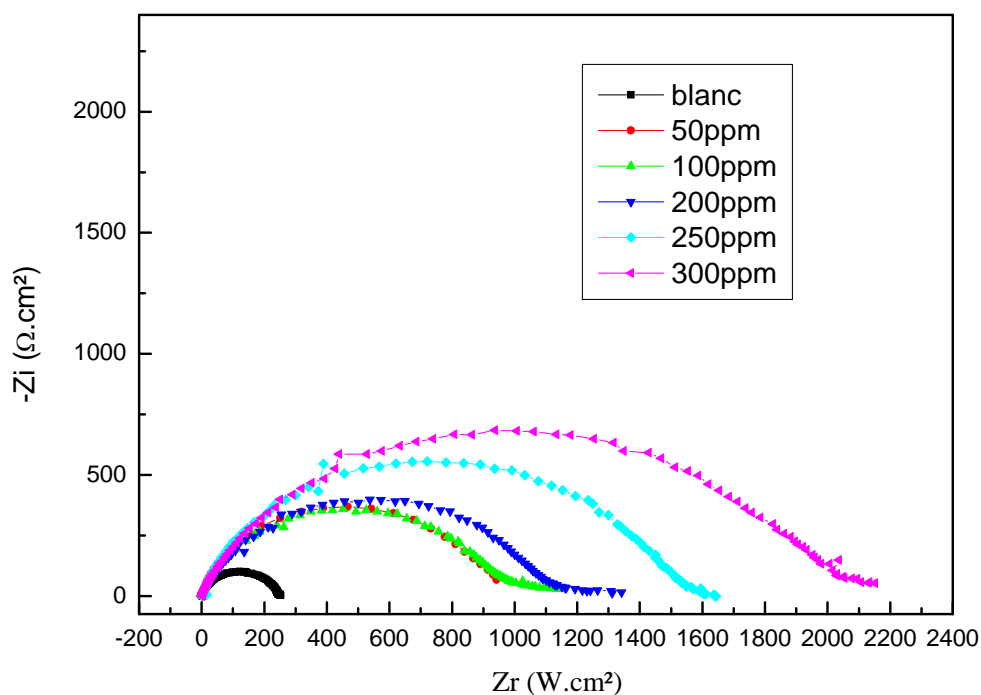


Figure- III.13: Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations de solution de la pierre d'alun.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [30,31], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur [32,33].

Le diamètre de la boucle capacitive en présence de solution de la pierre d'alun est plus grand que celui de la solution blanc, et augmente avec la concentration de l'inhibiteur indiquant l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

Les valeurs des différents paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E. en utilisant la CPE à l'aide du programme EC- Lab.V10.02, en l'absence et en présence de la solution de pierre d'alun sont présentées dans le tableau-III.7. On note que les valeurs de la capacité de double couche (C_{dc}) ont été calculées à partir des valeurs de Q et n , en utilisant la formule de Brug [34,35] :

$$C_{dc} = R_p \frac{1-n}{n} Q^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.15})$$

Q : Pseudo-capacité

n : Exposant, $0 < n \leq 1$, autrement dit coefficient d'aplatissement

Les paramètres d'impédance pour différentes concentrations sans et avec l'ajout de la solution de pierre d'alun sont mentionnés dans le tableau- III.7.

Tableau-III.7: Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier **API 5L-X60** sans et avec l'ajout de la solution de pierre d'alun.

| C (ppm) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | $10^5 Q$ ($S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | n (± 1) | C_{dl} ($\mu F \text{ cm}^{-2}$) | EI (%) |
|--------------|------------------------------------|--|-----------------|--------------------------------------|----------|
| Blanc | 232.2 ± 0.30 | 21 | 0.88 ± 0.51 | 142.5 | - |
| 50 | 932.5 ± 0.27 | 14.65 | 0.86 ± 0.50 | 108.1 | 75.10 |
| 100 | 1080 ± 0.27 | 13.07 | 0.81 ± 0.50 | 82.50 | 78.50 |
| 200 | 1181 ± 0.92 | 13 | 0.80 ± 0.50 | 81.28 | 80.34 |
| 250 | 1639 ± 0.62 | 7.76 | 0.79 ± 0.52 | 50.34 | 85.83 |
| 300 | 2065 ± 0.28 | 7.51 | 0.78 ± 0.50 | 48.02 | 88.75 |

D'après les diagrammes et les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- L'addition de solution de pierre d'alun se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge R_{tc} et de la diminution de la capacité de la double couche C_{dc} .
- Les valeurs de R_{tc} qui augmentent avec l'augmentation de la concentration de solution de pierre d'alun peuvent suggérer la formation d'un film protecteur sur l'interface électrode/solution [36].
- L'augmentation de La résistance de transfert de charges la bonne tenue à la corrosion de solution de pierre d'alun est confirmée déjà par la diminution de la densité de courant de corrosion.
- Les résultats des essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont comparables aux résultats obtenus par les essais de polarisation et de la gravimétrie.

III.2.2.4. Circuit électrique équivalent

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab.V10.02, nous avons opté pour le circuit équivalent présenté dans la figure- III.14 où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale figure III.15, ce circuit est constitué d'une résistance de la solution (R_s), résistance de transfert de charge (R_{tc}) et un élément à phase constant (CPE). Ce circuit simulé s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédance électrochimique.

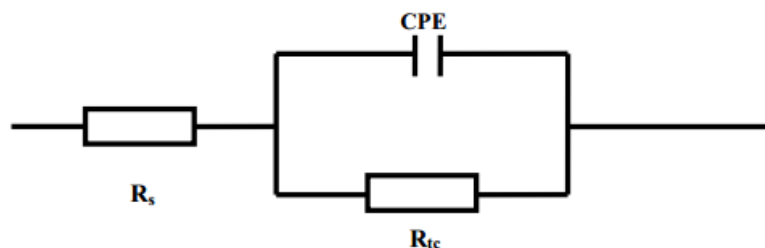
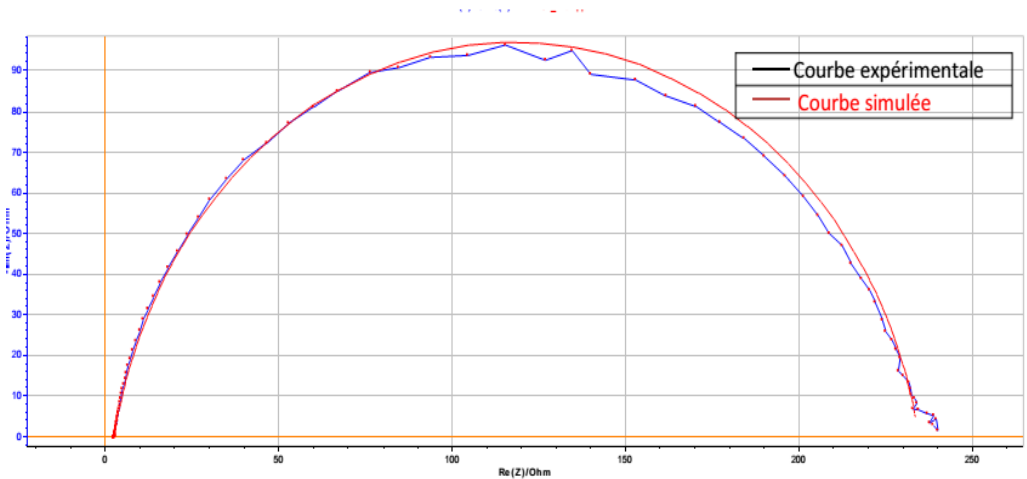
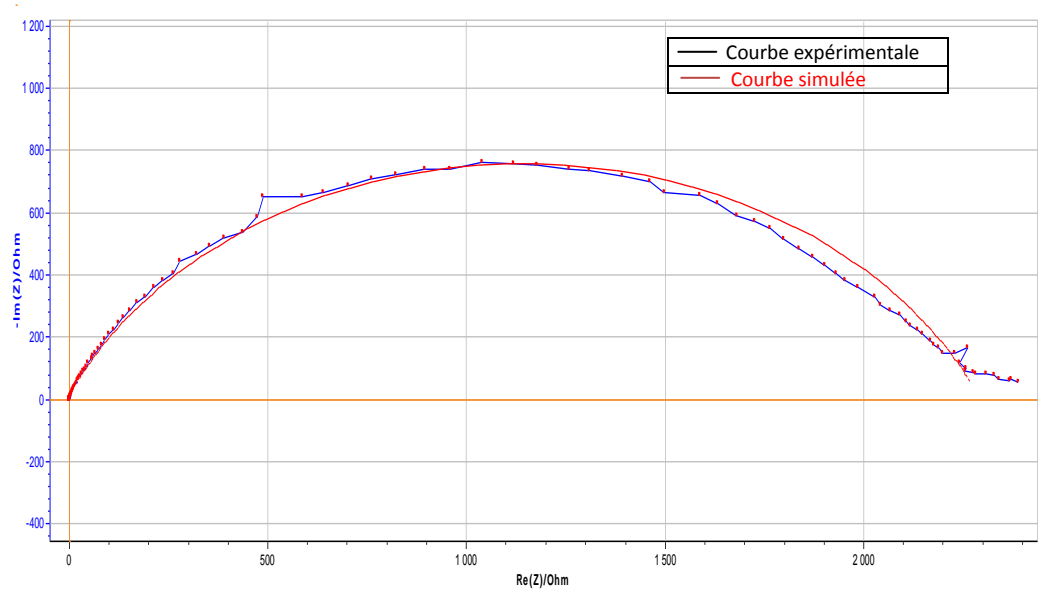


Figure- III.14 : CEE de l'acier API 5L-X60 dans une solution 1M HCl sans et avec l'ajout de pierre d'alun.



(a) Sans l'ajout de pierre d'alun



(b) Avec l'ajout 300 mg.l⁻¹ de l'Alun

Figure -III.15: Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API5 L-X60 dans la solution 1M HCl .

III.2.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes

Les variations de l'efficacité inhibitrice déterminée par les trois méthodes (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) en fonction de la concentration de solution de pierre d'alun sont présentées sur la figure III.16.

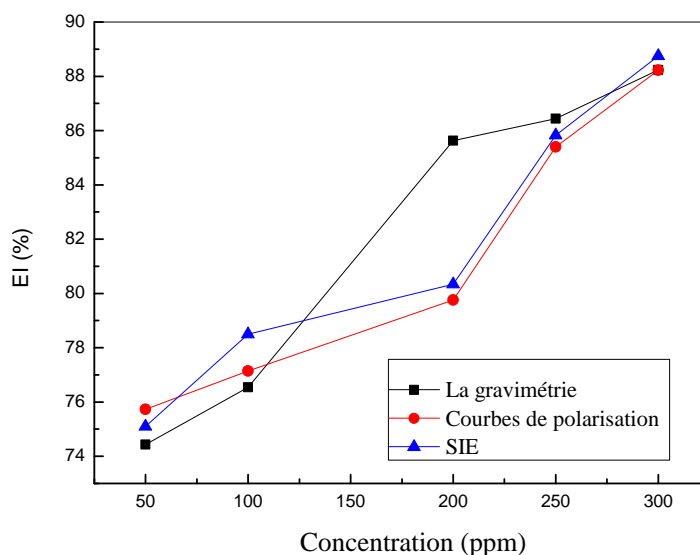
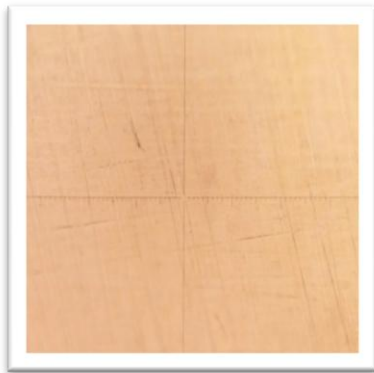


Figure -III.16: Comparaison entre EI% déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de solution de pierre d'alun.

La figure-III.16 montre une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des techniques étudiées (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique), ce qui dévoile la fiabilité des résultats.

III.3.3 Caractérisation de la surface de l'acier

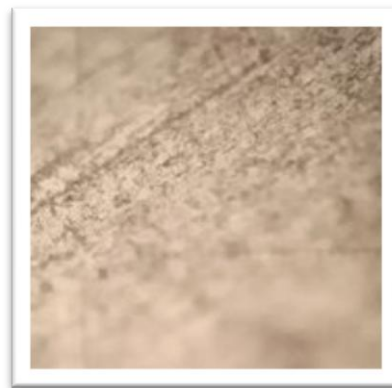
Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier **API 5L-X60**, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par un microscope optique **LEICA DMLP** avec un agrandissement **50X**. Les observations sont faites sur la surface de l'acier avant l'immersion et après 2 h d'immersion à 293K dans 1M HCl seul et avec 300 mg.L^{-1} de la solution de pierre d'alun.



Avant l'immersion



Après l'immersion dans 1M HCl



*Après l'immersion dans 1M
HCl + 300 mg.L^{-1}*

Figure -III.17 : Photos de LEICA DMLP de la surface de l'acier **API 5L-X60** à 293K.

La figure-III.17 montre la morphologie de surface d'échantillons d'acier au carbone immergés dans une solution de **HCl 1M** sans et avec l'ajout de **300 ppm** de solution d'alun respectivement pendant 2h à 298K. Comme la montre la deuxième figure l'exposition de l'acier au carbone en solution corrosive a provoqué une dégradation de la surface due à la dissolution du métal en milieu acide. Cependant, en présence de 300ppm de solution d'alun, la rugosité de la surface est considérablement réduite, comme illustré à la troisième figure, ce qui indique la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal.

Références

- [1] Daoud. D, Tahar. D, Hanane. H, Salah.Ch, MousaAl-N, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. *Corrosion Science*, 94, p. 21-37,2015.
- [2] Umoren. S. A , Eduok, U. M, Solomon. M. M, Udoh. A. P, *Arabian journalChemistry*,2011.
- [3] Donahue. F. M, Nobe. K, *Electrochem. J, Soc*, 112, 886, 1965.
- [4] Durnie. W, Marco, A.Jefferson. R.D, Kinsella. B , *Electrochem. J, Soc*, 146,1751 1999.
- [5] Djeddi. N, Benahmed.M, Akkal.S, Laouer.H, Makhloufi.E, Gherraf.N, Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. *Research on Chemical Intermediates*, 41(7) p 4595-4616, 2015.
- [6] Benahmed.M, Djeddi.N, Akkal.S, Laouer.H, *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7(2) p 109-120,2016.
- [7] Li. L, Xueping.Z, Jinglei.L, Jianxin.H,Shengtao.Z, Fusheng.P, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel. *Corrosion Science*, 63 p 82-90,2012.
- [8] Kumar.C.P, Mohana. K, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3) p 1031-1042, 2014.
- [9] Umoren. S.A, Eduok, U.M, Solomon, M.M, Udoh. A .P, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian journal of chemistry*, 9 p S209-S224, 2016.
- [10] HazwanHussin. M. , Jain Kassim. M, Razali. N.N, Dahon. N.H,NasshorudinArabian. D, *Journal of Chemistry*, 9, 616–624. 2016.
- [11] Muthukrishnan. P, Jeyaprabha. B, Prakash. P, Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 p S2343-S2354,2017.

- [12] Tebbji. K, Faska. N, Tounsi. A, Oudda. H, Benkaddour. M, Hammouti. B, The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics* 106(2-3) p 260-267 , 2007.
- [13] Li. X. S. Deng, Fu H., Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62 p 163-175. 2012.
- [14] Bochriss. J.O'M, Reddy. A.K.N , *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 2, 1267 1977.
- [15] Hamdy. A, NSh El-Gendy, *Egypt. J. Petr.*, 22, 17, 2013.
- [16] Lebrini. M., Robert. F, Lecante. A, Roos. C., *Corros. Sci.*, 53, 687,2011.
- [17] Behpour. M, Ghoreishi. S.M, Khayatkashani. M, Soltani. N. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. *Materials Chemistry and Physics*, 131(3) p 621-633, 2012.
- [18] Singh. A ,Singh. V.K. Quraishi, M.A., *Int. J. Corros.* doi:10.1155/2010/275983, 2010.
- [19] Bommersbach. P, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, INSA Lyon, 2005.
- [20] Putilova. I.N, *Metallic corrosion inhibitors*: Pergamon Press, 1960.
- [21] Lebrini. M, Robert. F , Lecante. A , Roos. C , *Corros. Sci.*, 53, 687,2011.
- [22] Martinez. S, Stern. I. , Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimoso tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 199(1-4) p 83-89, 2002.
- [23] Bayol. E. , A.A.G., Dursun. M, Kayakırılmaz. K, *Acta physico-Chimica Sinica*, and 24(12), 2236-2242.
- [24] Carla. M. G, Carlos, A.M-H, Ciro. J.F.R, Maria .A .M.M, Aurea. E , Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67: p. 281-291, 2013.
- [25] Vijh. A. K, Conway. B. E , *Chem. Rev.*, 67, 623, 1967.
- [26] Nouredine. D, Hadji. M, Benahmed. M, Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux. in Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'14. Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC), 2014.

- [27] Soudani.K,Benahmed.m, Djeddi.N, Akkal.s, Etude électrochimique et thermodynamique de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante Hippomarathrum libanotis sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide. in Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'14. Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC),2014.
- [28] Saravanamoorthy. S, Velmathi. S, Physiochemical interactions of chiral Schiff bases on high carbon steel surface: Corrosion inhibition in acidic media. Progress in Organic Coatings, 76(11) p1527-1535, 2013.
- [29] Kumar. K.V, Pillai. M.S.N, Thusnavis. G.R, Seed extract of Psidium guajava as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium. Journal of Materials Science & Technology, 27(12) p 1143-1149,2011.
- [30] Martinez. S, Mansfeld- Hukovic. M, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors , J. Appl. Electrochem., 33, 1137–1142,2003.
- [31] Elayyachy. M, El idrissi. A, Hammouti. B , New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Corros. Sci, 48, 2470– 2479, 2006.
- [32] Li. P, Lin. J.Y , Tan. K.L, Lee .J.Y, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, Electrochim. Acta, 42 (4) P 605-615, 1997.
- [33] Yurt. A, Ulutas. S, Dal .H , Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, Appl. Surf. Sci, 253, 919-925, 2006.
- [34] Orazem . N. P, Tribollet. B, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, J . Electrochemical Society ,1 5 3(4), p B129 2006.
- [35] Brug. G. J, Eeden. A. L. G. v. d, Sluyters-Rehbach. M, et al., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. , 176, no. 1-2, (25), p 275-295, 1984.
- [36] Bammou. L, Belkhaoida.M,Salghi.R, Benali.O,Zarrouk.A, Zarrok.H, Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the Chenopodium Ambrosioides Extracts. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 16 p 83-90, 2014.



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

L'objectif principale de ce travail était d'évaluer le pouvoir inhibiteur de la solution de la pierre d'alun vis-à-vis la corrosion d'un acier de type **API 5L-X60** dans un milieu **HCl 1M**.

Les différents résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- ↪ Le composé de la pierre d'alun joue le rôle d'un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L-X60 dans une solution de HCl 1M.
- ↪ L'efficacité inhibitrice de la solution de la pierre d'alun croît avec l'accroissement de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température.
- ↪ L'efficacité d'inhibition élevée, a été expliquée par l'adsorption des molécules de pierre d'alun sur la surface de l'acier en formant un film protecteur.
- ↪ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit un modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- ↪ Les données thermodynamiques obtenues montrent que le composé de la pierre d'alun est physisorbé sur la surface de l'acier.
- ↪ La pierre d'alun a un caractère mixte, ils se comportent à la fois anodiques et cathodiques.
- ↪ Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré que l'inhibition de la corrosion est liée au processus de transfert de charge. La résistance de transfert de charge augmente en augmentant la concentration de la solution de la pierre d'alun. Ceci est expliqué par la formation d'un film protecteur.
- ↪ Les propriétés inhibitrices de la solution de la pierre d'alun ont été étudiées. Ce ci a été réalisé dans le but d'obtenir une formulation inhibitrice de corrosion qui assure une bonne efficacité. En effet, un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 300 mg.L⁻¹.
- ↪ Une bonne concordance entre les résultats par les différentes méthodes expérimentales.

On peut conclure en affirmant que la solution de la pierre d'alun testés pour inhiber l'acier au carbone dans le milieu acide, possède de bonnes propriétés inhibitrices et peuvent être utilisés comme inhibiteur de corrosion.