



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité :

Chimie Physique

Par :

Badaoui Abir

Sur le thème

**Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier
XC38 en milieu HCl 1M par l'extrait aqueux de la
plante *Ulex Europaeus***

Soutenu publiquement le 13 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Bouras Brahim
Mme Harek Houria
Mr Larabi Lahcene

Professeur
Professeur
Professeur

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadrante
Examineur

Année universitaire : 2023~2024

إهداء

من قال أنا لها "نالها"

لم تكن الرحلة قصيرة ولا ينبغي لها أن تكون،
لم يكن الحلم قريبا ولا الطريق كان محفوا بالتسهيلات،
لكنني فعلتها ونلتها.

الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا، الذي بفضلها أنا اليوم أنظر إلى حلم طال انتظاره
وقد أصبح واقعا أفخر به.

إلى ملاكي الطاهر، وقوتي بعد الله، داعمتي الأولى والأبدية "أمي" أهديك هذا
الإنجاز الذي لولا تضحياتك لما كان له وجود، ممتنة لأن الله اصطفاك لي من
البشر أما يا خير سند وعوض.

إلى من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل "أبي"
إلى من آمنت بقدراتي وأمان أيامي "أختي الكبرى تقوى"
إلى من تذكرني بقوتي وتقف خلفي كظلي "أختي الصغرى وداد"
إلى من قيل فيهم: " سَنَشُدُّ عَضُدَكَ بِأَخِيكَ "

إخوتي: مروان، خليل، رضا، أنس، عبد الهادي، محمد عبد السلام، عبد المجيب،
عادل، مهدي وعبد الإله

إلى عائلتي من كانوا سندا ودعما لي

إلى براعمها: أنفال، لين، رياض، جود، سيرين، معاذ، زيد، جوري، ياسين
وأسامة

إلى أحلى زكية، إلى رفاق الخطوة الأولى والخطوة ما قبل الأخيرة إلى من كانوا
في السنوات العجاف سحابا ممطرا.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de recherche de l'Université Abou Backr Belkaid-Tlemcen au niveau de laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie (LCAE).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Houria HAREK pour la confiance qu'elle m'a accordé, et pour avoir assuré la direction de mon travail.

Mes sincères remerciements à mes Professeurs Monsieur Larabi Lahcene et Monsieur Bouras Ibrahim de l'université Abou Backr Belkaid -Tlemcen qui ont aimablement accepté de juger ce travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail.

Merci !

Résumé :

Dans cette optique, notre objectif est la valorisation de l'extrait aqueux de la plante *Ulex Europaeus* (U.E), en tant qu'inhibiteur vert de corrosion de l'acier XC38 dans une solution de HCl 1M. Le suivi du mécanisme d'inhibition est assuré par la méthode électrochimique (courbe de polarisation). L'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en présence d'U.E a été étudiée. Ce travail a été complété par une analyse de la morphologie de la surface du métal par la spectroscopie électronique à balayage MEB.

Mots clés : acier, corrosion, acide, inhibiteur vert, polarisation.

Abstract:

The objective of this study is to develop the aqueous extract of the *Ulex Europaeus* (U.E) plant as a green corrosion inhibitor for XC38 steel in a 1M HCl solution. The inhibition mechanism was examined using the electrochemical method (polarization curve). The influence of concentration, immersion time and temperature on the corrosion processes of carbon steel in 1M HCl in the presence of E.U. was studied. This work was completed by an analysis of the morphology of the metal surface using scanning electron spectroscopy (SEM).

Key words: steel, corrosion, acid, green inhibitor, polarization.

المخلص:

في هذا السياق، هدفنا هو تقدير قيمة المستخلص المائي لنبات *Ulex Europaeus* (U.E) كمثبط أخضر لتآكل الفولاذ XC38 في محلول HCl بتركيز 1 مولار. يتم ضمان متابعة آلية التثبيط من خلال الطريقة الكهروكيميائية (منحنى التحلل الكهروكيميائي). تم دراسة تأثير التركيز وزمن الغمر ودرجة الحرارة على عمليات تآكل الفولاذ الكربوني في محلول HCl بتركيز 1 مولار بوجود U.E. تم استكمال هذا العمل بتحليل شكل سطح المعدن باستخدام الطيفية الإلكترونية الماسحة SEM.

الكلمات المفتاحية: فولاذ، تآكل، حمض، مثبط أخضر، تحليل الاستقطاب.

Liste des symboles

SIE : spectroscopie d'impédance

MEB : microscopie électronique à balayage

AES : Auger electron spectroscopy

XPS : spectroscopie de photo-électrons aux rayons X

UE : Ulex Europaeus

ET : électrode de travail

CE : contre électrode

ER : électrode de référence

E_{corr} : potentiel de corrosion

I_{corr} : densité de courant de corrosion

bc : pente de Tafel cathodique

Θ : taux de recouvrement

C_{inh} : concentration d'inhibiteur

K_{ads} : constante d'adsorption

ΔH_a : enthalpie d'activation

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

R² : coefficient de corrélation

R : constant des gaz parfait

E_a : énergie d'activation

Liste des figures

❖ **Chapitre I : Fig.I.1** : Eléments de la cellule électrochimique de la corrosion.

Fig.I.2 : La corrosion est un problème industriel majeur.

Fig.I.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

❖ **Chapitre II : Fig.II.1** : *Ulex Europaeus* (UE).

Fig.II.1 : Matériel végétal utilisé.

Fig.II.2 : montage à reflux.

Fig.II.3 : Centrifugation d'extrait et filtration.

Fig.II.4 : évaporation des extraits.

Fig.II.5 : Le dispositif utilisé.

Fig.II.6 : MEB utilisé.

❖ **Chapitre III :**

Fig.III.1 : Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec l'addition d'U.E à des différentes concentrations.

Fig.III.2 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait UE.

Fig.III.3 : Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M seul.

Fig.III.4 : Efficacité d'inhibition de l'acier XC38 dans du HCl 1M en présence d'extrait d'UE à différentes températures.

Fig.III.5 : Tracé d'Arrhenius de $\ln(I_{corr})$ en fonction de $1/T$ pour l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de la concentration optimale (1000mg/L) de l'extrait d'UE.

Fig.III.6 : Tracé de la courbe $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de l'extrait d'UE.

Fig.III.7 : Schéma du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier dans milieu acide.

Fig.III.8 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence de l'extrait UE.

Fig.III.9 : la morphologie de la surface d'acier par MEB.

Liste Des Tableaux

Chapitre II :

Tab.II.1 : Teneurs des autres éléments existents dans l'acier XC38.

Chapitre III :

Tab.III. 1 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 immergé dans HCl 1M à 303K, en l'absence et en présence de l'extrait (UE) à différentes concentrations.

Tab.III.2 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M seul et en présence de l'extrait à 1g/L

Tab.III. 3. Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de l'extrait UE à 1000mg/L.

Tab.III. 4. L'enthalpie d'activation ΔH_a° de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de l'extrait UE à 1000mg/L.

Tab.III.5. Coefficients d'adsorption et paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier XC38 dans HCl 1 M à 30 °C

Table des matières

<u>إهداء</u>	
<u>Remerciements</u>	
<u>Résumé</u> :	
<u>Liste des symboles</u>	
<u>Liste des figures</u>	
<u>Liste Des Tableaux</u>	
<u>Table des matières</u>	
<u>Introduction générale</u> :	1
<u>CHAPITRE 1 INHIBITEUR DE CORROSION</u>	1
<u>I. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion</u> :	4
<u>1. Généralités sur la corrosion</u> :	4
<u>a. Notions générales sur la corrosion</u> :	4
<u>a. Les facteurs de la corrosion</u> :	5
<u>b. Impact social et environnementale sur la corrosion</u> :	6
<u>c. Prévention et lutte contre la corrosion</u> :	6
<u>2. Prévention de corrosion par les inhibiteurs</u> :	7
<u>a. Définition d'inhibiteur</u> :	7
<u>b. Domaine d'utilisation</u> :	7
<u>c. Propriétés et classes des inhibiteurs</u> :	8
<u>II. Inhibiteurs de corrosion dans les milieux acides</u> :	10
<u>III. Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion</u> :	11
<u>1. Méthodes électrochimiques</u> :	11
<u>a. Méthodes stationnaires</u> :	11
□ <u>Courbes de polarisation</u> :	11
<u>b. Méthodes non stationnaires (transitoires)</u> :	12
<u>IV. Techniques d'analyses de la surface</u> :	13
<u>1. Diffraction du rayon X</u> :	13
<u>2. Spectroscopie infra-rouge</u> :	13
<u>3. Microscopie électronique à balayage</u> :	14
<u>4. Spectroscopie Auger</u> :	14
<u>5. Spectroscopie des photo-électrons X</u> :	14
<u>Conclusion</u> :	15
CHAPITRE 2 : MATEREILS ET METHODES	

I.	Matériel et milieu d'étude :	17
1.	Matériau :	17
2.	Milieu d'étude :	17
3.	Inhibiteur étudié :	18
a.	Présentation du matériel végétal :	18
II.	Préparation de l'extrait de la plante:	19
III.	Mesures électrochimiques :	21
4.	Analyse de la surface :	22
5.	Isotherme d'adsorption :	22
CHAPITRE 3 : RESULTAT ET DISCUSSION.....		
I.	Introduction :	25
II.	Courbes de polarisation :	25
1)	Effet de concentration :	25
2)	Effet de température :	28
III.	Paramètres d'activation :	31
IV.	Isotherme d'adsorption :	34
V.	Analyse de la surface : MEB.....	37
CONCLUSION:		40
REFFERENCES:		42

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux ont toujours joué un rôle essentiel dans le progrès de notre civilisation technique. Ils ont été utilisés dans la fabrication et la production industrielle d'une vaste gamme de produits, d'articles et de systèmes, ainsi que dans la construction et l'équipement sous diverses formes [1]. Les composants essentiels des machines, des équipements de précision, des moyens de transport, des centrales électriques et d'autres structures sont généralement fabriqués en métal. De même, les composants électroniques nécessitent une quantité significative de métal pour assurer leurs connexions. Toutefois, la durabilité des objets métalliques repose principalement sur leur capacité à résister à la corrosion [2].

La corrosion est un phénomène naturel et inévitable qui affecte les matériaux métalliques en contact avec leur environnement. Elle se définit comme la dégradation des matériaux par des réactions chimiques ou électrochimiques. Cette dégradation peut entraîner des pertes économiques significatives et poser des risques de sécurité dans de nombreuses industries.

En particulier, la corrosion constitue un problème crucial dans le secteur industriel, notamment dans l'industrie pétrolière [3].

L'acier au carbone est un matériau de choix dans de multiples secteurs industriels en raison de sa résistance, de sa durabilité et de sa facilité de fabrication. Cependant, son point faible réside dans sa tendance à la corrosion lorsqu'il est exposé à des environnements corrosifs. Cette corrosion peut entraîner des dommages significatifs non seulement sur la durée de vie des structures et des équipements, mais aussi sur la sécurité et l'environnement [4].

Par conséquent, la lutte contre la corrosion est une priorité pour les ingénieurs et les chimistes. Cela implique le développement de méthodes de prévention, de contrôle et de réparation pour protéger les matériaux et prolonger leur durée de vie. Parmi ces méthodes figurent l'utilisation de revêtements protecteurs, l'application de traitements de surface, la conception de structures résistantes à la corrosion et l'emploi de technologies avancées de surveillance et de maintenance.

La lutte contre la corrosion des métaux et des alliages constitue un processus qui engendre des dépenses substantielles pour les industries. Il est estimé que le coût global de la corrosion dans les pays développés représente environ 3 à 5 % de leur produit intérieur brut [5]. Les dégâts causés par la corrosion peuvent être évités par différentes méthodes, comme l'optimisation des matériaux utilisés, la modification des fluides de production, la surveillance des processus et l'utilisation d'inhibiteurs chimiques.

L'utilisation d'inhibiteurs représente une approche pratique et efficace pour protéger contre la corrosion, surtout dans des environnements acides, où leur fonction est d'empêcher la dissolution du métal et la dégradation des acides. Les solutions acides sont couramment employées dans divers processus industriels pour éliminer les dépôts de tartre et de rouille indésirables. Par exemple, l'acide chlorhydrique est largement préféré dans les processus de décapage des métaux [6].

L'émergence croissante des inhibiteurs verts en remplacement des inhibiteurs chimiques conventionnels constitue une tendance significative dans la lutte contre la corrosion. Ces inhibiteurs verts, issus de sources naturelles comme les extraits de plantes, présentent plusieurs avantages écologiques et économiques. De plus, leur disponibilité à partir de ressources renouvelables favorise une approche de protection contre la corrosion plus durable. Leur efficacité croissante dans la prévention de la corrosion est de plus en plus reconnue, ce qui favorise leur adoption dans divers secteurs industriels.

Bien que nos recherches précédentes aient indiqué que l'extrait de cette plante *Ulex Europaeus* n'était pas utilisé pour inhiber la corrosion dans un environnement d'acide chlorhydrique, nous avons choisi de l'étudier à cette fin. Dans cette optique, nous avons entrepris d'évaluer ses capacités d'inhibition de la corrosion.

L'objectif de cette étude est d'analyser les propriétés inhibitrices de l'extrait d'*Ulex Europaeus* en tant que moyen de protection naturel et en mettant l'accent sur la corrosion de l'acier XC38 dans milieux HCl. Dans le cadre de cette étude, des mesures électrochimiques ont été effectuées. Ces techniques ont permis de déterminer l'effet inhibiteur de cette plante.

CHAPITRE 1

INHIBITEUR DE CORROSION

I. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion :

1. Généralités sur la corrosion :

a. Notions générales sur la corrosion :

La corrosion se réfère à une interaction irréversible entre un matériau et son environnement, entraînant soit la perte de matériau, soit la dissolution d'un constituant de l'environnement dans le matériau. Cette réaction peut avoir des conséquences positives et négatives, allant des dommages matériels causés par l'absorption de composants de l'environnement, tels que l'hydrogène dans l'acier, qui altère les propriétés mécaniques du matériau, à d'autres réactions similaires.

La dégradation des métaux peut être déclenchée par la corrosion chimique, biochimique et électrochimique, en fonction de la nature de l'environnement. La corrosion chimique se produit lorsqu'il y a une réaction purement chimique entre la surface du matériau et un gaz ou un liquide non électrolytique, souvent à des températures élevées, sans échange d'électrons, comme l'oxydation de l'acier lorsqu'il est exposé à l'oxygène à des températures élevées. En contraste, la corrosion électrochimique se produit en présence d'un électrolyte.

La corrosion peut être déclenchée par divers facteurs, mais le plus souvent, elle résulte d'un processus électrochimique provoqué par la coexistence d'un métal susceptible de se corroder et d'un milieu oxydant agissant comme un électrolyte.

La corrosion des métaux dans des milieux aqueux est un processus électrochimique qui comprend au moins deux réactions électrochimiques se produisant à la surface du métal. Les produits de la corrosion peuvent se présenter sous forme d'espèces dissoutes ou de solides issus de la corrosion.

De manière générale, une cellule de corrosion électrochimique requiert quatre éléments :

- L'anode, où se produit la corrosion,
- La cathode,
- L'électrolyte (tel que l'eau, un acide, un sol, etc.),
- Les connexions électriques entre l'anode et la cathode.

L'anode et la cathode sont connectées à travers la solution (électrolyte) par un parcours de courant ionique, tandis qu'elles sont également reliées via le métal par un trajet électronique. Une réaction électrochimique implique le transfert d'électrons d'une substance à une autre, provoquant ainsi un flux de courant continu à travers la cellule de corrosion. La figure suivante (figure I.1) représente les éléments de la cellule électrochimique de la corrosion.

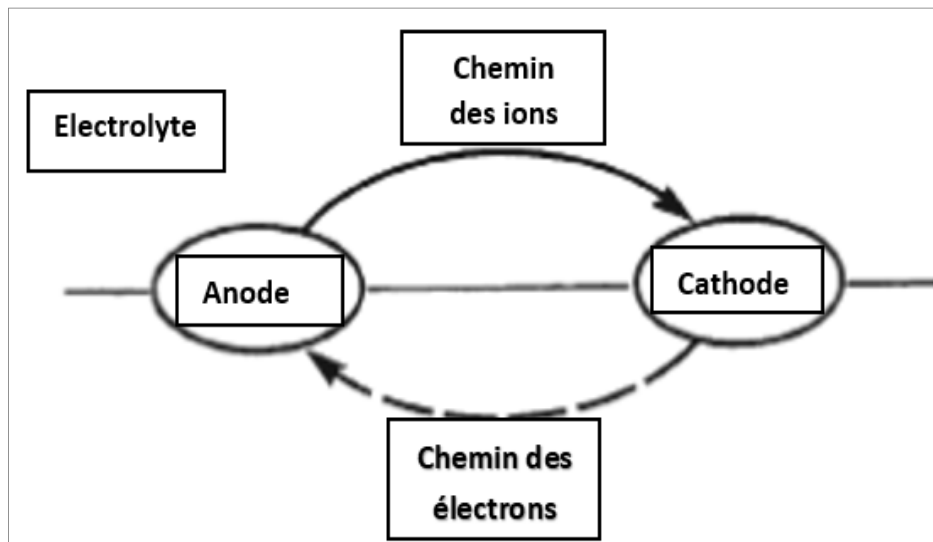


Fig.I.1 : *Elément de la cellule électrochimique de la corrosion.*

En résumé, la corrosion électrochimique résulte de l'oxydation d'un métal solide en ions métalliques chargés positivement dans une solution, se produisant dans des zones désignées comme des anodes. Les électrons excédentaires ainsi générés traversent le métal jusqu'à des zones nommées cathodes, où ils sont utilisés lors d'une réaction de réduction. L'électrolyte doit contenir une substance apte à subir une réduction à la cathode, ainsi que des ions capables de fermer le circuit électrique entre les régions anodique et cathodique (ce qui suppose que le milieu corrosif agisse comme un électrolyte). Un courant se déplace de la zone anodique vers la zone cathodique à travers la solution. La force motrice de cette réaction est la différence de potentiel électrique, qui induit un flux de courant entre l'anode et la cathode [3].

b. Les facteurs de la corrosion [4, 5] :

La corrosion est un processus complexe influencé par de nombreux facteurs liés à la fois aux caractéristiques du métal et à son environnement. Ces variables, internes ou externes, se regroupent généralement en quatre catégories principales.

- ✓ **Facteurs du milieu corrosif :** Concentration du réactif ; Teneur en oxygène ; pH du milieu ; Température et pression.
- ✓ **Facteurs métallurgiques :** Composition de l'alliage ; Procédés d'élaboration ; Impureté ; Traitement thermique ; Traitement mécanique.

- ✓ **Facteurs définissant les conditions d'emploi :** Etat de surface ; Forme des pièces ; Emploi d'inhibiteur ; Procédés d'assemblage.
- ✓ **Facteurs dépendant du temps :** Vieillessement ; Tensions mécaniques ; Modification des revêtements protecteurs.

c. Impact social et environnementale sur la corrosion :

De nos jours, la corrosion est simplement une réalité à accepter, plutôt qu'une surprise ou un mystère, ni même un phénomène intrinsèquement positif ou négatif. Chaque année, approximativement un quart de la production d'acier mondiale est estimé être croché. La variabilité des coûts associés rend difficile toute estimation précise, cependant, les pertes financières résultant de la corrosion sont indubitablement considérables. En outre, la corrosion des matériaux entraîne un gaspillage notable de ressources premières et d'énergie [6].

La corrosion a un impact significatif sur la vie quotidienne, car elle influe sur la fiabilité des matériaux et affecte l'infrastructure publique, les installations industrielles, ainsi que les secteurs d'activité et de responsabilité gouvernementale les plus importants (figure I.2).

La corrosion peut avoir des répercussions environnementales significatives. Les défaillances causées par la corrosion des pipelines de pétrole ou de gaz, ainsi que des réservoirs d'hydrocarbures, peuvent entraîner des conséquences graves sur l'écosystème, notamment une pollution de l'eau et de l'air. Les incidents attribuables à la corrosion peuvent théoriquement entraîner la destruction d'une flore ou d'une faune inestimable [7, 8].



Fig.I.2 : La corrosion est un problème industriel majeur.

d. Prévention et lutte contre la corrosion :

Étant donné que tout produit industriel est exposé à un environnement plus ou moins agressif, il est essentiel de prendre en compte sa durabilité en envisageant les mesures de lutte et de prévention contre la corrosion [6].

Diverses approches sont disponibles pour protéger les systèmes métalliques contre la corrosion, et elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories : la protection thermodynamique, la protection cinétique, la protection par barrière, la conception structurale, le contrôle environnemental et la conception métallurgique. L'objectif principal de ces méthodes de protection est généralement de ralentir la vitesse de corrosion à un niveau acceptable, permettant ainsi au matériau de maintenir sa durée de vie normale ou souhaitée. Dans certains cas, la protection contre la corrosion vise à éliminer complètement ce phénomène. La vitesse de la réaction globale de corrosion est dictée par la réaction la plus lente, qu'elle soit anodique ou cathodique. Comprendre la réaction qui limite la vitesse permet souvent de réduire efficacement la corrosion [9].

Il existe diverses approches bien établies pour prévenir et contrôler la corrosion, qui varient en fonction du matériau à protéger, des conditions environnementales telles que la résistivité du sol, l'humidité, l'exposition à l'eau salée ou à des environnements industriels, du type de produit à traiter ou à transporter, ainsi que d'autres facteurs. Parmi les méthodes les plus fréquemment utilisées, on trouve :

- L'application de revêtements protecteurs organiques et métalliques,
- L'utilisation d'alliages résistants à la corrosion,
- La substitution par des matériaux plastiques et des polymères,
- L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion,
- La mise en place de systèmes de protection cathodique.

❖ **Prévention de corrosion par les inhibiteurs :**

a. Définition d'inhibiteur :

Selon la définition de la National Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est introduite dans un environnement à faible concentration [10, 11].

Selon la norme L8044, un inhibiteur est défini comme une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, entraînant une réduction de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration de l'agent corrosif présent dans le milieu agressif [12].

b. Domaine d'utilisation :

L'un des avantages de l'utilisation des inhibiteurs est qu'ils peuvent être ajoutés aux systèmes corrosifs sans modifier ou interrompre le processus. En outre, comme ils sont ajoutés en très petites quantités, leur efficacité est facile à contrôler [13].

Dans les systèmes fermés, l'utilisation d'inhibiteurs est favorisée, car il est plus simple de maintenir la concentration nécessaire d'inhibiteur.

Les inhibiteurs sont employés dans une diversité d'applications, notamment [14] :

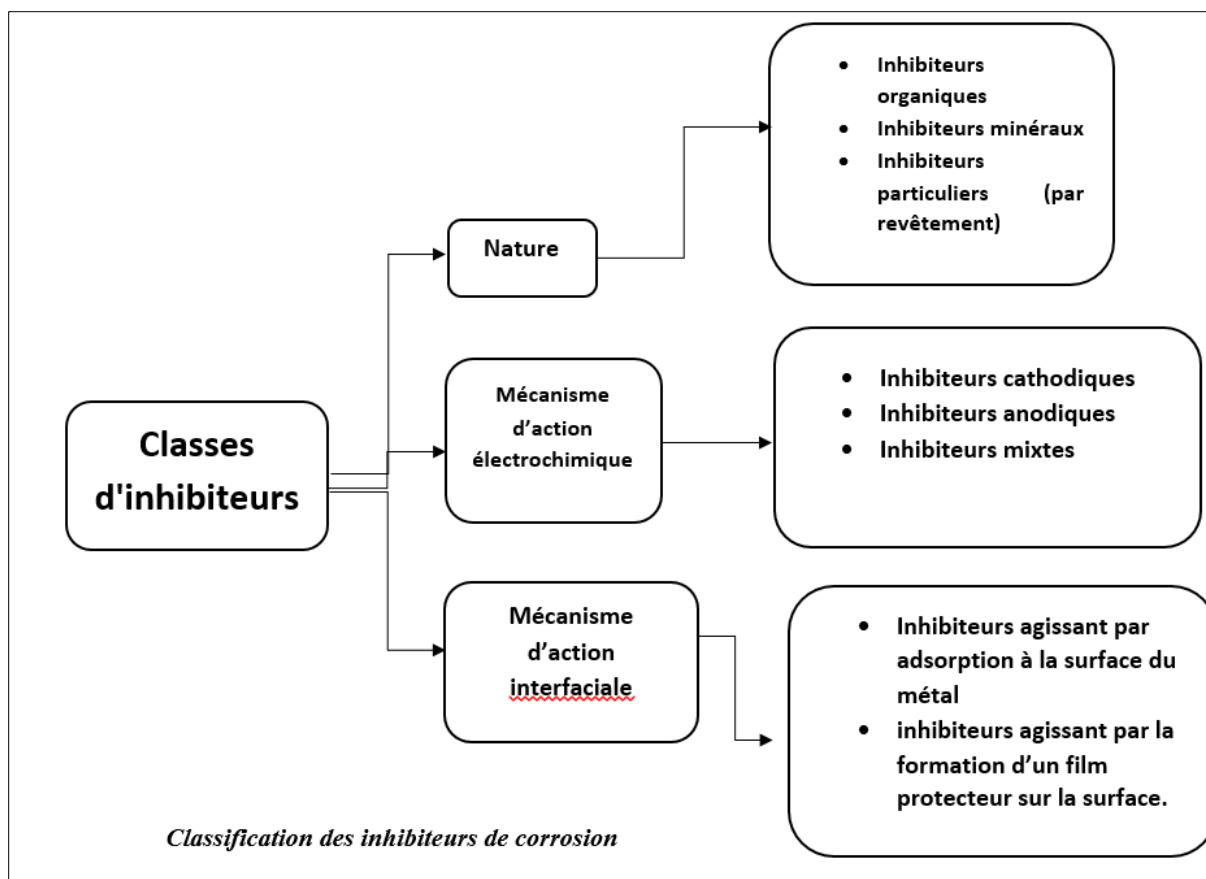
- Le traitement des eaux, comprenant :
 - Eaux sanitaires (potables)
 - Eaux de refroidissement (pour les industries, la chimie, l'automobile, etc.)
 - Eaux chaudes et production de vapeur
- L'industrie pétrolière, englobant :
 - Les installations de forage
 - L'extraction
 - Le transport et le stockage
- Le décapage acide ou le détartrage acide des installations métalliques
- L'ajout d'additifs anticorrosion dans les peintures
- Le stockage ou le transport de produits métalliques avec l'utilisation d'inhibiteurs en phase vapeur.

c. Propriétés et classes des inhibiteurs :

- D'une manière générale un inhibiteur doit :
 - ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal
 - ✓ Etre stable en présence des autres constituants dans le milieu
 - ✓ Etre stable à la température d'utilisation
 - ✓ Etre efficace à faible concentration
 - ✓ Etre compatible avec les normes de sécurité [15, 16]
- Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différents critères, qui se distinguent les uns des autres de différentes manières et qui sont très variés on peut les classer de plusieurs façons :
 - ✓ Selon leur nature, on distingue deux types :
 - Les inhibiteurs organiques, en raison de leur vaste champ d'application et de leurs avantages écologiques, sont aujourd'hui les plus répandus [17].

- Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux peuvent se présenter sous forme d'anions ou de cations. Cependant, en raison de leur toxicité élevée, ils ne devraient plus être utilisés, sauf en cas de précautions extrêmes [18].
- ✓ Selon le type de réaction électrochimique à bloquer, on distingue trois cas :
 - Pour les réactions cathodiques, les inhibiteurs agissent en freinant les réductions d'oxygène ou de protons H^+ de l'eau, souvent en réduisant leur diffusion ou leur concentration.
 - Pour les réactions anodiques, les inhibiteurs agissent en ralentissant l'oxydation du métal, ce qui réduit la densité de courant de dissolution du métal et augmente son potentiel de corrosion.
 - Les inhibiteurs mixtes ciblent à la fois les réactions anodiques et cathodiques, en réduisant simultanément leur vitesse [19, 20].
- ✓ Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu :
 - Les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont généralement les inhibiteurs organiques. Leur fonction est d'empêcher l'action des agents agressifs sur le métal en se liant à sa surface. Cette liaison se produit principalement via leurs groupes actifs, tels que les parties polaires ou les doublets non liants des atomes [21]. Ces centres actifs sont capables d'interagir avec le métal en échangeant des électrons, ce qui conduit à la formation de complexes [22].
 - Les inhibiteurs qui agissent par passivation sont généralement des inhibiteurs minéraux oxydants. Leur action induit la passivation spontanée du métal, soit en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde qui se forme naturellement à la surface du métal, soit en augmentant le potentiel de corrosion du matériau jusqu'à atteindre une valeur propice à la formation d'un film passif protecteur.
 - Les inhibiteurs par précipitation ou conversion chimique agissent en formant un film de surface composé de sels ou de complexes métalliques insolubles sur le métal.

Ils peuvent être regroupés dans le diagramme suivant [23] :



1. Inhibiteurs de corrosion dans les milieux acides :

Les environnements acides sont fréquemment utilisés dans divers processus industriels, notamment le nettoyage chimique de métaux tels que l'acier au carbone, l'acier inoxydable, le titane, le cuivre et d'autres alliages. Le choix de l'inhibiteur ou de sa formulation dans ces conditions dépend du type spécifique de corrosion impliqué, en tenant compte de facteurs tels que la composition de l'acide, la température et la présence potentielle de substances organiques ou inorganiques dissoutes [24].

Lomonossov (1743-1756) est connu pour avoir effectué les premières expériences systématiques sur l'impact des acides sur les métaux, ouvrant ainsi la voie à des avancées majeures dans ce domaine [25].

En milieu acide, l'inhibition repose principalement sur trois catégories de composés : les composés azotés, tels que les amines, avec un centre actif azoté ; les composés soufrés avec un centre actif soufré ; et les alcools acétyléniques. Dans l'industrie, les mélanges d'amines à haut poids moléculaire sont généralement utilisés comme inhibiteurs de décapage. Certains agissent en tant qu'inhibiteurs cathodiques, ralentissant la réduction des cations d'hydrogène au niveau

cathodique, tandis que d'autres fonctionnent comme des agents filmogènes, empêchant les cations d'hydrogène de pénétrer dans les surfaces métalliques [26].

2. Méthodes d'évaluation de l'inhibition de corrosion :

Au début de l'industrie, notamment dans le secteur pétrolier, le choix des inhibiteurs de corrosion était largement basé sur des essais et des erreurs. Au cours des cinquante dernières années, des recherches approfondies ont été menées sur les inhibiteurs de corrosion et les divers facteurs qui influent sur leur efficacité [27].

Avec le développement de l'industrie et de la technologie, les méthodes d'évaluation de la corrosion se sont élargies. Parmi celles régulièrement employées et citées dans la littérature pour inhiber la corrosion des métaux en milieu HCl, on retrouve :

- ✓ Les méthodes électrochimiques
- ✓ La gravimétrie (ou la perte de masse)
- ✓ Méthode d'évolution de l'hydrogène.

3.1 Méthodes électrochimiques :

L'analyse, l'étude et la compréhension des phénomènes de corrosion en solution, ainsi que la recherche de moyens de les contrôler ou de les prévenir, nécessitent généralement l'utilisation de l'électrochimie. Les méthodes et techniques électrochimiques sont souvent considérées comme essentielles dans ce domaine [18].

Les méthodes électrochimiques peuvent être distinguées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires, aussi appelées méthodes transitoires.

a. Méthodes stationnaires :

➤ Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation stationnaires sont utiles pour évaluer la vitesse de corrosion et/ou comprendre la formation de couches protectrices ou de films inhibiteurs. Ce phénomène se traduit par la stabilité du courant sur une plage étendue de surtension appliquée.

En utilisant un potentiostat, on applique différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, en suivant un protocole de balayage qui impose des incréments pour obtenir une courbe de polarisation potentiostatique. Les courbes obtenues, qu'elles soient exprimées en fonction du potentiel (E) ou du courant (I) ($E = f(I)$ ou $I = f(E)$), représentent les courbes de polarisation [23].

Cette méthode permet d'obtenir une précision dans la détermination des paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, incluant le potentiel de corrosion

(E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p). Elle offre des résultats rapides et son utilisation est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique [28].

Il est généralement préférable d'utiliser une représentation logarithmique de la densité de courant lors de la détermination expérimentale des paramètres électrochimiques, car cela met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure III.1).

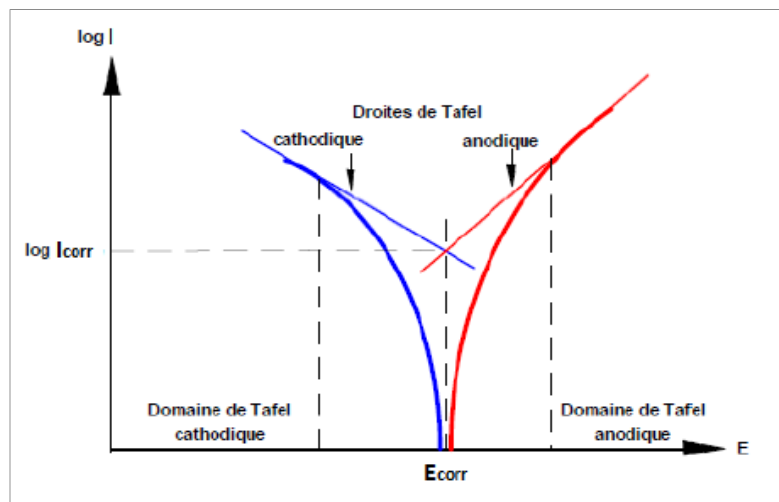


Fig.III.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [29]

b. Méthodes non stationnaires (transitoires) :

➤ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui offre des détails sur les différentes étapes du processus électrochimique global à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Son fonctionnement repose sur l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude en potentiel (ou en courant) à un système électrochimique, ainsi que sur l'observation de la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel) pour diverses fréquences du signal de perturbation. L'angle de phase entre le courant et le potentiel est représenté par un angle ϕ [19].

➤ **Chronoampérométrie :**

Cette méthode se fonde sur l'observation de l'intensité du courant en fonction du temps pendant que le système retrouve son équilibre ($I = f(t)$), où seul le phénomène de transport est la diffusion. Dans un système électrochimique, une diminution rapide de l'intensité du courant I , suivie de sa stabilisation, indique la formation d'un film. Ce film devient d'autant plus passivant lorsque la valeur de I est basse. À l'inverse, une augmentation de l'intensité du courant suggère que le film conduit plus facilement le courant, ce qui peut entraîner sa dissolution partielle [30].

c. Mesure gravimétrique :

De manière générale, l'étude de la corrosion débute par l'utilisation de méthodes directes, principalement la mesure de la perte de masse. Cependant, dans des situations spécifiques, il peut être nécessaire de déterminer la concentration en espèces dissoutes dans la solution acide à l'aide d'une torche à plasma, ainsi que de mesurer l'épaisseur de l'échantillon avant et après l'expérimentation.

La méthode de perte de poids est simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'équipement complexe. Elle consiste à mesurer la diminution de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S) pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante [31, 32].

3. Techniques d'analyses de la surface :

La corrosion résulte de l'interaction entre les matériaux et leur environnement, principalement à la surface. La compréhension de la composition et de la structure de cette surface est essentielle pour comprendre les réactions chimiques ou électrochimiques qui déclenchent la corrosion [18].

3.1 Diffraction du rayon X :

La technique de diffraction des rayons X offre une analyse détaillée des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs ou sous forme de poudre, tels que les métaux et les minéraux. Dans le contexte de la corrosion, cette méthode permet de déterminer si une couche d'oxyde de fer se forme ou non à la surface du métal avant et après l'application d'un inhibiteur [33].

3.2 Spectroscopie infra-rouge :

La spectroscopie infrarouge est de plus en plus utilisée pour identifier les composés organiques, notamment dans le domaine de la corrosion. Cette technique permet une analyse

qualitative simple tout en fournissant des informations précieuses sur les liaisons entre les molécules organiques de l'inhibiteur et la surface métallique [34, 35].

3.3 Microscopie électronique à balayage :

Certaines études portant sur la structure et la topographie des surfaces fournissent des informations à l'échelle microscopique grâce à des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), qui demeure la méthode privilégiée pour observer la topographie des surfaces. La MEB est une technique de microscopie électronique qui permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon en exploitant les interactions entre les électrons et la matière. Son principe repose sur le balayage point par point de la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons, induisant ainsi l'émission de particules spécifiques. Ces particules sont ensuite détectées par différents détecteurs, ce qui permet de reconstruire une image tridimensionnelle de la surface [36, 37].

4.4. Spectroscopie Auger :

Actuellement, la spectroscopie d'électrons Auger (AES) se positionne comme la méthode prédominante pour l'analyse chimique de surface. Elle se fonde sur l'excitation des électrons Auger, générée par l'ionisation des atomes par des électrons [38].

4.5 Spectroscopie des photo-électrons X :

La spectroscopie de photoélectrons (XPS, Spectroscopie de photoélectrons aux rayons X) représente une technique fondamentale pour une analyse hautement sensible de la surface. Elle permet de déterminer l'état d'oxydation des éléments présents. Dans cette méthode, la surface à examiner est exposée à des photons mono-énergétiques de rayons X émis par une source. Ces photons pénètrent dans le matériau et provoquent l'ionisation des atomes, générant ainsi des photoélectrons qui sont ensuite analysés par un spectromètre en fonction de leur énergie cinétique [39].

Conclusion :

Il est crucial d'intégrer la prévention de la corrosion dès les premières étapes de la planification d'un projet. Cela signifie qu'il faut tenir compte de ce facteur dès le début et tout au long de sa réalisation. L'objectif est d'optimiser la durabilité d'un objet tout en minimisant les coûts d'investissement et d'entretien. De plus, la solution retenue doit respecter les normes environnementales et permettre le recyclage ou l'élimination adéquate des composants en fin de vie. Dans des secteurs comme l'aviation, les centrales nucléaires ou les installations chimiques, la priorité absolue est de réduire les risques d'accidents.

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre décrit en détail les matériaux, les solutions, la méthodologie expérimentale et les techniques utilisées pour les expériences réalisées dans le cadre de ce mémoire.

Les taux de corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M en absence et en présence de l'extrait de plante ont été étudiés à différentes températures et à différentes concentrations d'inhibiteurs.

II.1. Matériel et milieu d'étude :

II.1.1 Matériau :

Les métaux ferreux sont omniprésents dans l'industrie, trouvant leur utilité dans une gamme variée de domaines, allant de la construction aux emballages alimentaires en passant par les composants électroniques et les coques de navires. La plupart des outils et des pièces couramment utilisées sont fabriqués à partir des métaux ferreux.

Dans cette situation, ces matériaux sont exposés à divers facteurs extérieurs agressifs, ce qui les rend réellement susceptibles de se corroder (échauffement en température, phénomènes hydrodynamiques,...) [40].

Dans cette étude, le matériau examiné est l'acier XC38, dont la composition est présentée dans le tableau ci-dessous [41] :

Eléments (autres que Fe)	C	Mn	Si	S	Ti	Ni	Cr	Co	Cu
Teneur (%)	0.370	0.680	0.230	0.016	0.011	0.059	0.077	0.009	0.150

Tab.I.1 : Teneurs des autres éléments existant dans l'acier XC38 [2].

II.1.2. Milieu d'étude :

Avec la croissance continue des activités industrielles, l'utilisation de l'acide chlorhydrique devient de plus en plus répandue. Il est couramment employé pour des tâches telles que le décapage, le nettoyage de l'équipement de raffinerie et l'élimination des dépôts calcaires des chaudières, des radiateurs de véhicules, et divers autres usages.

Les milieux acides pour les études de corrosion de l'acier ont été préparés avec du HCl 37% de qualité AR, une solution d'acide HCl 1M a été préparée en utilisant de l'eau distillée.

II.1.3. L'inhibiteur étudié :

a. Présentation du matériel végétal :

L'inhibiteur utilisé lors de cette étude est à base de l'extrait de la plante *Ulex Europaeus* (UE). Les feuilles, les tiges et les fruits de cette plante ont été collectés dans les environs de la ville de Tlemcen.

➤ *Description de la plante :*



Fig.II.1 : *Ulex Europaeus* (UE).

Ulex Europaeus est un arbuste appartenant à la famille des Fabacées. Cet arbuste buissonnant mesure entre 1 et 2 mètres de haut. Ses branches sont couvertes d'épines de 2 à 5 cm, formant un ensemble très dense. Les petites feuilles alternées en écailles sont également très piquantes. Les fleurs, axillaires et solitaires mais très nombreuses sur les rameaux, mesurent entre 12 et 15 mm et sont d'un jaune d'or intense, dégageant un fort parfum lorsqu'elles sont exposées au soleil [3, 4].

✓ *Classification scientifique :*

- Règne : plante
- Classe : Angiosperme
- Catégorie : Fabide
- Ordre : Fabale
- Famille : Fabaceae

- Sous-famille : des Papilionoideae
- Genre : *Ulex*
- Espèce : *Ulex Europaeus*

✓ **Composition chimique :**

- L'*Ulex* est une riche source d'isoflavonoïdes en particulier d'isoflavones et de ptérocarpanes. Il contient aussi des glucosides d'isoliquiritigénine dans les fleurs.
- L'*Ulex* est aussi riche en dérivés flavonoïdes tel que : l'isoprunétine, la génistéine, la formanonétine, la liquiritigénine, les prénylés et des dérivés du kaempférol.
- Chez *Ulex*, on trouve aussi des alcaloïdes quinolizidine tels que la N-méthylcytisine, la cytisine et l'anagrine. Ces composés jouent divers rôles dans la plante, y compris des interactions allélopathiques[5].

b. Préparation de l'extrait de la plante :

La partie aérienne de la plante, découpée en petits fragments, a été laissée à sécher pendant quelques jours à température ambiante. Une fois séché, le matériel végétal a été conservé dans des bouteilles en plastique propres et sèches, à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation ultérieure [2].

L'extrait aqueux a été préparé en faisant bouillir 10 g de la plante séchée en poudre dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M et en maintenant le mélange à ébullition sous agitation pendant trois heures en reflux [2].



Fig.II. 2 : montage à reflux

Après refroidissement, le mélange obtenu a été filtré et centrifugé plusieurs fois à 5000tours/min [2].



Fig.II.3 : *Filtration et Centrifugation d'extrait*

La concentration de l'extrait a été déterminée en prélevant 5 mL du filtrat, qui a été évaporé dans une étuve à 313 K, puis le résidu obtenu a été pesé (3 essais ont été réalisés) [2].

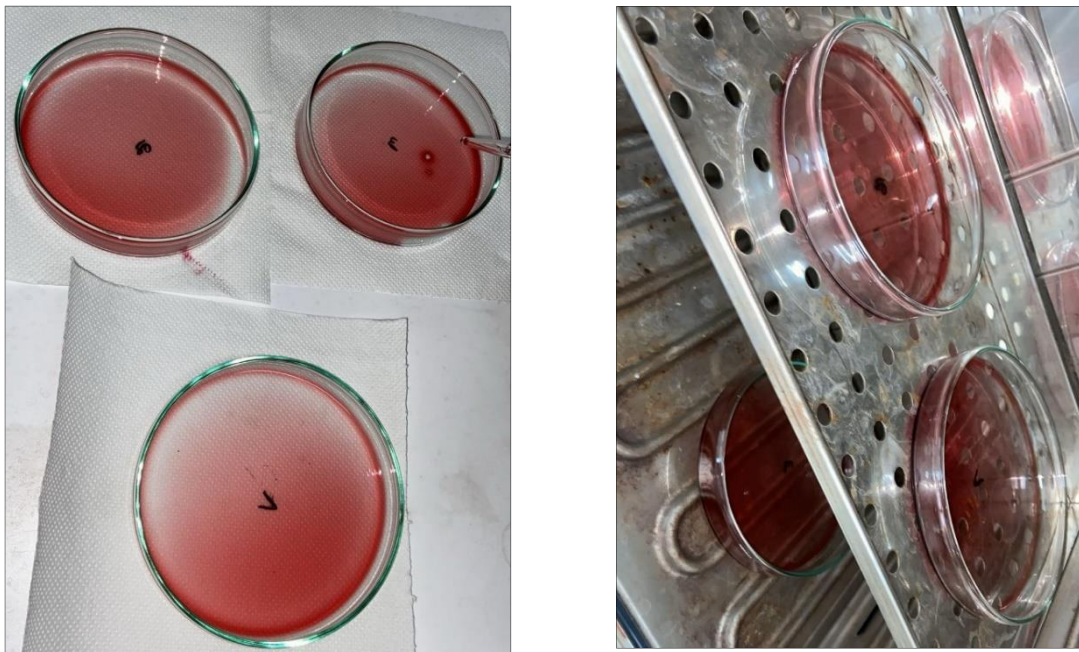


Fig.II.4 : *évaporation des extraits.*

Pour réaliser les mesures électrochimiques, différentes concentrations d'extraits de plantes ont été préparées (100, 200, 400, 600, 800, 1000 et 1200 mg/mL) dans une solution d'acide chlorhydrique à 1,0 M [2].

II. 2. Mesures électrochimiques :

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre pyrex thermostatée et à double paroi, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes :

- Une électrode de platine comme électrode auxiliaire ;
- Une électrode de référence Ag/AgCl/KCl 3M
- L'acier XC38 comme électrode de travail. Cette dernière se présente sous la forme d'un disque où seule une partie active de 1 cm² est exposée à la solution agressive, le reste étant recouvert par de la résine.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat PGSTAT302N de la marque AUTOLAB, piloté par un logiciel NOVA2.1 (Fig. II.5).

Pour garantir des mesures précises et reproductibles, il est indispensable d'avoir une électrode de travail de surface parfaitement plane, uniforme et propre et avant chaque test, nous effectuons un prétraitement qui consiste à polir mécaniquement la surface de cette électrode avec du papier abrasif (aux grades 400, 600, 800, 1000 et 1200), puis la rincer à l'eau distillée, la dégraisser à l'éthanol et la sécher sous un flux d'air avant son utilisation.

Les courbes intensité-potentiel ou courbe de polarisation de l'interface métal / solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue entre ± 200 mV par rapport à l' E_{ocp} vs Ag/AgCl, avec une vitesse de balayage de 30 mV /mn. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon.

La température a été contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté à circulation d'eau de marque EYLA NTT.

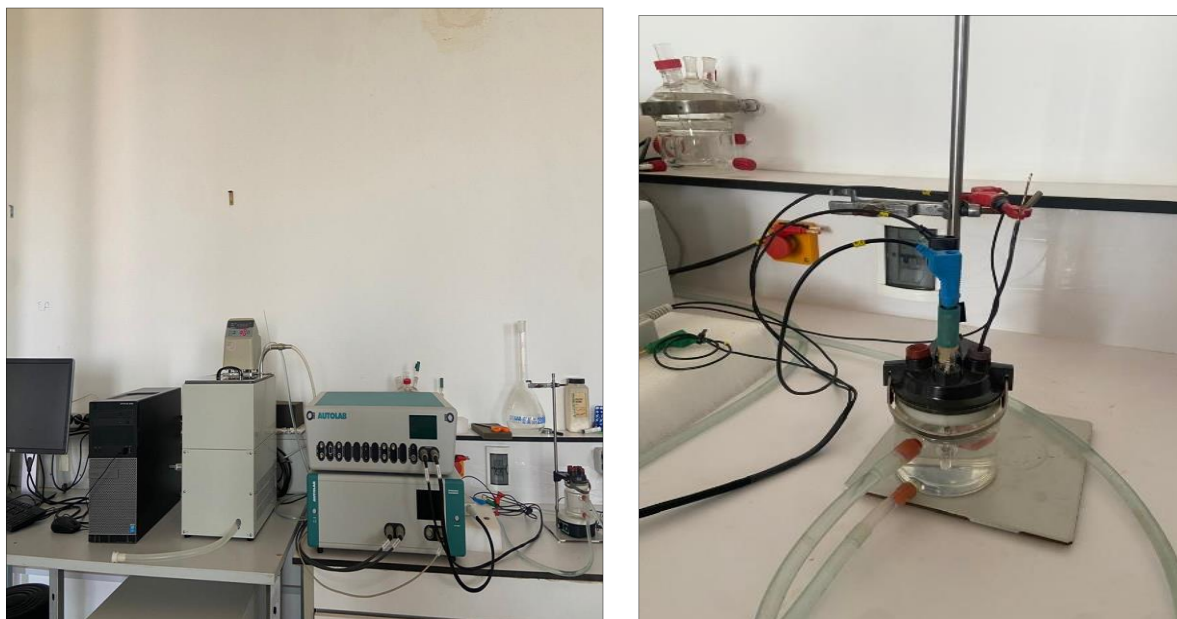


Fig.II.5 : *Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimique*

II. 3. Analyse de la surface :

La pièce d'acier XC38 a été immergée dans la solution de HCl 1M seul et avec une concentration optimale d'extrait de plante utilisée (UE) de 1000 mg/L. Ensuite, la pièce a été retirée et séchée. La morphologie de la surface a été analysée avant et après immersion de la pièce d'acier avec et sans addition de l'extrait UE à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB [44].

Cette méthode nous permet d'évaluer qualitativement la morphologie de la surface de l'acier.



Fig. II.6 : MEB utilisé

II. 4. Isotherme d'adsorption :

En chimie, l'adsorption est un processus de surface au cours duquel des atomes, des ions ou des molécules (appelés adsorbats) se fixent sur une surface solide (l'adsorbant) à partir d'une phase gazeuse ou liquide.

Les forces responsables de l'adsorption varient en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat. Elles peuvent être classées comme suit :

- ✓ Des forces de van der Waals et de dispersion (London).
- ✓ Des forces chimiques (covalentes).
- ✓ Les interactions du type liaison hydrogène (H-Bonding).

Dans le premier cas, le processus est appelé adsorption physique (physisorption), tandis que dans le deuxième cas, il est désigné comme adsorption chimique (chimisorption).

Les interactions qui se déroulent à l'interface entre un solide et un liquide peuvent être représentées visuellement par des courbes connues sous le nom de courbes isothermes ou isothermes d'adsorption. Ces courbes illustrent la corrélation entre la quantité de substance adsorbée et sa concentration à l'état d'équilibre d'adsorption [45]. Pour comprendre la nature de l'adsorption, le taux de recouvrement de surface θ obtenue a été ajustée à différentes méthodes d'adsorption. θ obtenus ont été ajustés à différentes isothermes d'adsorption telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, l'isotherme d'adsorption de Temkin, l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

L'isotherme d'adsorption testée dans notre étude est le modèle de Langmuir. Dans ce modèle, on suppose une constance dans le nombre de sites d'adsorption présents à la surface du matériau, et chaque site est capable d'accueillir uniquement une particule à la fois. Selon l'isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par la relation suivante [46] :

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

Où θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

CHAPITRE 3 :

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction

Même si la corrosion ne peut être entièrement stoppée, elle peut être contrôlée. Les inhibiteurs sont l'une des méthodes employées pour protéger les métaux et leurs alliages, particulièrement dans les processus de décapage des métaux et le nettoyage des installations industrielles. Pour évaluer l'efficacité inhibitrice de composés organiques extraits de la plante - *Ulex Europaeus L* - sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide chlorhydrique 1M, une méthode électrochimique stationnaire a été utilisée, notamment les courbes de polarisation en mode potentiodynamique.

À la lumière des objectifs définis précédemment, les résultats de cette recherche seront explorés à travers les rubriques suivantes :

- Etudes électrochimiques :
 - Méthode d'interception de Tafel :
 - ✓ Effet de concentration.
 - ✓ Effet de température.
- Les paramètres d'activation.
- Isotherme d'adsorption.
- Etude de la morphologie de la surface par MEB.

III.1 Courbes de polarisation :

III.1.1 Effet de la concentration de l'inhibiteur :

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans les solutions HCl 1M à 303 K en absence et en présence d'inhibiteur « *Ulex Europaeus L* » à différentes concentrations (de 200 jusqu'à 1200mg/L) ont été obtenues après 1h d'immersion sont présentées dans la figure (III.1).

L'intersection des segments linéaires des branches cathodique et anodique donne les valeurs de (E_{corr}) et (I_{corr}). Ce dernier permet de déterminer l'efficacité de l'inhibition EI (%). Le tableau (III.1) récapitule les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (bc), la résistance de polarisation (R_p) et l'efficacité d'inhibition EI (%) pour différentes concentrations d'inhibiteur dans HCl 1M pendant 1h à 303K. L'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) est calculée par l'équation (III.1) :

$$EI(\%) = \frac{(I_{corr} - I_{corr}^{inh})}{I_{corr}} \times 100 \quad (III.1)$$

Où I_{corr} et I_{inh} sont les densités de courant sans et avec inhibiteur respectivement, déterminés par extrapolation des droites de Tafel.

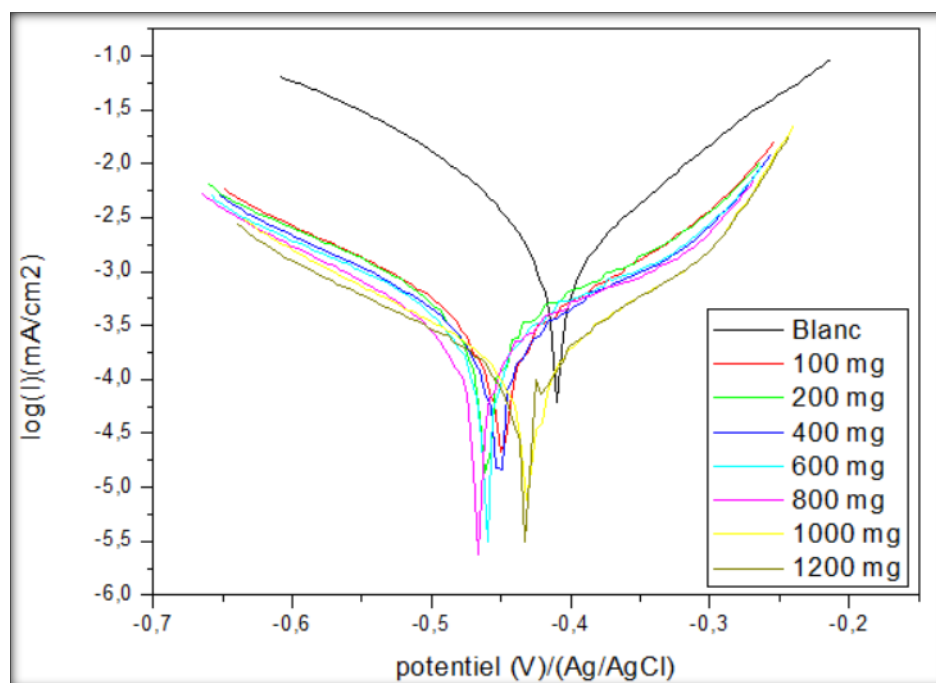
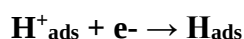


Fig.III.1 : *Courbe de polarisation de l'acier XC38 dans HCl 1M sans et avec l'addition d'UE à des différentes concentrations.*

La figure III.1 démontre que les courbes de polarisation cathodique présentent des lignes quasi-parallèles, suggérant ainsi que l'addition de l'inhibiteur dans la solution corrosive n'altère pas le processus de réaction cathodique des ions H^+ . La réduction des ions H^+ à la surface de l'acier XC38 est principalement attribuée au transfert de charge, selon un mécanisme d'activation pure.

La réaction cathodique est la réaction d'hydrogénation correspondant à la réduction des ions H^+ . On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives.

La première est la réaction de réduction (ou réaction de Volmer) :



L'opinion diffère sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique :



Soit électrochimique :



Tableau.III. 1 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC38 immergé dans HCl 1M à 303K, en l'absence et en présence de l'extrait (UE) à différentes concentrations.

C_{inh} (mg/L)	$-E_{corr}$ (mV/Ag/AgCl)	$-b_c$ (mV/dec)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ω .cm ²)	$IE_{I_{corr}}$ (%)
0	415	128	2.353	15.7	-
200	463	122	0.264	114.5	88.78
400	452	133	0.199	127.2	91.54
600	460	121	0.187	145.8	92.05
800	466	120	0.164	172.4	93.03
1000	432	126	0.101	248.5	95.71
1200	435	127	0.094	270.2	96.01

- Le tableau (III.1) indique que l'augmentation de la concentration de l'extrait (UE) entraîne une diminution de (I_{corr}) ainsi qu'une légère modification de la pente de Tafel cathodique (b_c). Ces observations démontrent que l'addition de composants de l'extrait (UE) n'affecte pas la réduction des protons.
- En présence de l'extrait de l'UE, nous avons observé un léger déplacement négatif du potentiel de corrosion ce qui indique que l'UE agit comme un inhibiteur mixte à tendance cathodique. Un inhibiteur est généralement classé comme anodique ou cathodique lorsque la différence entre E_{corr} sans et avec inhibiteur dépasse les valeurs de 85 mV [47,48].
- Avec l'augmentation de la concentration, la densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue et l'efficacité inhibitrice de l'extrait de UE atteint 96.01% à 1200 mg/L. Il est probable que cela résulte de l'adsorption de divers composants l'extrait d'UE sur la surface de l'acier XC38. Par conséquent, l'ajout de l'extrait aqueux d'UE réduit le taux des deux réactions partielles en diminuant la dissolution anodique, en ralentissant la réaction d'évolution de l'hydrogène, ce qui empêche l'attaque de l'acier XC38 dans le milieu acide.

III.1.2 Effet de la température :

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un environnement agressif et à des températures de fonctionnement spécifiques est essentielle pour son application. Dans le cas des décapages acides, par exemple, les inhibiteurs jouent un rôle dans la protection des installations métalliques contre les attaques acides, et ces décapages sont généralement effectués à des températures élevées, qui sont dans le cas de l'acier supérieur à 60°C dans les solutions d'acide chlorhydrique et 90°C dans les solutions d'acide sulfurique [48]. De plus, lors d'une utilisation mécanique (découpes, forages, perçages, etc.), des échauffements locaux sont observés, dus en grande partie à des frottements de surfaces au niveau des pièces utilisées ou des outils de coupe. Ces changements de température peuvent avoir un impact important sur la formation du film protecteur. En effet, la température est l'un des facteurs qui pourrait affecter le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un environnement agressif en même temps [49]. Par conséquent, une augmentation de la température favorise la désorption de l'inhibiteur ainsi que la dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, ce qui entraîne un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [50].

En 1965, Radovici propose une classification des inhibiteurs basée sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ($E_{a(inh)}$) ou non ($E_{a(blank)}$) [51]. Il distingue :

- **Les inhibiteurs dont $E_{a(inh)} > E_{a(blank)}$** , qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons électrostatiques (liaisons faibles). Ce type de liaison est sensible à la température ne permet pas de contrôler efficacement la corrosion lorsque la température augmente.
- **Les inhibiteurs dont $E_{a(inh)} < E_{a(blank)}$** . Ces inhibiteurs présentent une augmentation de leur capacité de protection en fonction de la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal par une liaison chimique forte (chimisorption).
- **Les inhibiteurs dont $E_{a(inh)} = E_{a(blank)}$** . Cette catégorie ne montre aucun changement dans la capacité de protection en fonction de la température, et seuls quelques composés entrent dans cette catégorie.

Pour étudier l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait UE étudiée, nous avons tracé les courbes de polarisation dans **HCl 1M** sans et avec addition du UE dans la plage de température (30 à 60°C).

Les figures (III. 2) et (III.3) offre une représentation visuelle du fonctionnement global du système acier / acide / inhibiteur sous l'effet de température, tandis que le tableau (III. 2) récapitule les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_c) et l'efficacité d'inhibition $EI(\%)$ pour différentes températures et à une concentration fixe d'extrait (1000mg/L) dans HCl 1M pendant 1h.

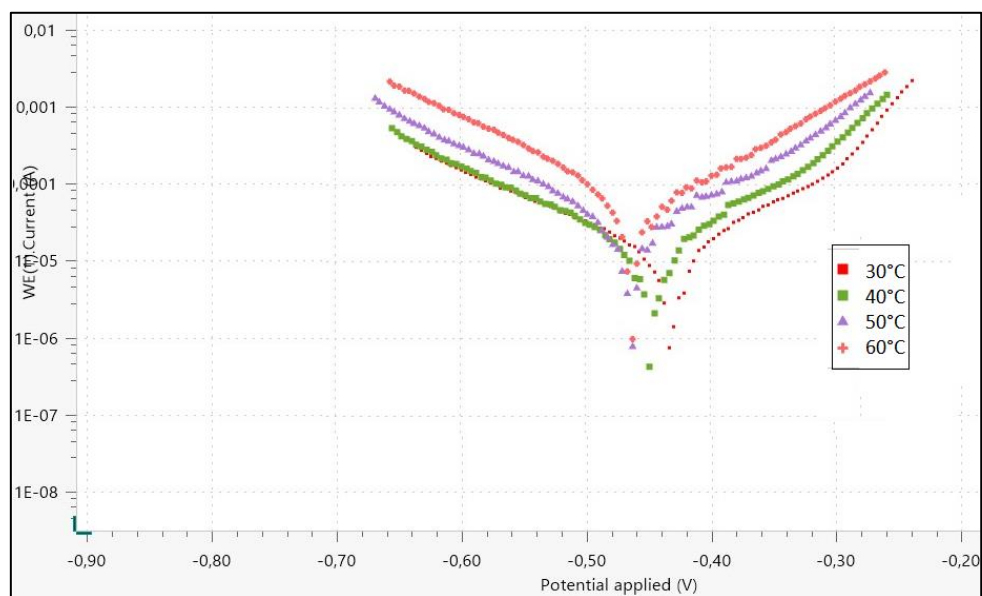


Fig. III.2. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait UE

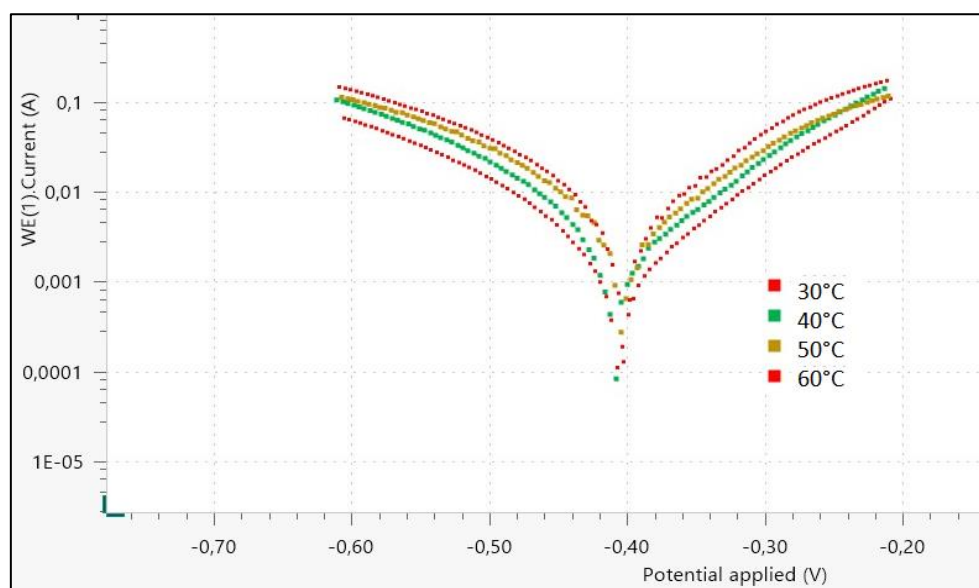


Fig. III.3. Effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M seul

Tableau III.2 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques et le l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 1M seul et en présence de l'extrait à 1g/L

T (°C)	$-E_{corr}$ (mV/Ag/AgCl)	$-bc$ (mV/dec)	I_{corr} (mA/cm ²)	IE (%)
HCl				
30	405	128	2.45	-
40	406	126	3.67	-
50	404	128	5.3	-
60	405	127	7.083	-
HCl + Extrait				
30	431	133	0.098	95.92
40	448	130	0.158	95.69
50	462	132	0.295	94.43
60	458	124	0.555	92.16

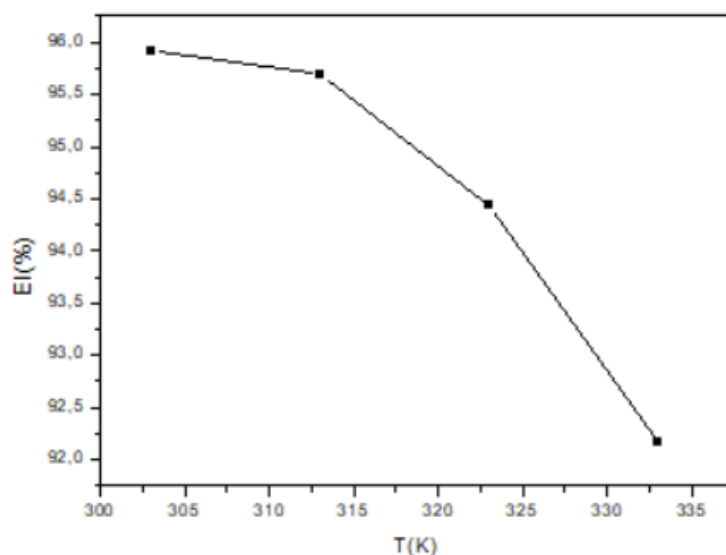


Fig.III.4 : Efficacité d'inhibition de l'acier XC38 dans du HCl 1M en présence d'extrait d'UE à différentes températures.

D'après les données de la figure (III. 4), il est remarquable que l'augmentation de température diminue légèrement l'efficacité inhibitrice de l'UE, plus que la température augmente plus l'effet d'inhibiteur diminue.

Le tableau (III. 2) montre aussi une augmentation des I_{corr} avec l'augmentation de la température, cela indique que l'action inhibitrice diminue.

Selon les références consultées, une diminution de l'efficacité d'inhibition est généralement observée avec l'augmentation de la température, ce qui est probablement dû à la désorption des composants de l'extrait d'UE de la surface du métal. Cette désorption est

principalement causée par une diminution des interactions électrostatiques à des températures élevées, confirmant ainsi que le processus d'adsorption est principalement de type physisorption [49].

III.1.3. Paramètres d'activation :

Les aspects cinétiques et mécanistiques de la corrosion peuvent être obtenus en étudiant l'effet de la température sur la corrosion de l'acier en présence et en l'absence de l'inhibiteur.

L'énergie d'activation est importante pour comprendre la nature de l'adsorption d'espèces d'extraits de plante à l'interface électrode-électrolyte, elle est calculée à partir de l'équation d'Arrhenius suivante [69-72] :

$$I_{corr} = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{III. 2})$$

Où I_{corr} est la densité de courant de corrosion ; A le facteur pré-exponentiel (une constante) ; E_a l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ; R la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T la température absolue (K).

Pour évaluer l'impact de la température sur la corrosion et le processus d'inhibition de la corrosion, des mesures de courbes de polarisations sont effectuées dans la plage de 303 à 333 K. Le tableau III. 2 présente la variation de l'efficacité de l'inhibiteur de l'extrait UE à 1000 mg/L en fonction de la température dans HCl 1 M.

La figure III.5 montre que la variation $\ln(I_{corr}) = f(1/T)$ est linéaire et suit la loi d'Arrhénius aussi bien en l'absence qu'en présence de l'inhibiteur testé (le coefficient de corrélation étant toujours supérieur à 0,994). Les valeurs de l'énergie d'activation en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_a^{inh}) sont calculées à partir de la pente de droites représentées dans la figure III. 5 sont regroupés dans le tableau III.3.

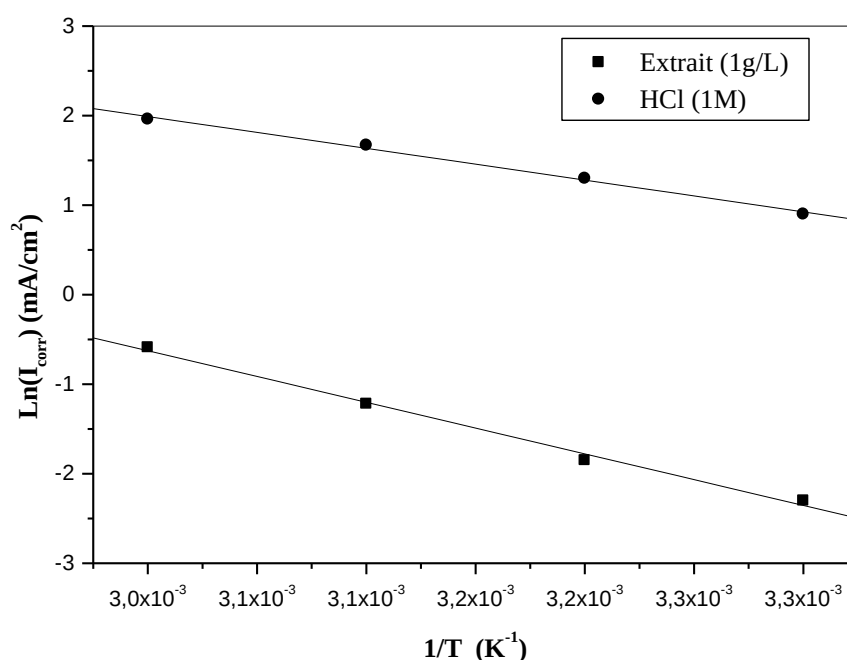


Fig.III. 5 : Tracés d'Arrhenius de $\ln(I_{corr})$ en fonction de $1/T$ pour l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de la concentration optimale (1000mg/L) de l'extrait d'UE.

Tableau III. 3. Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de l'extrait UE à 1000mg/L.

	R^2	$-E_a$ kJ/mol
<i>HCl</i>	0.995	28.87
<i>Inh-UE</i>	0.994	46.85

D'après les résultats illustrés dans ce tableau, il est bien marqué que la valeur de E_a a augmenté en présence d'inhibiteur par rapport au blanc indiquant une physisorption des molécules de l'extrait sur la surface de l'acier XC38.

L'enthalpie d'activation de la dissolution ΔH_a° est calculée à partir de la relation [50]:

$$\ln(I_{corr}/T) = -\Delta H_a^\circ/RT + B ; \quad B \text{ étant une constante} \quad (\text{III.3})$$

La figure III.6 présente la variation de $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour l'acier XC38 dans HCl 1 M sans et avec addition du UE à la concentration 1000mg/L. La valeur de l'enthalpie d'activation déterminée à partir des pentes des droites obtenues (coefficient de corrélation supérieur à 0,994) est reportée dans le tableau III. 4.

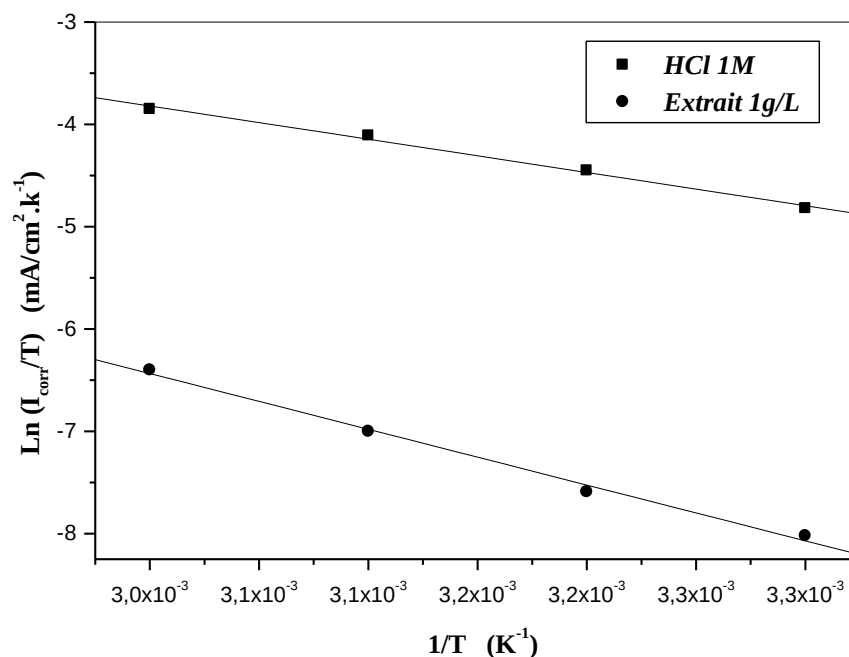


Fig.III. 6 : Tracés de la courbe $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour l'acier C dans HCl 1M en absence et en présence de l'extrait d'UE (1000mg/L).

Tableau III. 4. L'enthalpie d'activation ΔH_a° de l'acier XC38 dans HCl 1M en absence et en présence de l'extrait UE à 1000mg/L.

	R^2	$\Delta H_a^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HCl	0,994	27.02
Inh- UE	0,995	45.31

L'analyse du tableau III.4 montre que la valeur de l'enthalpie d'activation pour la réaction de dissolution de l'acier XC38 dans une solution d'HCl 1M, en présence de l'extrait UE, est plus élevée que celle observée avec l'acide seul. Cette observation suggère une dissolution plus lente

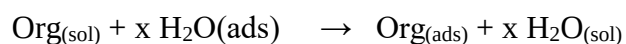
du métal, ce qui se traduit par une corrosion moins rapide de l'acier XC38 en présence de l'inhibiteur. Le fait que les enthalpies soient positives, que ce soit en présence ou en absence de l'inhibiteur, indique la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

III. 2 Isotherme d'adsorption :

Dans la corrosion acide, on suppose généralement que les inhibiteurs agissent par un processus d'adsorption sur la surface du métal. L'établissement d'isothermes qui caractérisent le comportement d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion constitue une étape cruciale dans son étude. Ces isothermes fournissent des indications significatives sur la nature de l'interaction entre le métal et l'inhibiteur, ce qui est essentiel pour comprendre son efficacité et son mécanisme d'action.

Les isothermes d'adsorption donnent un aperçu de base sur l'interaction entre la surface du métal et les espèces inhibitrices. L'interprétation des performances du type d'inhibiteur adsorbant peut être justifiée en ajustant les données dans l'une des isothermes d'adsorption connues.

La première phase de l'inhibition de la corrosion métallique implique généralement l'adsorption de molécules organiques inhibitrices à l'interface entre le métal et la solution. De plus, cette adsorption est soumise à divers facteurs tels que la composition chimique des molécules, la température et le potentiel électrochimique à l'interface métal/solution. Ainsi, l'adsorption des molécules organiques inhibitrices de la solution aqueuse peut être considérée comme un processus de quasi-substitution entre les composés organiques de la phase aqueuse [Org_(sol)] et les molécules d'eau à la surface de l'électrode [H₂O(ads)].



où x est le rapport de taille, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau remplacées par un inhibiteur organique [53, 54].

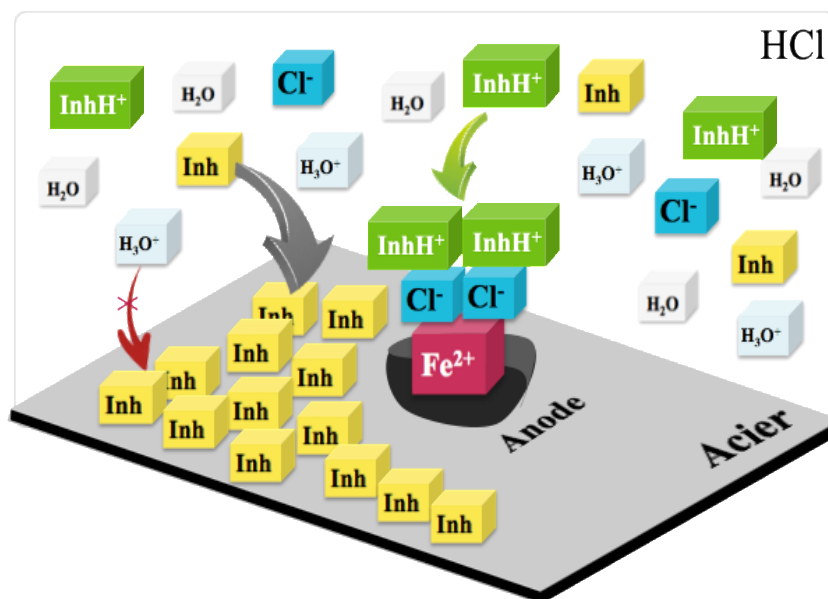


Figure III.7. Schéma du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. L'inhibiteur est noté *Inh*, sa forme protonée *InhH⁺*.

L'équation d'adsorption de Langmuir relie le degré de recouvrement de surface de l'acier à la concentration d'inhibiteur selon l'équation (II.1).

Le graphique du (C/θ) en fonction de C à partir des données des courbes de polarisations obtenues pour l'inhibiteur étudié donne une ligne droite (figure III.8). Le coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 ($>0,999$) et la pente ($=1.02$) est très proche de l'unité confirme la validité du modèle choisi.

L'enthalpie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) et la constante d'adsorption (K_{ads}) sont liées par l'équation de van't Hoff [50] :

$$K = \frac{1}{999} \exp \left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT} \right) \quad (\text{III. 4})$$

- **K** : désigné le constante d'équilibre d'adsorption.
- **C_{inh}** : La concentration de l'inhibiteur dans la solution.
- **R** : la constante de gaz parfait **8,31J/mol.K**.
- La concentration de l'eau en solution est **999 g/L**
- **T** : la température en (K).

Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption sont présentés dans le tableau III.7.

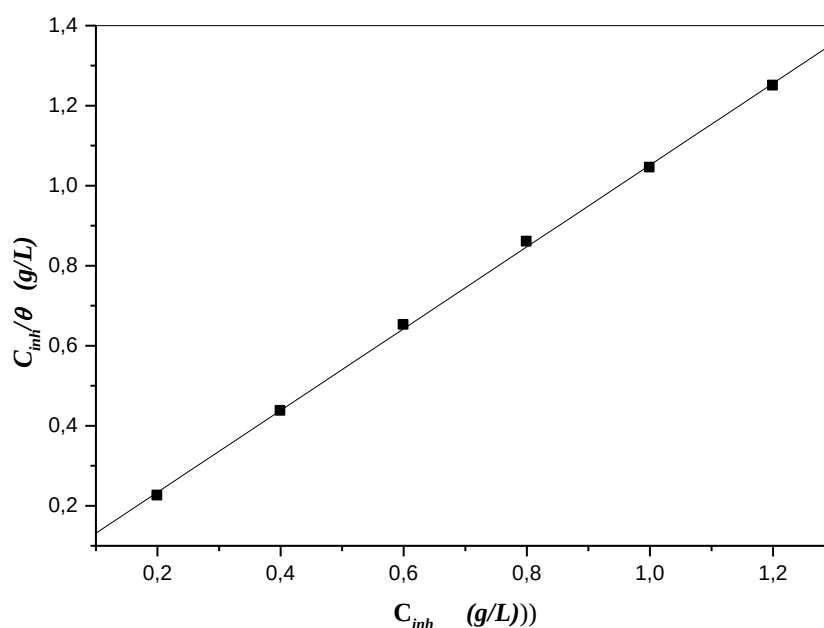


Figure III. 8 Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC38 dans HCl 1 M en présence l'extrait UE , obtenu à 30°C .

Tableau III.5. Coefficients d'adsorption et paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier XC38 dans HCl 1 M à 30 °C

Ponte	R^2	K_{ads} ($L \text{ mol}^{-1}$)	ΔG_{ads}° ($kJ \cdot \text{mol}^{-1}$)
1,02	0,999	34.188	-26,28

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) révèlent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface du métal [51]. De nombreux chercheurs estiment que pour des valeurs de ΔG_{ads}^0 proches de -20 kJ/mol, cela se traduit par des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), par contre, lorsque ΔG_{ads}^0 est proche de -40 kJ/mol, cela correspond à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal par la formation de liaisons covalentes (chimisorption) [52,53].

Dans notre étude la valeur de ΔG_{ads}° est de -26.29 kJ /mol proche de -20 kJ/ mol suggère le mécanisme d'adsorption des composants de l'extrait UE sur la surface de l'acier est une

physisorption et chimisorption à prédominance physisorption renforcée par la présence de composants contenant des hétéroatomes comme le

N et le O, qui possèdent des paires d'électrons libres susceptibles de s'adsorber électrostatiquement sur la surface du métal.

Le film formé est ainsi plus stable, ce qui ralentit le processus de dissolution du métal. Cela signifie que l'adsorption des molécules est principalement de type physisorption.

III.3 Analyse de la surface : MEB

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier est assurée par la Microscopie à balayage électronique (MEB). Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.9.

L'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) permettre de confirmer de manière définitive l'efficacité inhibitrice grâce à la présence d'un film protecteur.

D'après la figure III.9 (b), il est clair que la surface de l'acier au carbone immergée dans un milieu acide est endommagée par rapport à la surface de l'acier après polissage avant immersion (Fig. III.9 (a)). En l'absence d'inhibiteur, l'acier subit une dissolution intense, ce qui entraîne une surface rugueuse et très poreuse, présentant des trous larges et profonds figure III.9 (b). Il est évident sur la figure III.9 (c) que l'incorporation d'inhibiteur étudié (UE) dans le milieu corrosif stoppe la dissolution du métal et, par conséquent, son processus de corrosion.

Ces observations suggèrent ainsi que les constituants de l'UE forment une couche protectrice à la surface de l'acier.

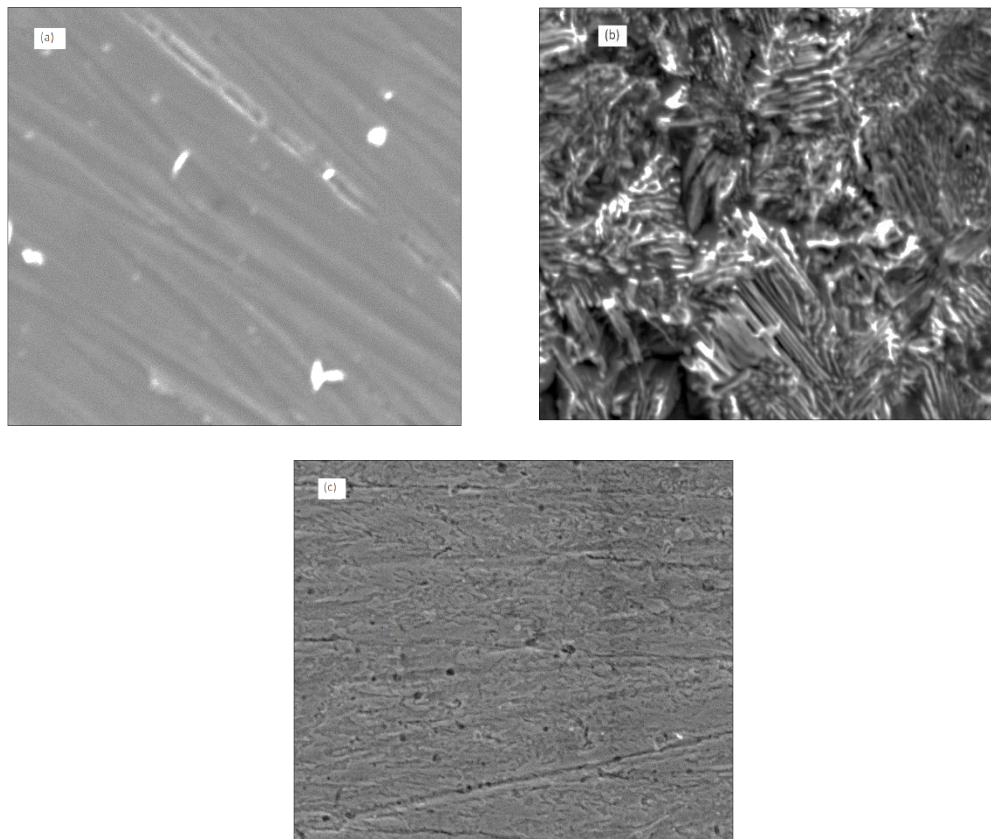


Fig.III.9 : *la morphologie de la surface d'acier (a) L'acier seul (b) L'acier émergé dans HCl IM seul (c) L'acier émergé dans HCl IM + l'extrait.*

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Dans le but d'étudier des inhibiteurs organiques verts vis-à-vis de la corrosion des aciers en contact de différents milieux agressifs. L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M par l'addition de différentes concentrations d'inhibiteur vert (L'extrait de la plante *Ulex Europaeus L*) en faisant appel à des méthodes électrochimiques.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices s'est articulée sur deux principales étapes.

- La première a été consacrée à la préparation de l'extrait aqueux.
- La deuxième a pour but d'étudier la cinétique de l'inhibition de corrosion ainsi que l'évaluation du pouvoir inhibiteur sur l'acier XC38 en milieu HCl 1M pour cela l'effet de concentration de l'extrait et l'influence de la température sur la concentration optimale ont été réalisés par la méthode électrochimique (tracé des courbes de polarisation).

Les résultats obtenus nous ont montré que :

- ✓ L'addition de l'extrait étudié provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion.
- ✓ L'effet inhibiteur de l'extrait UE augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue légèrement avec l'augmentation du temps d'immersion.
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 95 % en présence de 1000mg/L d'inhibiteur.
- ✓ L'effet de la température sur la cinétique de la corrosion a permis de mieux comprendre le mode d'action de cet inhibiteur.
- ✓ Les résultats électrochimiques révèlent clairement que l'extrait UE peut être classé comme inhibiteur mixte à prédominance.
- ✓ La densité de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration de UE. Cette diminution est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait UE.

- ✓ Le taux d'inhibition de concentration optimale en UE diminue légèrement avec l'augmentation de la température.
- ✓ L'adsorption des molécules de l'extrait sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M suit à l'isotherme de Langmuir, les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH) qui sont calculées par l'isotherme d'adsorption montre une adsorption physique sur la surface métallique.
- ✓ L'observation de la surface de l'acier XC38 par MEB confirme la formation d'un film protecteur par les molécules de l'extrait UE à la surface de l'acier.

Enfin ce travail nous a également permis de valoriser l'extrait de la plante *Ulex Europaeus L* comme inhibiteur vert de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl.

Quelques perspectives :

- Afin de mieux comprendre le mécanisme d'action de ces inhibiteurs, d'autres expériences peuvent être envisagées. En particulier, l'influence du pH, l'étude de l'effet synergique et une étude en présence du mélange inhibiteur.
- Enfin qu'il est souhaitable que ce travail soit complété par des mesures d'impédance électrochimique, et par un calcul théorique pour mieux élucider le mode d'action d'inhibiteur étudié.
- L'évaluation de l'efficacité de ce composé comme inhibiteur de la corrosion pour d'autres alliages dans différents milieux.
- Compléter cette étude par des analyses spectroscopiques (FT-IR, Uv-Vis, XPS.....).
- Faire la même étude en considérant d'autres milieux corrosifs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) Lesoult, G., *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*. Vol. 5. 2010: PPUR Presses polytechniques.
- 2) Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Vol. 12. 2003: PPUR presses polytechniques.
- 3) Davis, J.R., *Corrosion: Understanding the basics* 2000: Asm International.
- 4) Abderrahmane, H., *Etude De L'effet De La Température Sur La Corrosion De L'acier Xc52 En Présence Du Sulfarlem Et Leur Sel Correspondent Dans Un Milieu H₂so₄ 20%*, 2013, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- 5) NADJI, A., *Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique*, 2020, Université laarbi tebessi tebessa.
- 6) Normand, B., *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique* 2004: PPUR presses polytechniques.
- 7) Hansson, C.M., *The impact of corrosion on society*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011. 42: p. 2952-2962.
- 8) Petrović, Z.C., *Catastrophes caused by corrosion*. Vojnotehnički glasnik, 2016. 64(4): p. 1048-1064.
- 9) Garverick, L., *Corrosion in the petrochemical industry* 1994: ASM international.
- 10) Constantin, F., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, 2011, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
- 11) Norman, E., *NACE glossary of corrosion terms*. Materials Protection, 1965. 4(1): p. 79.
- 12) Bouali, I., *Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications*, 2018, Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc).
- 13) Javaherdashti, R., C. Nwaoha, and H. Tan, *Corrosion and materials in the oil and gas industries* 2013: CRC press.
- 14) Subramania, A., et al., *Polymeric corrosion inhibitors-an overview*. Bulletin of Electrochemistry, 2004. 20(2): p. 49-58.
- 15) Hamed, E., *Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy*. Materials Chemistry and Physics, 2010. 121(1-2): p. 70-76.
- 16) Solmaz, R., et al., *Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection*. Corrosion engineering, science and technology, 2008. 43(2): p. 186-191.
- 17) Aramaki, K., *Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl*. Corrosion Science, 2001. 43(11): p. 2201-2215.
- 18) Audisio, S. and G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels* 2010: PPUR Presses polytechniques.

- 19) Aghzzaf, A.A., *Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux*. Université de Lorraine, Nancy, 2014.
- 20) François, R., *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés* 2009: Editions TECHNIP.
- 21) Ouici, H., et al., *The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid*. Research on Chemical Intermediates, 2013. 39: p. 3089-3103.
- 22) Verma, C.B. and Q. MA, *Schiff's bases of glutamic acid and aldehydes as green corrosion inhibitor for mild steel: weight-loss, electrochemical and surface analysis*. Int J Innov Res Sci Eng Technol, 2014. 3: p. 14601-14613.
- 23) Béranger, G. and H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes*. Hermes (éd.), Traité MIM, 2002: p. 365.
- 24) Abboud, Y., et al., *Corrosion inhibition of carbon steel in acidic media by Bifurcaria bifurcata extract*. Chemical Engineering Communications, 2009. 196(7): p. 788-800.
- 25) Elgamal, M.H.A., et al., *Triterpenoid saponins from Zygophyllum species*. Phytochemistry, 1995. 40(4): p. 1233-1236.
- 26) Groysman, A., *Corrosion phenomena*, in *Corrosion for Everybody* 2009, Springer. p. 53-108.
- 27) Council, N.R., et al., *Research opportunities in corrosion science and engineering*. 2011.
- 28) Hamani, H., *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de sch*, 2018.
- 29) DJELLAB, M., *Corrosion des installations pétrolières: Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides*, 2019, Université Mohamed Khider-Biskra.
- 30) Muller, J., *Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate*, 2010, Université Paris-Est.
- 31) Ghetta, V., J. Fouletier, and P. Taxil, *Sels fondus à haute température* 2009: PPUR Presses polytechniques.
- 32) Mercer, A., *Test methods for corrosion inhibitors: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors*. British corrosion journal, 1985. 20(2): p. 61-70.
- 33) Ramesh, S. and S. Rajeswari, *Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives*. Electrochimica acta, 2004. 49(5): p. 811-820.
- 34) Abdel-Gaber, A., et al., *Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media*. Corrosion Science, 2006. 48(9): p. 2765-2779.
- 35) Gunasekaran, G. and L. Chauhan, *Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium*. Electrochimica acta, 2004. 49(25): p. 4387-4395.
- 36) Bernier, F., et al., *Microstructural characterisation of nickel rich areas and their influence on endurance limit of sintered steel*. Powder metallurgy, 2011. 54(5): p. 559-565.

- 37) Koffi, A.A., S. Muralidharan, and A. Trokourey, *Corrosion inhibition of carbon steel using extract of Mussaenda erythrophylla leaves: interfacial action mode in sulfuric acid medium/Inhibition de la corrosion de l'acier à l'aide d'extrait de feuilles de Mussaenda erythrophylla: mode d'action interfaciale en milieu acide sulfurique*. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 2015. 40: p. 31.
- 38) Mathieu, H.J., E. Bergmann, and R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*. Vol. 4. 2003: PPUR presses polytechniques.
- 39) Pawlowski, L., *Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés* 2003: PPUR presses polytechniques.
- 40) Bommersbach, P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne, 2005.
- 41) Derfouf, H., et al., Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using Hammada scoparia extract: gravimetric and electrochemical study. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019. 33(8): p. 808-833.
- 42) Gifford, J., *The Wisdom of Trees* 2006: Sterling Publishing Company, Inc.
- 44) Hornoy, B., Processus évolutifs contribuant au succès envahissant de l'ajonc d'Europe, *Ulex europaeus*, 2012, Université Rennes 1.
- 45) Tighe-Neira, R., et al., Effect of *Ulex europaeus* L. extracts on polyphenol concentration in *Capsicum annuum* L. and *Lactuca sativa* L. Journal of soil science and plant nutrition, 2018. 18(3): p. 893-903.
- 46) Hmamou, D.B., et al., Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by verbena essential oil. Research on Chemical Intermediates, 2013. 39: p. 973-989.
- 47) Mansouri, K., M. Saidi, and M. Dakmouche, Inhibition de la Corrosion de l'Acier au Carbone X-52 dans un Milieu H₂SO₄ (20%) par 3-Méthyle-Thio-4-Tolyl-1, 2-Dithiolylium, Contre Anion (CH₃SO₄⁻). J. Adv. Res. Sci. Technol, 2015. 2: p. 130-138.
- 48) Musa, A.Y., et al., Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion. Corrosion Science, 2010. 52(10): p. 3331-3340.
- 49) Zhang, J., et al., The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium. Corrosion Science, 2011. 53(10): p. 3324-3330.
- 50) Sakunthala, P., et al., Spectroscopic investigations of physicochemical interactions on mild steel in an acidic medium by environmentally friendly green inhibitors. Journal of Surfactants and Detergents, 2013. 16: p. 251-263.
- 51) Larabi, L., O. Benali, and Y. Harek, Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea. Materials Letters, 2007. 61(14-15): p. 3287-3291.
- 52) Bhuvaneswari, T., V. Vasantha, and C. Jeyaprabha, Pongamia pinnata as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1N sulfuric acid medium. Silicon, 2018. 10: p. 1793-1807.
- 53) Yaro, A.S., A.A. Khadom, and R.K. Wael, Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. Alexandria Engineering Journal, 2013. 52(1): p. 129-135.