

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Présenté par

OUTEMZABET Feriel & OUZZANE Alima

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

*Effet de tensioactifs non ioniques sur la corrosion de l'acier en milieu
Chlorure*

Soutenu le 10/10/2021

Devant le jury composé de :

M ^{me} K. AOUDIA	Maître de Conférences	UAM, Bejaia	Présidente
M ^{me} R. AITOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Examinatrice
M ^{me} N. BRINIS	Maître de Conférences	UAM, Bejaia	Encadreur
M ^{lle} K. ABDOUNE	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

Promotion 2021

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah qui nous a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout. Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) du département de Génie des Procédés, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Mme BRINIS Naïma, Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa, pour le temps qu'elle nous a consacrées pour le déroulement de ce mémoire, sa patience, sa disponibilité, ses conseils précieux et de nous avoir accompagné avec une grand attention tout au long de ce travail.

Nous voulons également remercier notre Co-encadreur Mlle ABDOUNE Kahina, et Mlle BENDELLALI Thanina, doctorantes au laboratoire LECVE à l'Université A. Mira de Bejaïa, de nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec leurs remarques, leur précieux conseils et leurs encouragements.

Nos vifs remerciements vont à Mme AOUDIA Kahina, Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Elle nous a fait l'honneur de nous aider tout au long de ce mémoire, on la remercie aussi pour l'intérêt qu'elle a manifesté à notre travail.

Nous exprimons toute notre gratitude à Mme AITOUT Razika, Professeur à l'université de Bejaïa, d'avoir accepté d'évaluer le contenu de ce manuscrit.

Merci aussi pour tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin et nous espérons que nous serons à la hauteur de leur attente.

Merci à tous

Dédicaces

En guise de reconnaissance,

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leur soutien, leur amour,
leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.*

A mes chères sœurs : Saida, Fatima, Soraya

A mes chères frères : Nabil, Abedghani

A ma chère binôme : Feriel

A mes chères amies : lobna, siliya, sihem, lamine et ghania

Toute la famille, ainsi que toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines,

*Tous mes enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser
cette recherche scientifique, ainsi que toutes mes amies*

ALIMA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

*Aux êtres qui me sont les plus chers dans ma vie pour leur générosité, leur soutien et leur patience face aux moments difficiles traversés au cours de ma vie : **Mon père et ma mère**, qui ont beaucoup sacrifié à mon bonheur, et à mon égard.*

Que Dieu vous procure santé, prospérité et bonheur.

*A mon frère : **Fawzi***

*A mes sœurs : **Lydia et Tinhinane***

*A mes **grands-parents***

A mes chers cousines et cousins

*A mon binôme **Alima***

Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'ai trouvés durant cette période à mes côtés pour m'encourager.

A tous mes amis(es) et proches, ils s'en reconnaîtront sans que je les cite.

A toute ma famille du plus petit au plus grand.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou loin pour que ce projet soit possible.

Feriel

Liste des abréviations

ET: l'électrode de travail.

CE: Contre électrode .

ER: Electrode de référence.

ECS: électrode au calomel saturé en KCl.

E_{ocp} : potentiel en circuit ouvert.

R_p : résistance de polarisation.

I_{lim} : courant limite de diffusion.

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

C_{∞} : la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (mol/cm^3).

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s).

ν : la viscosité cinématique de la solution (cm^2/s).

Ω : la vitesse de rotation de l'électrode tournante (rad/s).

A : la surface de l'électrode (cm^2).

M : lamasse molaire du métal.

ρ : la masse spécifique du métal ($7,86 \text{ g}/\text{cm}^3$).

F : la constante de Faraday ($96485 \text{ C}/\text{mol}$).

HF: haute fréquence.

BF: basse fréquence.

E_o : potentiel de l'électrode stationnaire.

ω : pulsation du signal (reliée à la fréquence f par $\omega = 2\pi f$).

ΔE : amplitude.

$ZR(\omega)$: la partie réelle de l'impédance.

$Z_j(\omega)$: la partie imaginaire de l'impédance.

$|Z(\omega)|$: le module de l'impédance avec.

I_{corr} : Densités de courant de corrosion.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

b_c, b_a : pentes de Tafel cathodique et anodique.

R_p : la résistance de polarisation.

V_{corr} : la vitesse de corrosion.

R_e : la résistance de l'électrolyte.

R_t : la résistance de transfert de charge.

R_{tinh} : la valeur des résistances de transfert de charges de l'acier en présence du Tween20

C_{dl} : la capacité de double couche.

f_{max} : la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: le courant enregistrées dans la solution HCl 0,5M en absence et en présence de tensioactif.

η : L'efficacité inhibitrice de la corrosion

θ :Le taux de recouvrement

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur (tensioactif)

k_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption

a : la constante d'interaction entre particules adsorbées.

k_{ads} : La constante d'adsorption

$\Delta G_{\text{ads}}^\circ$: l'énergie libre standard, d'adsorption

Liste des figures

Chapitre I

Figure.I.1. Exemples de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

Figure.I.2. Comportement du fer et de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion.

Figure.I.3. Coût annuel de la corrosion pour les secteurs manufacturiers aux USA (\$17.6 Milliards).

Figure.I.4. Exemple de corrosion électrochimique du fer.

Figure.I.5. Corrosion galvanique qui résulte d'un assemblage de deux métaux différents.

Figure.I.6. La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repasse si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif.

Figure I.7. Amorçage des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c).

Figure.I.8. Etapes de développement du phénomène de corrosion érosion.

Figure.I.9. Schéma de corrosion sous contrainte.

Figure.I.10. Courbe d'équilibre E-pH de fer-eau à 25°C.

Figure.I.11. Classification des inhibiteurs de corrosion.

Figure.I.12. Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique.

Figure.I.13. Exemple de mécanisme d'inhibition cathodique, anodique et mixte.

Figure.I.14. Représentation schématique d'un tensioactif.

Figure.I.15. Les différents types de tensioactifs.

Figure.I.16. Exemple de tensioactif cationique : Bromure de Cétyltriméthyl ammonium CTAB.

Figure.I.17. Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne.

Figure.I.18. Exemples de tensioactifs non ioniques.

Chapitre II

Figure.II.1. Montage de la cellule électrochimique.

Figure.II.2. Schéma de l'EDT et de la surface étudiée (Acier).

Figure.II.3. Electrode à disque tournant et les lignes de courant induites par sa rotation.

Figure.II.4. Image de la contre électrode.

Figure II.5. Schéma de principe d'une électrode au calomel saturée (ECS).

Figure.II.6. Formules développées des différents tensioactifs non ioniques étudiés.

Figure.II.7. Les différents tensioactifs non ioniques étudiés.

Figure.II.8. Représentation de l'appareillage électronique Voltalab PGP201 utilisé.

Figure.II.9. Représentation de l'appareillage électronique Autolab utilisé.

Figure.II.10. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures stationnaires et quasi-stationnaires.

Figure.II.11. Évolution des densités de courant en fonction du potentiel.

Figure.II.12. Représentation de $\log |I|$ en fonction de E et tracé des droites de Tafel.

Figure.II.13. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.

Figure.II.14. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a): Nyquist et (b): Bode.

Figure.II.15. Microscope Optique de type CARL ZEISS 475039.

Chapitre III

Figure.III.1. Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode en acier dans la solution corrosif HCl 0.5 M. $\Omega = 100$ tr/min.

Figure.III.2. Etat de surface de l'électrode en acier avant et après un temps d'immersion de 1h dans la solution acide HCl 0,5M. $\Omega = 100$ tr/min.

Figure.III.3. Courbes de polarisation cathodiques et anodiques relatives à l'électrode en acier obtenues dans le milieu HCl 0.5 M et à différentes vitesses de rotation. 10mV/sec

Figure.III.4. Courbes courant-tension obtenues à différents temps d'immersion dans la solution corrosif HCl 0,5 M à vitesse de rotation de : (a) 100 tr/min, (b) 500 tr/min, (c) 1000 tr/min.

Figure.III.5. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode en acier dans le milieu corrosif HCl 0.5M à trois vitesses de rotation 100 tr/min, 500 tr/min et 1000 tr/min

Figure.III.6. Diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée durant 30 minutes dans le milieu HCl 0.5M pour différentes vitesses de rotation : 100, 500 et 1000 tr/min.

Figure.III.7. Diagrammes de Bode tracés à différentes vitesses de rotation de l'électrode en acier immergée dans le milieu HCl 0.5M pendant 30 minutes.

Figure.III.8. Diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée dans le milieu 0.5M HCl pour différents temps d'immersion. Vitesse de rotation : 1000 tr/min.

Figure.III.9. Evolution de la résistance de polarisation et de la capacité de double couche en fonction du temps d'immersion.

Chapitre IV

Figure.IV.1. Suivi du potentiel de corrosion de l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en présence de différentes concentrations en tensioactifs non ioniques : Brij30, Tween80 et Tween20. $\Omega = 100$ tr/min.

Figure IV.2. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence des différentes concentrations en tensioactifs. $\Omega = 500$ tr/min.

Figure.IV.3. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence des différentes concentrations seuil en tensioactifs. $\Omega = 500$ tr/min.

Figure.IV.4. Etat de surface de l'électrode en acier immergé dans la solution HCl 0,5M pendant 1h à 500 tr/min an absence et en présence de tensioactifs aux concentrations seuil.

Figure.IV.5. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence de 2g/l Tween20 à différents temps d'immersion. $\Omega = 1000$ tr/min.

Figure.IV.6. Aspect au microscope optique de la surface de l'électrode en acier après 1h et 2h d'immersion dans le milieu HCl 0.5M en présence de Tween20 à 2g/l. $\Omega = 1000$ tr/min.

Figure.IV.7. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir de l'acier dans 0.5 HCl en présence des tensioactifs à 100 tr/min : (a) Brij30, (b) Tween80, (c) Tween20.

Figure.IV.8. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin de l'acier dans 0.5 HCl en présence des tensioactifs à 100 tr/min : (a) Brij30, (b) Tween80, (c) Tween20.

Figure.IV.9. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Frumkin de l'acier dans 0.5 HCl en présence des tensioactifs à 100 tr/min : (a) Brij30, (b) Tween80, (c) Tween20.

Figure.IV.10. Diagrammes d'impédances à différentes vitesses de rotation en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée pendant 4h dans le milieu HCl 0,5M en présence de 2g/l en Tween20.

Figure.IV.11. Diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée dans le milieu 0.5M HCl en absence et en présence de 2g/l en Tween20. Temps d'immersion : 4 h.

Figure.IV.12. Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier dans le milieu HCl 0,5M obtenus en présence de 2g/l de Tween20 à différents temps d'immersion et à différentes vitesses de rotation.

Liste des Tableaux

Chapitre I
Tableau.I.1. Facteurs principaux de la corrosion.
Tableau.I.2. Comparaison entre adsorption chimique et adsorption physique.
Tableau.I.3. Différents types de tensioactifs anioniques.
Chapitre II
Tableau.II.1. Caractéristiques des différents tensioactifs non ioniques étudiés.
Chapitre III
Tableau.III.1. Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier à différentes vitesses de rotation dans le milieu HCl 0,5M après 30 minutes d'immersion au potentiel d'abondant.
Tableau.III.2. Valeurs des paramètres électrochimiques pour trois vitesses de rotation et à différent temps d'immersion de l'électrode en acier dans le milieu HCl 0,5M.
Chapitre IV
Tableau.IV.1. Valeurs des pH des solutions à différentes concentrations en tensioactifs.
Tableau.IV.2. Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier dans le milieu HCl 0.5M en présence des tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 à différentes concentrations. $\Omega = 500$ tr/min.
Tableau.IV.3. Paramètres calculés en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la solution HCl 0.5M en absence et en présence du Tween20 à 2g/l. 1000tr/min.
Tableau.VI.4. Valeurs calculées de ΔG°_{ads} pour les trois tensioactifs sur la surface de l'acier dans le milieu HCl 0.5M à 298K.
Tableau.IV.5. Paramètres électrochimiques de l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en absence et en présence du Tween20 (2g/l) pendant 4h à trois vitesses de rotations : 100, 500 et 1000 tr/min.
Tableau.IV.6. Effet du temps d'immersion sur les paramètres électrochimique pour l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en présence de Tween20 à la concentration optimal 2g/l à : 100 tr/min, 500 tr/min et 1000 tr/min.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Rappels Bibliographiques

I.1. Généralités sur la corrosion4

I.1.1. Définitions 4

I.1.2. Impact économique de la corrosion des métaux 5

I.1.3. Classification de la corrosion6

I.1.3.1. Corrosion chimique6

I.1.3.2. Corrosion électrochimique6

I.1.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne)7

I.1.4. Aspect morphologique de la corrosion7

I.1.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée8

I.1.4.2. Corrosion localisée8

a) Corrosion galvanique8

b) Corrosion par pique9

c) Corrosion intergranulaire 10

d) Corrosion par érosion 11

e) Corrosion sous contrainte 11

f) Corrosion caverneuse 12

I.1.5. Les facteurs influençant la corrosion 12

I.1.5.1. Influence de la concentration du réactif 13

I.1.5.2. Influence du pH	13
I.1.5.3. Influence de la température	14
I.1.5.4. Influence de la concentration de l'électrolyte (salinité)	15
I.1.5.4. Influence de l'état de surface	15
I.2. Protection contre la corrosion par inhibiteurs	15
I.2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion	16
I.2.2. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion	16
I.2.3. Classes d'inhibiteurs	16
I.2.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur	17
I.2.3.2. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique	18
I.2.3.3. Classement selon les mécanismes d'action interfaciale	19
I.2.4. Domaine d'application	20
I.2.5. Le degré (pouvoir) d'inhibition	21
I.2.6. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	21
I.2.7. Les inhibiteurs sous forme de tensioactifs	22
I.2.7.1. Définition	22
I.2.7.2. Les différentes classes des tensioactifs	24

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Conditions expérimentales	29
II.1.1. Cellule électrochimique	29
II.1.2. Electrodes	30
II.1.2.1. Electrode de travail	30
II.1.2.2. Contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire	31
II.1.2.3. Electrode de référence (ER)	31
II.2. Electrolytes	32
II.3. Dispositifs électrochimiques utilisés	33
II.4. Techniques expérimentales	34
II.4.1. Techniques stationnaires	35
II.4.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO)	35

II.4.1.2. Courbes de polarisation	35
II.4.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	38
II.5. Le microscope optique	41

Chapitre III : Comportement électrochimique de l'acier dans la solution d'acide chlorhydrique HCl 0,5M

III.1. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps	44
III.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	45
III.2.1. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode	46
III.2.2. Influence du temps d'immersion	48
III.3. Mesures d'impédance électrochimique	50
III.3.1. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode	50
III.3.2. Influence du temps d'immersion	52

Chapitre IV : Inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M par des tensioactifs non ioniques : Brij30, Tween20 et Tween80

IV.1. Introduction	56
IV.2. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps	56
IV.3. Courbes de polarisation potentiodynamique	58
IV.3.1. Influence de la concentration en tensioactifs sur le comportement de l'acier en milieu HCl 0.5	58
IV.3.2. Influence du temps d'immersion	62
IV.4. Isotherme d'adsorption	64
IV.5. Mesures d'impédance électrochimique	69
Conclusion générale	76

Introduction Générale

La corrosion est un problème majeur en raison de son caractère dérobé et insidieux. Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines.

Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent 3 à 4 % du produit national brut en général [1], en 2013, il a été estimé à 3,4 % [2]. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [3]. Ce mal industriel peut revêtir des formes variées allant d'une simple corrosion uniforme à des aspects plus complexes rencontrés dans des environnements industriels sévères. Selon les secteurs concernés, les remèdes varient, leur choix étant toujours le résultat d'un compromis tout à la fois technique, économique et souvent maintenant écologique.

Parallèlement aux études de la corrosion, plusieurs approches de prévention sont applicables selon certain nombre de critères qui dépendent principalement de la nature du métal à protéger et de l'environnement. Une de ces approches se repose sur l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement l'utilisation des composés tensioactifs, encore appelés surfactifs, agents de surface ou surfactants. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion.

L'utilisation des tensioactifs dans le cadre de l'inhibition de la corrosion des métaux connaît une large application dans différents milieux réactionnels [4]. En milieu aqueux, le tensioactif cationique appartenant à la famille des sels d'ammoniums quaternaires : le chlorure d'oleyltrimethyl ammonium noté OTAC, inhibe l'érosion-corrosion du cuivre [5]. En milieu acide HCl 1M, il a été montré que les tensioactifs non-ioniques Brij35, Tween80, Tween20 et TritonX100 protègent efficacement l'acier de la corrosion par piqûres [6].

Les tensioactifs non-ioniques ont une très grande importance économique, en 1993, la production mondiale de tensioactifs était de l'ordre de 6,2 millions de tonnes dont 48%, soit environ 3 millions de tonnes, étaient des tensioactifs non-ioniques. En Allemagne, 50% des tensioactifs non-ioniques ont été utilisés par les industries des détergents et des produits de nettoyage [7].

C'est dans cet axe que s'inscrit l'objectif de notre travail où nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu agressif HCl à 0,5M au moyen de tensioactifs non-ioniques. Dans un premier temps, nous avons fait l'étude du comportement électrochimique de l'acier dans le milieu chlorures en absence de tensioactif. En seconde lieu, nous avons rajouté les tensioactifs non-ioniques à différentes concentrations au milieu agressif afin d'étudier l'effet inhibiteur de ces composés. Les techniques électrochimiques transitoires et stationnaires utilisés durant cette étude nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de chaque tensioactif, leur mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Nous avons adopté pour la présentation de notre travail, la structure de mémoire suivante :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique en abordant deux grandes parties. La première partie recense les principes de base de la corrosion électrochimique tout en mettant l'accent sur les facteurs influencent la corrosion. La seconde partie décrit les différentes méthodes de lutte contre la corrosion et plus particulièrement l'utilisant d'inhibiteurs.

Le second chapitre décrit les conditions expérimentales et les différentes techniques utilisées afin de réaliser cette étude sur l'acier en milieu HCl 0,5M.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans deux chapitres :

Dans le chapitre trois nous exposerons les résultats du comportement électrochimique de l'acier dans la solution acide HCl à 0,5M en absence de tensioactif. Pour se faire, l'effet de deux paramètres sur la corrosion de l'acier sont étudiés, à savoir : la vitesse d'agitation et le temps d'immersion.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous donnerons les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier obtenus dans le milieu corrosif HCl 0,5M en présence des trois tensioactifs non ioniques : Brij30, Tween80 et Tween20. Différentes concentrations en tensioactifs ont été testées et l'efficacité inhibitrice a été calculée par différentes méthodes.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour la suite de cette étude.

Références bibliographiques

- [1] R.M. Latanision, *Materials Performance*, 26, 9 (1987).
- [2] Gerhardus Koch, Jeff Varney, Neil Thompson, Oliver Moghissi, Melissa Gould et Joe Payer, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*, NACE International, p.216 (2016).
- [3] T.Esther, Akinlabi, A.Andrews, S.A.Akinlabi, *Trans. Non ferrous met. Soc. China*, V. 24, pp. 1323-1330 (2014).
- [4] A.Djelti, Université Saad Dahlab de Blida (2011).
- [5] L. Chaal, Thèse de doctorat, Université A. Mira de Bejaia (2005).
- [6] S.Nallakukkala, V.Sivabalan, B.Lal, Mokhtar Che Ismail, N.Dang Nam, p. 0193-4120, No. 5830 – 5835 (2019).
- [7] Les agents de surface - Industrie, *L'Actualité Chimique*, (AS-I), 2-3, 58-62 (1996).

Chapitre I : Rappels Bibliographiques

I.1. Généralités sur la corrosion

I.1.1. Définitions

Le mot *corrosion* provient du latin *corrodere* qui signifie rongé ou attaqué. De façon générale, la corrosion est souvent définie comme l'altération d'un matériau ou d'une structure par réaction chimique ou physicochimique avec le milieu environnant. Toutefois, une multitude de définitions plus ou moins différentes peuvent être rencontrées :

➤ **Selon la norme internationale ISO 8044**

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].

➤ **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), soit un environnement liquide (eau de mer), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles, chimique ou pétrochimique, ou d'extraction pétrolière) [2].



Figure.I.1. Exemples de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion comme l'anodisation de l'aluminium, c'est une oxydation de la surface du métal afin de former un film d'oxyde décoratif qui le protège de la corrosion atmosphérique (figure.I.2).

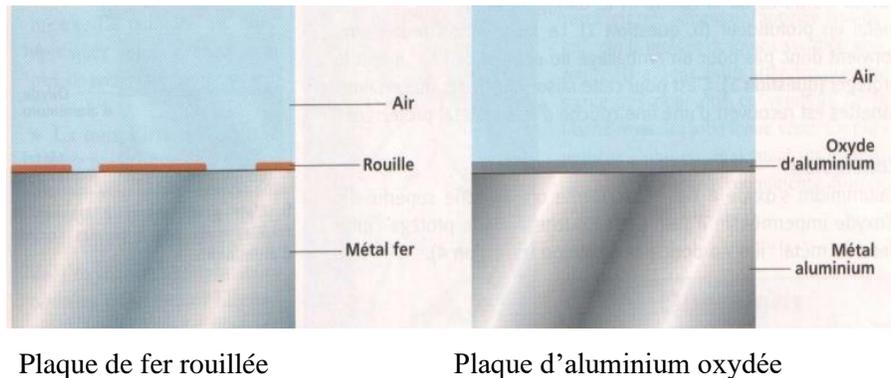


Figure.I.2. Comportement du fer et de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion.

I.1.2. Impact économique de la corrosion des métaux

La corrosion est l'ennemi le plus redoutable pour l'industrie. D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion l'OMC, 3 à 4% du PIB (Produit Intérieur Brut) des pays industrialisés. On estime que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde.

En France, on estime que la charge de la lutte contre la corrosion à 1 euro par jour et par personne. Par ailleurs, une étude, détaillée, réalisée en 2002 par l'Association nationale des ingénieurs de corrosion (NACE), sur les coûts directs associés à la corrosion métallique dans tous les secteurs de l'économie aux USA, montre que le coût annuel total de corrosion est de 276 milliard de dollars soit 3.1% du PIB. 17.6 Milliard de dollars reviennent aux secteurs productifs. La figure.I.3 représente le coût direct de corrosion selon les différents secteurs industriels. On y voit clairement l'importance de la corrosion dans l'industrie chimique et para-chimique [3].

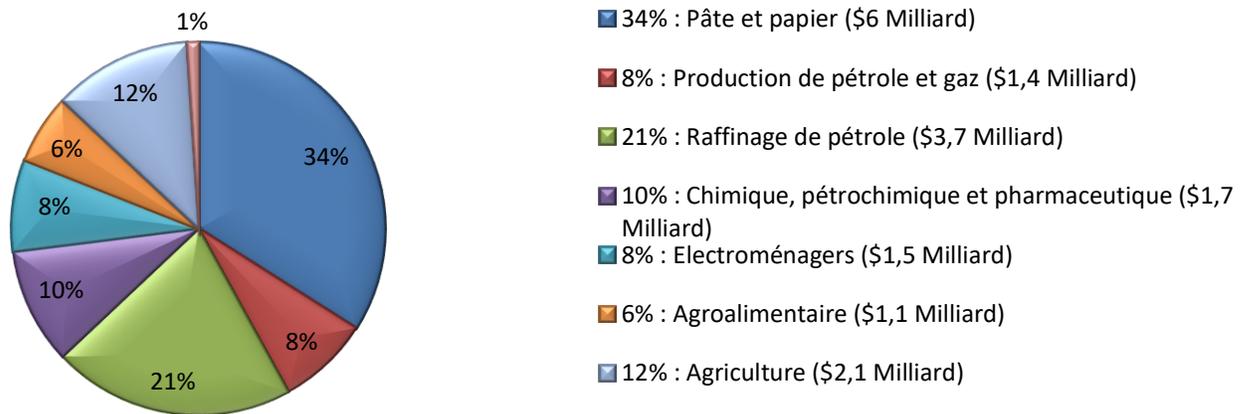


Figure.I.3. Coût annuel de la corrosion pour les secteurs manufacturiers aux USA (\$17,6 Milliards) [3].

I.1.3. Classification de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion, on peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique et biochimique (bactérienne).

I.1.3.1. Corrosion chimique

Ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et le plus souvent à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant [4].

I.1.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore *corrosion humide*, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.

Ce type de corrosion conduit à deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques [5] :

- La réaction anodique correspondant à l'oxydation d'un métal :



- La réaction cathodique correspondant à une réduction d'un oxydant du milieu environnant:



- La combinaison de ces réactions constitue une réaction d'oxydo-réduction :

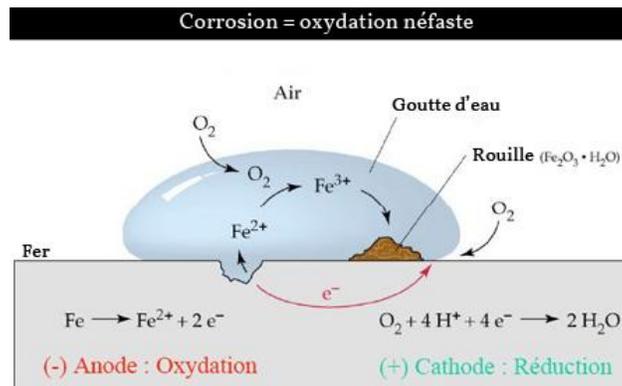


Figure.I.4. Exemple de corrosion électrochimique du fer.

I.1.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

Ce type de corrosion, appelée aussi *bio-corrosion*, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm [6].

I.1.4. Aspect morphologique de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée. En générale, on distingue deux formes : la corrosion uniforme et la corrosion localisée.

I.1.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Cette dernière joue le rôle à la fois d'anode et de cathode.

La corrosion uniforme se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins [7, 8].

I.1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est une corrosion qui se déroule dans un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques.

Pratiquement, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité de la surface du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes à l'ingénieur que la corrosion uniforme [9].

a) Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Un équilibre s'établit et confère au métal plus noble un rôle de cathode tandis que le second métal constitue l'anode. Les alliages qui présentent des hétérogénéités de phases sont concernés par cette forme particulière de corrosion [10].

Les principaux facteurs favorisant la corrosion galvanique induite par le couplage de deux métaux sont essentiellement :

- **La nature des métaux** : composition, valeur de la différence de potentiel, taux d'impuretés, présence éventuelle d'une protection ;
- **Les paramètres géométriques** : surfaces relatives entre les zones anodiques et cathodiques, la distance entre les deux métaux ;
- **Les propriétés locales de l'électrolyte**: pH, température, turbulences, agitation [11].

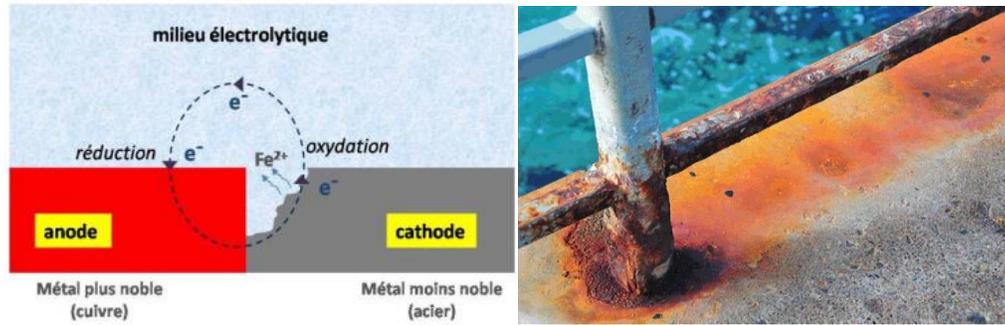


Figure.I.5. Corrosion galvanique qui résulte d'un assemblage de deux métaux différents.

b) Corrosion par piqure

La corrosion par piqûres est comme son nom l'indique la forme la plus localisée qui soit. Elle implique le plus souvent la présence combinée d'ions agressifs particuliers, notamment les ions chlorures, et d'un défaut à la surface du matériau (rayure, inclusion, défaut du film protecteur, etc.). La quantité de métal corrodé est faible mais ce type de corrosion peut conduire à une perforation rapide des structures destinées à contenir un liquide ou un gaz (tuyaux, réservoirs, etc.) et est donc dans ce cas très dommageable [12].

La corrosion par piqure peut s'amorcer suite à une instabilité de la couche passive [13]. La rupture du film se déroule très rapidement à une échelle nanométrique en un point difficile à prévoir ce qui rend les observations directes extrêmement difficiles [14]. La figure.I.6 représente les différentes phases du développement d'une piqûre dans un milieu chloruré d'un alliage passivable. La rupture du film passif est liée à la présence de chlorures dans cet exemple. La piqûre continue ensuite à grandir dans un état métastable, pendant lequel les conditions locales à l'intérieur de la cavité évoluent pour conduire à une propagation de la piqûre ou à sarepassivation.

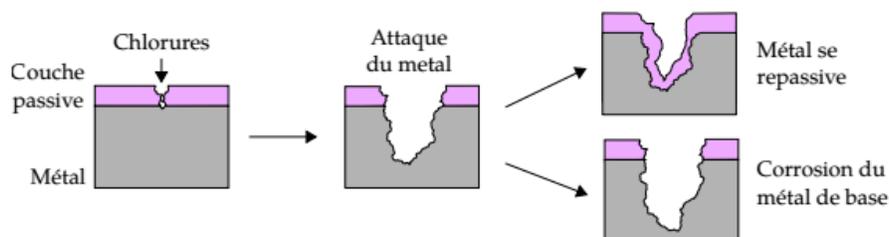


Figure.I.6. La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif.

En général, trois mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'amorçage des piqûres [15]:

- La **pénétration d'ions agressifs** tels que les chlorures dans la couche de passivation jusqu'à l'interface métal/couche où la corrosion se produit ;
- La **rupture de la couche** mettant à nu le métal (l'équilibre entre la rupture et la restauration de la couche est rompu en présence d'ions tels que les chlorures) ;
- L'**adsorption d'ions agressifs** sur la couche qui accélère sa dissolution par une augmentation du champ électrique local.

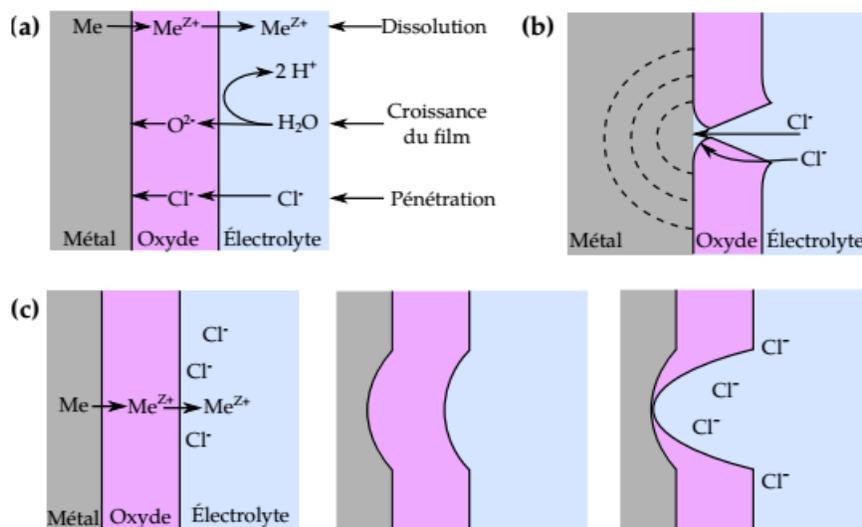


Figure I.7. Amorce des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c) [15].

c) Corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. En effet, ces derniers en constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide [6].

d) Corrosion par érosion

La corrosion-érosion est un cas particulier de la corrosion généralisée qui se trouve accélérée par l'écoulement. Elle affecte principalement les composants en acier non ou faiblement allié et se traduit par une perte d'épaisseur [1]. On la rencontre principalement dans les conduites de gaz, elle est dû au déplacement des particules solides (sable et produits de corrosion) à la vitesse du gaz, qui *rabotent* la surface interne de la conduite provoquant une réduction de l'épaisseur. Le phénomène de l'érosion est particulièrement intense au niveau des coudes à faible rayon de courbure.

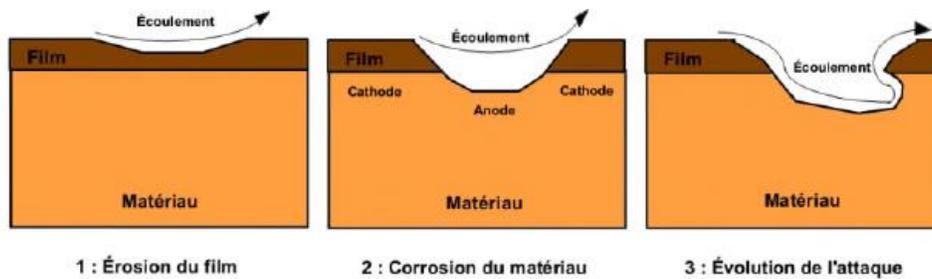


Figure.I.8. Etapes de développement du phénomène de corrosion érosion.

e) Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte, également appelée fissuration par corrosion sous contrainte, est une fissuration du métal qui résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [16].

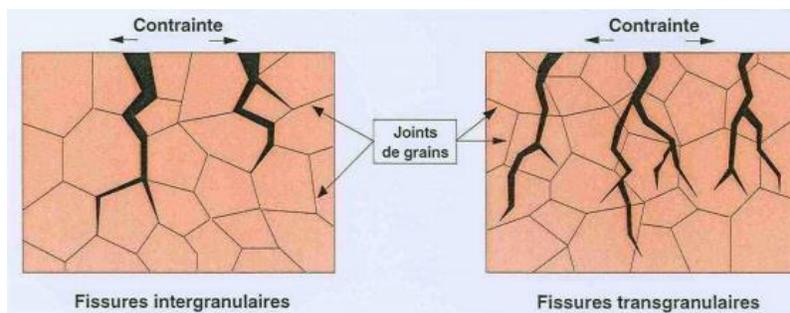


Figure.I.9. Schéma de corrosion sous contrainte

f) Corrosion caverneuse

Appelée aussi *corrosion par crevasse*, c'est un processus électrochimique d'oxydoréduction (redox) qui se produit dans des volumes localisés de solution stagnante piégée dans des poches, des coins ou sous un écran (joint, dépôt de sable, fixation, etc.).

La corrosion caverneuse est considérée comme beaucoup plus dangereuse que la corrosion uniforme car son taux est 10 à 100 fois plus élevé.

Le mécanisme de la corrosion caverneuse est similaire à celui de la corrosion par piqûres : dissolution du film de passivation et acidification progressive de l'électrolyte causée par son aération insuffisante.

I.1.5. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que :

- les facteurs définissant les modes d'attaque,
- les facteurs métallurgiques,
- les facteurs définissant les conditions d'emploi,
- les facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant :

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif. -Teneur en oxygène. -pH du milieu. -Température. -Pression.	-Composition de l'alliage. -procédés d'élaboration. -impuretés. -traitement thermique. -traitement mécanique.	-Etat de surface. -Forme des pièces. -Emploi d'inhibiteur. -Procédés d'assemblage.	-Vieillessement. -Tensions mécaniques. -Modification des revêtements protecteurs.

Tableau.I.1. Facteurs principaux de la corrosion [9].

I.1.5.1. Influence de la concentration du réactif

En milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers au carbone dépend du pH. Aux pH les plus bas, il y a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide. En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH. En fin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion [16].

I.1.5.2. Influence du pH

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques sont dues au pH de la solution. **POURBAIX** a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou stable vis à vis du réactif. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [17].

Lorsqu'on considère la corrosion d'un métal dans l'eau pure, plusieurs réactions ont lieu, elles peuvent se classer en 3 catégories :

- Les réactions **chimiques pures**, ce sont des réactions acido-basiques où seuls les échanges d'eau, de protons et d'ions hydroxydes ont lieu ;
- Les réactions **d'oxydoréductions pures** où seuls des échanges d'électrons ont lieu ;
- Les réactions **mixtes** où l'échange concerne tous les éléments (électrons, protons molécules d'eau, et ions hydroxydes).

Ces réactions sont représentées par des droites d'équilibre dans les diagrammes de **POURBAIXE-pH** et divisent le plan en domaines où seule une espèce donnée est thermodynamiquement stable.

Dans le cas de fer (figure.I.10), le diagramme de **POURBAIX** comprend trois domaines particuliers :

- **Domaine d'immunité**: la corrosion ne se produit pas, le fer est suffisamment cathodique pour rester à l'état métallique. ;
- **Domaine de corrosion**: lorsque l'acier atteint des potentiels plus électropositifs en présence d'un milieu acide (pH faibles) ou intermédiaires, le fer se corrode et les formes d'oxydation du métal sont des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ;
- **Domaine de passivité**: Lorsque l'acier atteint un potentiel électropositif dans un électrolyte alcalin, la formation d'un complexe solide tel que le Fe_2O_3 ou le Fe_3O_4 a lieu.

Ces complexes peuvent être formés et déposés sur la surface du fer en formant une couche protectrice.

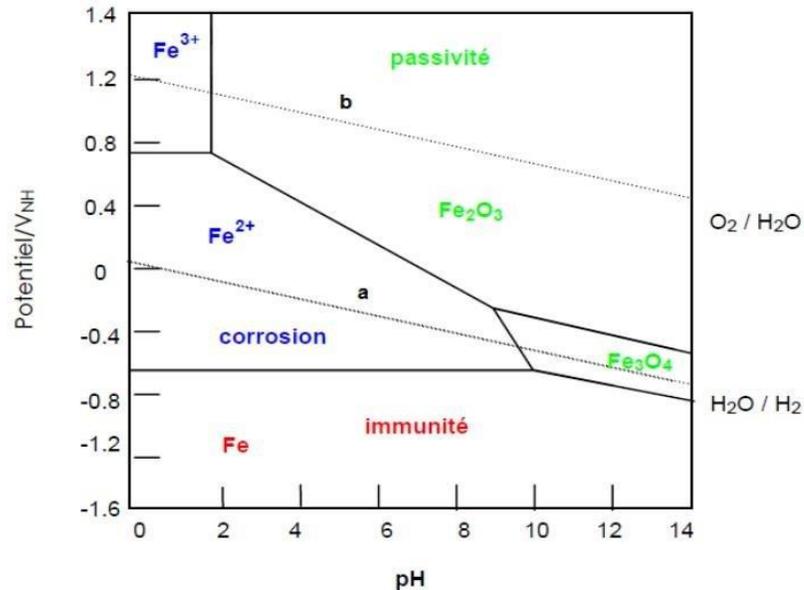


Figure.I.10. Courbe d'équilibre E-pH du fer-eau à 25°C.

La région limitée par les lignes (a) et (b) de la figure.I.10 présente la zone de stabilité thermodynamique des molécules d'eau. Dans cette région, le potentiel et le pH sont considérablement stable.

La ligne (a) présente la ligne dévolution d'hydrogène qui est présentée par le mécanisme réactionnel suivant :



La ligne (b) présente la ligne dévolution d'oxygène dont la réaction suivante :



I.1.5.3. Influence de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [8].

I.1.5.4. Influence de la concentration de l'électrolyte (salinité)

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de la corrosion localisée. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [18].

I.1.5.4. Influence de l'état de surface

Etant donné que la corrosion est l'action d'un liquide ou d'un gaz sur la surface d'un métal, il est donc logique de penser que la nature de cette surface jouera un rôle important sur le comportement du métal vis-à-vis de cette action. Toutes les caractéristiques d'une surface sont désignées sous le nom : l'état de surface. Elles sont comprises dans les quatre groupes suivants [19] :

- Caractéristiques cristallographiques (structure du métal) ;
- Caractéristiques chimiques (pureté du métal) ;
- Caractéristiques physico-chimiques (surface du métal) ;
- Caractéristiques micro géométriques (géométrie du métal).

I.2. Protection contre la corrosion par inhibiteurs

Plusieurs approches de prévention contre la corrosion des métaux sont envisageables, dépendent du matériau spécifique à protéger et de l'environnement: protection cathodique, revêtements anticorrosion, traitements thermomécaniques, inhibiteurs de corrosion, ...etc. Ces derniers peuvent être destinés soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion) [20].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de

modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif [21].

I.2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion

Selon l'association nationale de corrosion d'ingénieries (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [2].

I.2.2. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre des critères [2], il doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Etre stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre compatible avec les normes de non- toxicité ;
- Etre peu onéreux.

I.2.3. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières. Les différentes classes d'inhibiteurs sont regroupées dans la figure I.11.

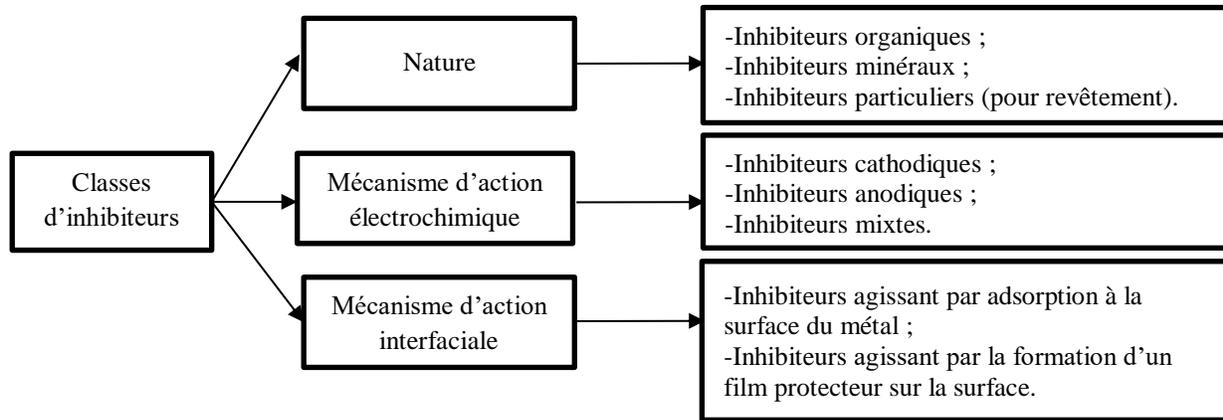


Figure.I.11. Classification des inhibiteurs de corrosion.

1.2.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

a. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. L'action inhibitrice de ces composés organiques 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 [22] à partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal [21].

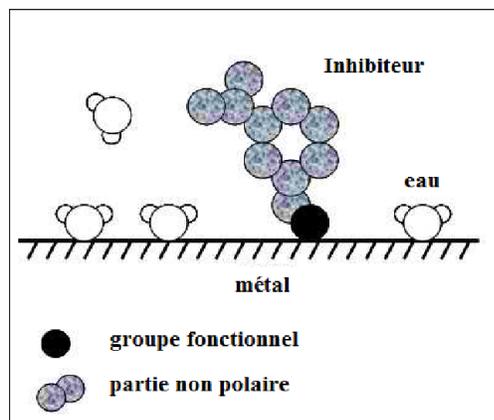


Figure.I.12. Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique.

b. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les chromates, les molybdates, la plupart de ces produits sont réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [23].

1.2.3.2. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique partielle, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles. On peut distinguer :

➤ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux, leur mode d'action consiste à diminuer la densité du courant partiel anodique et déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte et elle fonctionne comme anode favorisant ainsi une combinaison dangereuse. Une petite anode et une grande cathode conduisant à la corrosion par piqures. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux [24].

➤ Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques.

➤ Les inhibiteurs mixtes

Agissent à la fois sur la réaction anodique et cathodique. Ils modifient peu le potentiel de corrosion [25].

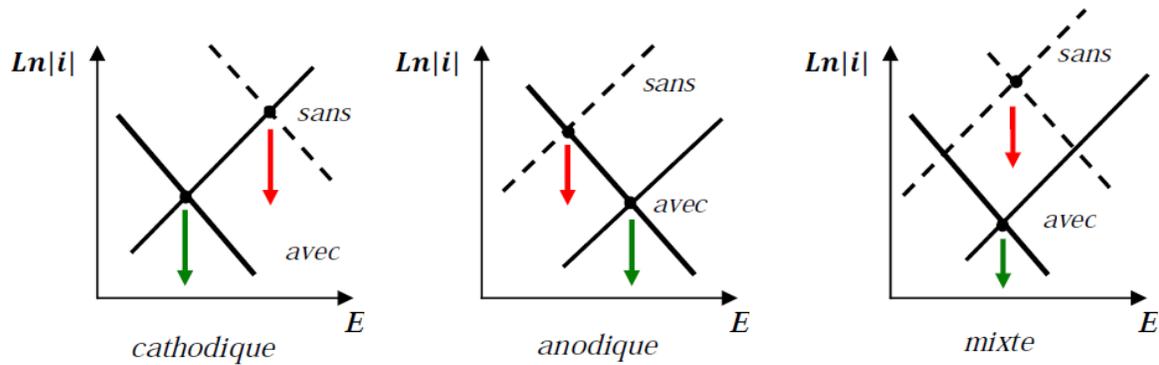


Figure.I.13. Exemple de mécanisme d'inhibition cathodique, anodique et mixte.

1.2.3.3. Classement selon les mécanismes d'action interfaciale

➤ Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal

Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique : amines, phosphonates, benzoates, carboxylates, phosphates, dérivés constitués par une chaîne hydrocarbonée et dérivés benzéniques. L'effet inhibiteur de ces composés organiques dépend de leurs capacités à s'adsorber sur la surface des métaux, ainsi que de l'orientation de la molécule à la surface [26]. Ces inhibiteurs se fixent principalement par leurs fonctions actives; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [27]. Le tableau suivant illustre la différence entre l'adsorption chimique et adsorption physique :

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaison fortes (grande affinité adsorbant/adsorbat)	Liaisons faibles (forces de Van DerWaals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de site de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	De 100 à 500 kJ mol ⁻¹	Ne dépasse pas 50kJ.mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suit à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

Tableau.I.2. Comparaison entre adsorption chimique et adsorption physique.

➤ **Inhibiteurs agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface**

L'inhibiteur « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières(en formant des complexes par exemple) [28].

I.2.4. Domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer: les inhibiteurs de corrosion utilisés en *milieux aqueux*, *organiques* ou *gazeux*. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu: en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement [29].

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion. Ils sont également utilisés dans les peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines [30].

I.2.5. Le degré (pouvoir) d'inhibition

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le degré d'inhibition R, ou rendement d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur.

Le rendement d'inhibition s'exprime selon l'équation suivante [17] :

$$R(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} * 100 \quad (\text{Eq.I.6})$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

I.2.6. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal [31].

Des composés contenant des hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion, il est recommandé d'utiliser des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composants contenant de l'azote pour les milieux chlorhydriques [32], l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à

une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [33]. Une étude a été réalisée [34] afin d'étudier l'influence de quelques composés contenant plusieurs atomes d'azote (la 2-bisquinoline, la quinoxaline, la phtalazine et la 2-mercaptopyrimidine) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl, ces composés ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90%) dans les domaines de température allant de 25 à 60 °C.

➤ Condition d'utilisation des inhibiteurs en milieu acide

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépende d'abord de la nature du métal à protéger et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (vitesse d'écoulement). A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de la corrosion acide des métaux doivent vérifier un certain nombre de critères [35] :

- ✓ Protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation ;
- ✓ Rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide par exemple ;
- ✓ Un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisantes par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation (tensioactifs).

I.2.7. Les inhibiteurs sous forme de tensioactifs

I.2.7.1. Définition

Les tensioactifs, encore appelés surfactifs, agents de surface ou surfactants, sont des molécules naturelles ou synthétiques. Leur principale caractéristique est de contrôler la tension interfaciale dans les systèmes. Ils ont la particularité de comporter une tête polaire ou ionique (hydrophile) qui possède une affinité pour l'eau, et les solvants polaires, et une queue apolaire (hydrophobe) ayant une affinité avec les huiles ou d'une manière générale avec des surfaces peu polaires (figure.I.14). Les tailles relatives des deux groupes déterminent un certain nombre de propriétés.

La partie hydrophobe des tensioactifs est généralement une chaîne alkyle dont la longueur peut varier entre C₈ et C₁₈ selon le type de tensioactif. Elle peut être ramifiée, contenir des noyaux aromatiques, des polyoxypropylènes, des perfluorates, des polysiloxanes...

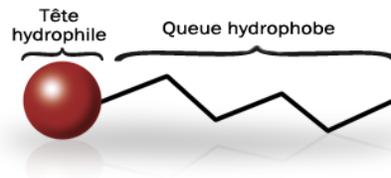


Figure.I.14. Représentation schématique d'un tensioactif.

On peut diviser les tensioactifs en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée *tensioactif monocaténaire* est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (*tensioactifs bi-caténaire* et *tri-caténaire*), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés *tensioactifs bola-formes ou géminés* (figure.I.15) [36].

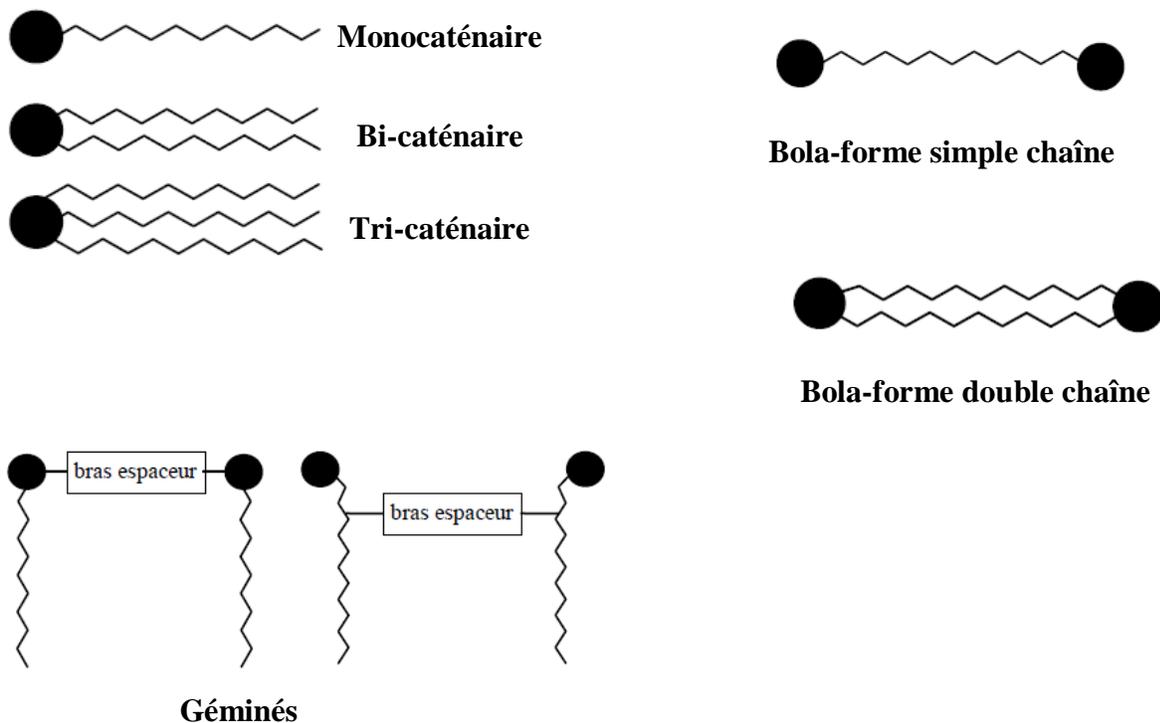


Figure.I.15. Les différents types de tensioactifs [36].

I.2.7.2. Les différentes classes des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs changent, ces derniers sont classés selon la nature, la longueur de la chaîne et le pôle hydrophile. Il existe quatre grandes familles [37] :

- Les tensioactifs anioniques chargés négativement ;
- Les tensioactifs cationiques chargés positivement ;
- Les tensioactifs amphotères possédant à la fois une charge positive et une charge négative ;
- Les tensioactifs non ioniques, non chargés.

a) Tensioactifs anioniques

Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent généralement sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Ces tensioactifs sont les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne de l'ordre de 12 à 16 atomes de carbone. Les chaînes linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées [38].

Groupes hydrophiles	Formules générale
Carboxylates	$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$
Sulfates	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
Sulfonates	$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$
Phosphates	$C_nH_{2n+1}(OH)O^-Na^+$

Tableau.I.3. Différents types de tensioactifs anioniques [38].

b) Tensioactifs cationiques

Ce type de tensioactifs ont la tête hydrophile chargée positivement et se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou

d'ammonium quaternaire (par exemple les alkyl triméthyl ammoniums). Ils sont généralement peu détergents et non-compatibles avec les tensioactifs anioniques [39].

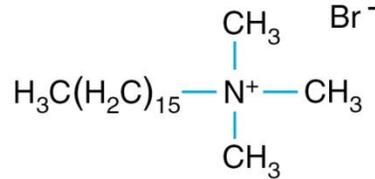


Figure.I.16. Exemple de tensioactif cationique : Bromure de Cétyltriméthyl ammonium CTAB.

c) Tensioactifs amphotères

Appelés aussi tensioactifs *zwitterioniques*. Il s'agit d'une combinaison dans une même molécule de deux caractères : anionique et cationique, et par conséquent la molécule est neutre globalement. Ils ont une faible toxicité, possèdent une bonne capacité pour stabiliser les mousses et ils sont sensibles au pH : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide.

Ce type de tensioactifs est très coûteux à produire, c'est pourquoi on ne les trouve que dans des applications de spécialité [40].

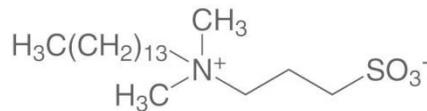
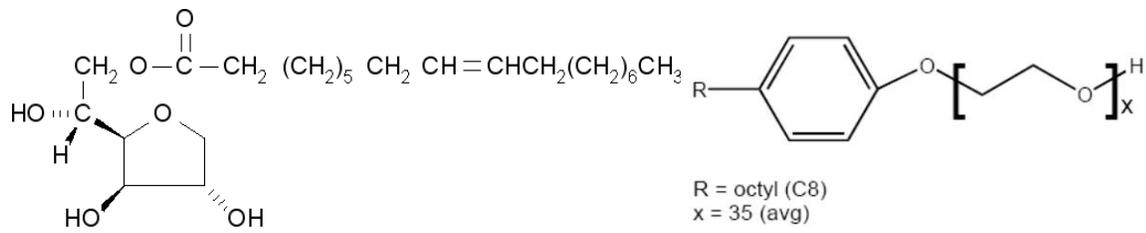


Figure.I.17. Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne.

d) Tensioactifs non-ioniques

Ils ne s'ionisent pas car ils possèdent un groupe hydrophile de type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces tensioactifs est rendue relativement hydrophile grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. Le groupe hydrophobe est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène [37]. Ces tensioactifs sont souvent stables dans une eau un peu dure, de faible toxicité et douce [40].



Sorbitan (Z)-mono-9-octadecenoate ou SPAN80

OctylphenolEthoxylate ou Triton X405

Figure.I.18. Exemples de tensioactifs non ioniques.

Références bibliographiques

- [1] ISO 8044, Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse (2000).
- [2] NACE, Materials Protection, 4(1), 79-80 (1965).
- [3] Corrosion costs and preventive strategies in the United States; NACE International; Leaders in Corrosion Control Technology.
- [4] F.Goudjil, S.Zaitri, Mémoire de master, Génie des procédés, option: Génie chimique, Université A. Mira Bejaia (2020).
- [5] M.FIXATION, «Mémento Technique de la Fixation», chapitre 7 : lutte contre la corrosion, Mars (2018).
- [6] K.Dob, thèse de Doctorat, Génie Mécanique, option : mécanique des matériaux et des surfaces, Université 20 Août 1955 Skikda (2018).
- [7] N.Bouamama, S.Madene, Mémoire de master, Génie des Procédés, option : Génie Chimique, Université A. Mira Bejaia (2015).
- [8] L.Djoughri, K.Titouah, Mémoire de master, Génie des Procédés, option : Génie Chimique, Université A. MIRA, Bejaia (2018).
- [9] I.Kir, Mémoire de master, Génie des procédés, option : Génie chimique, Université d'El OUED (2014).
- [10] S.AMAND, thèse de Doctorat, Science et génie des matériaux, Université de Toulouse, INP Toulouse (2012).
- [11] Lionnel Parant, PRODUCTION MAINTENANCE, Janvier, Février, Mars, (28) (2012).
- [12] M.Langumier, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2011).
- [13] T. Okada, Journal of the Electrochemical Society 132, 537–544 (1985).
- [14] T. Shibata, Corrosion Science 31, 413-423 (1990).
- [15] H-H. Strehblow, Materials and Corrosion 27, 792–799 (1976).
- [16] N.Sadoune, S.Harcheche, Mémoire de master, Génie des Procédés, option : Génie Chimique, Université A. MIRA, Bejaia (2015).
- [17] B.Haroune S.Kaim, Mémoire de master, Université A. Mira Bejaia, (2019).
- [18] S. Mahmoudi, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine (2008).
- [19] A.Djelti, Mémoire de master, Chimie Industrielle, option : Technologie des Matériaux, Université SAAD DAHLAB DE BLIDA, (2011).
- [20] P. BOMMERSBACH, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, thèse de doctorat (2005).

- [21] I. BOUALI, thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy en science et génie de matériaux (2018).
- [22] H. Hamani, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2015).
- [23] ING. FLORINA CONSTANTIN, thèse de doctorat, Université de Pitești – Roumanie institut national des sciences appliquées de Lyon-France (2011).
- [24] W. Boukhedna, thèse de doctorat, Sciences exactes, option : chimie, Université MENTOURI-1-CONSTANTINE (2018).
- [25] Landolt Dieter, thèse de doctorat, Universitaires romandes (1993).
- [26] Aimeur Nacera, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou (2019).
- [27] M. BILEL, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [28] Olfa. GRARI, thèse de doctorat, Université de Tunis EL Manar et Université de Franche-Comté (2015).
- [29] A. Lekoui, mémoire de magister, université 20 août 1955 de Skikda (2014).
- [30] K. Aoudia, mémoire de magister, Université A. Mira (2009).
- [31] A. Kouache, mémoire de magister, Option : Génie d'environnement, Université SAAD DAHLAB -BLIDA (2011).
- [32] W. MACHU, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 107 (1971).
- [33] N. HACKERMAN, R. M. HURD, 1er International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- [34] F. ZUCCHI, G. TRABANELLI, 7th European Symposium on corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrera, Italy, 330 (1990).
- [35] C. FIAUD, technique de l'ingénieur, traité métallurgie 160, 1-16 (1990).
- [36] Virginie. NETO, thèse de doctorat, Chimie Appliquée – Chimie des Substances Naturelles, Université de LIMOGES (2007).
- [37] N. Brinis, thèse de doctorat, Université A. Mira Béjaia, (2013).
- [38] O. Tarik, Mémoire de master, Sciences, option : Chimie, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2019).
- [39] M. AGACH, thèse de doctorat, Université de LILLE 1 (2012).
- [40] H. LU, thèse de doctorat, Génie des Procédés Industriels et développement durable, Université de Technologie de Compiègne (2016).

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et électrochimiques employées dans le cadre de cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale à même d'assurer une reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre contenant l'électrolyte et les trois électrodes : électrode de travail, contre électrode et électrode de référence. L'étude électrochimique est réalisée à la température ambiante et dans un milieu aéré.

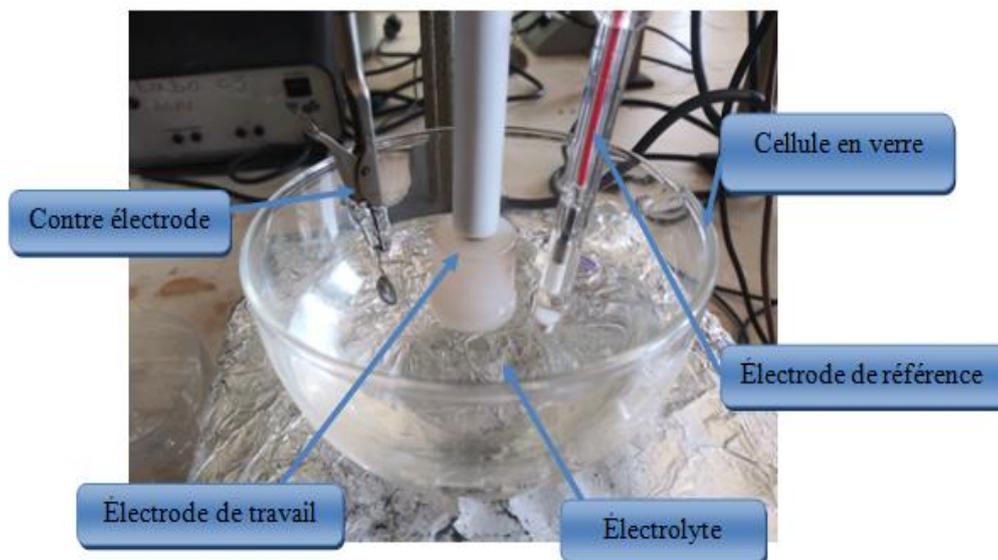


Figure.II.1. Montage de la cellule électrochimique.

II.1.2. Electrodes

Nous avons utilisé un système électrochimique à trois électrodes, dont les caractéristiques sont les suivantes :

II.1.2.1. Electrode de travail

Elle est constituée d'un barreau cylindrique en acier ayant un diamètre égal à 1cm. Ce barreau d'acier est enrobé dans une résine époxy (Téflon), qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée qui est égale à 0.785 cm^2) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'ensemble est ensuite monté sur une électrode à disque tournant afin de contrôler l'influence du transport de matière au voisinage de l'électrode de travail (figure.II.2).

La rotation de l'électrode peut être imposée de 0 à 5000 tours par minute (tpm) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101T de chez RADIOMETER.

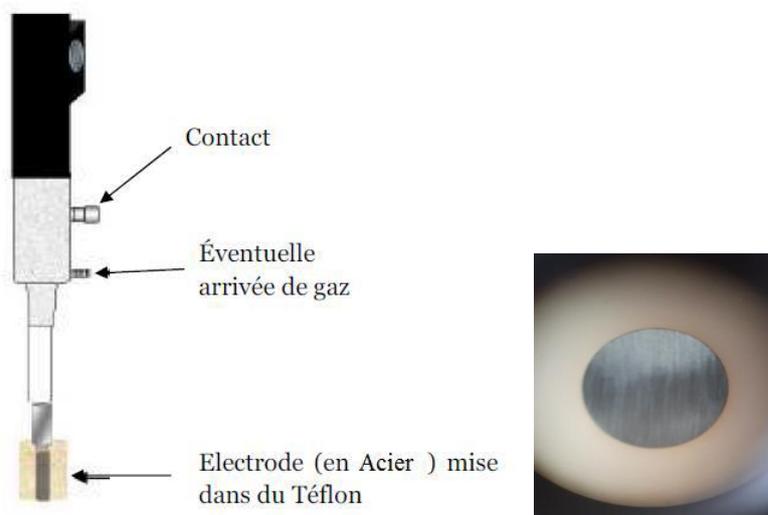


Figure.II.2. Schéma de l'EDT et de la surface étudiée (Acier).

Avant chaque manipulation, la surface de l'électrode est polie mécaniquement sous circulation d'eau, au papier émeri de grades 600 et 1200, rincée à l'eau distillée puis séchée.

L'utilisation d'un disque tournant présente l'avantage de réaliser une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode de travail et offre donc la possibilité d'étudier le comportement de cette électrode dans des conditions hydrodynamiques bien définies (figure.II.3).

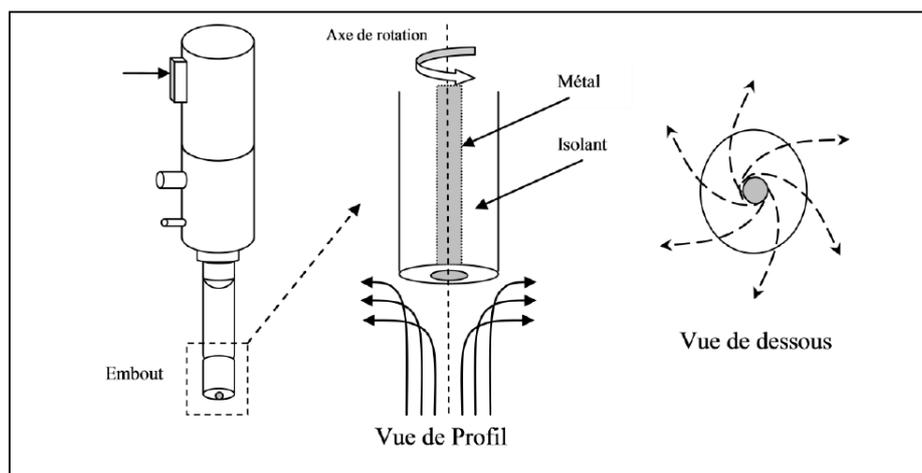


Figure.II.3. Electrode à disque tournant et les lignes de courant induites par sa rotation.

II.1.2.2. Contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire

La contre électrode est constitué d'une grille de platine circulaire. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique [1], qui sont dans notre cas assez concentrés au voisinage de l'électrode de travail compte tenu des rapports de surface ET/CE. Ceci minimise la chute ohmique lors des mesures de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le rôle de la CE est d'assurer le passage de courant dans la cellule d'électrolyte.



Figure.II.4. Image de la contre électrode.

II.1.2.3. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée pour l'étude électrochimique en milieu HCl est une électrode au calomel saturé (ECS) en KCl. Cette dernière doit être placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique.

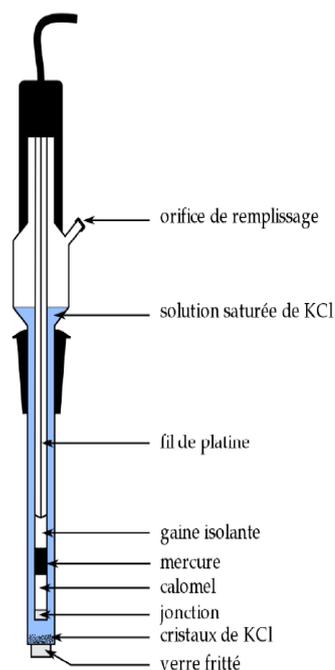


Figure.II.5. Schéma de principe d'une électrode au calomel saturée en KCl (ECS).

II.2. Electrolytes

- **Milieu d'étude**

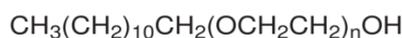
Les tests de corrosion ont été réalisés dans une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique à 0,5M.

- **Tensioactifs non ioniques**

Différents tensioactifs non ioniques ont été testés dans l'inhibition de la corrosion de l'acier, à savoir : le Brij30, le Tween20 et le Tween80. Ils comportent une chaîne alkyle et ils sont fournis par Sigma Aldrich. Les caractéristiques de ces tensioactifs sont regroupées sur le tableau.II.1 et leurs formules développées sont représentées sur la figure.II.6.

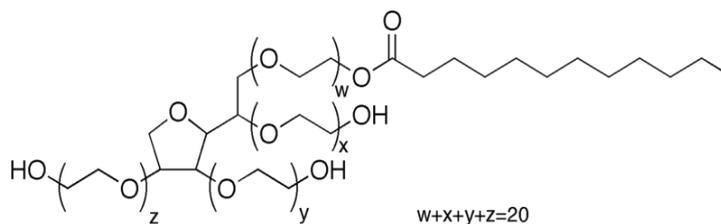
Surfactant	Brij30	Tween20	Tween80
Poids moléculaire (g/mol)	362.4	1250	1310
Densité	0.95	1.1	1.064

Tableau.II.1. Caractéristiques des différents tensioactifs non ioniques étudiés.

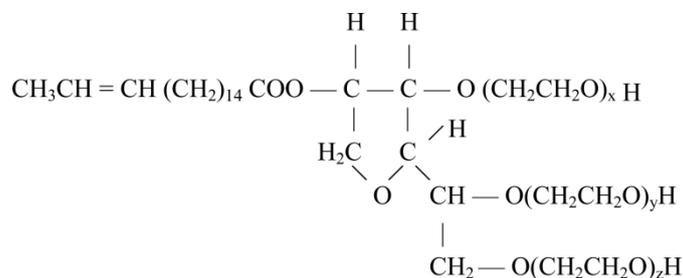


$n \sim 4$

Brij30



Tween20



$$x + y + z = 20$$

Tween80

Figure.II.6. Formules développées des différents tensioactifs non ioniques étudiés.



Figure.II.7. Les différents tensioactifs non ioniques étudiés.

II.3. Dispositifs électrochimiques utilisés

Deux montages ont été utilisés afin de faire les mesures électrochimiques :

- Un voltalab Economical-Potentiostat de type PGP201potentiostat/galvanostat permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (figure.II.8). La cellule électrochimique comportant les trois électrodes est reliée au Voltalab.

Un ordinateur assure l'acquisition des données grâce à un logiciel d'application « Volta Master 4 » développé sous Windows.

- Le deuxième montage comporte la cellule électrochimique à trois électrodes reliées à un potentiostat-Galvanostat (PGSTAT 30) de marque Autolab, commandé par les logiciels GPES et FRA (figure II.9).

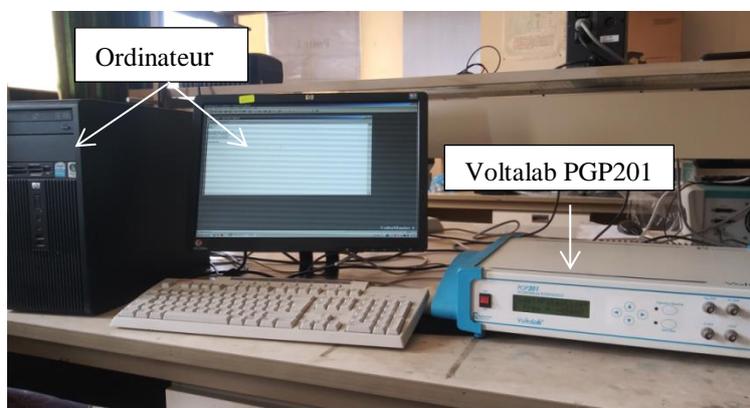


Figure.II.8. Représentation de l'appareillage électronique Voltalab PGP201 utilisé.

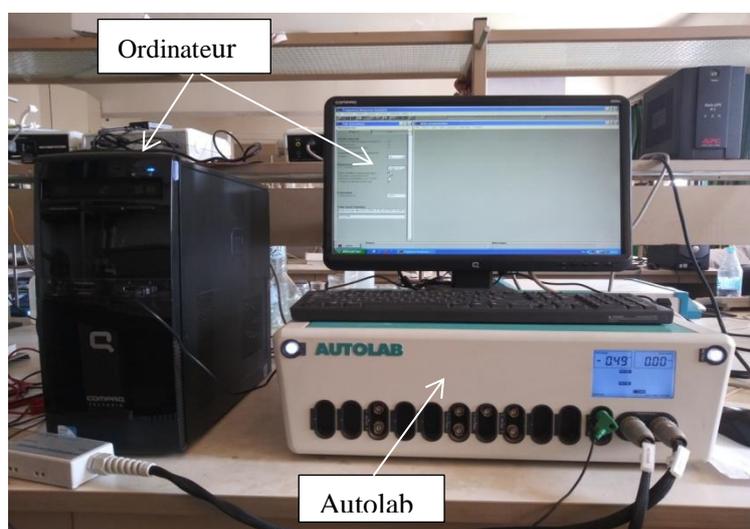


Figure.II.9. Représentation de l'appareillage électronique Autolab utilisé.

II.4. Technique expérimentales

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de

balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être classées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.4.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système qui se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Ces techniques prennent en considération tous les couples rédox dans la solution [2].

II.4.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO)

La chronopotentiométrie ou PCO consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte et à suivre l'évolution naturelle de son potentiel en fonction du temps à un courant nul. L'évolution du *potentiel libre* de l'électrode de travail, ou *potentiel en circuit ouvert* (E_{ocp}) est observée, vers son état stationnaire au cours d'une immersion prolongée dans la solution corrosive [3].

Cette technique nous renseigne sur les phénomènes se déroulant à l'interface métal-électrolyte (corrosion, passivation,...) et elle nous permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques. Cependant, elle ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et pour ce faire, des courbes de polarisation stationnaires ont été également tracées.

II.4.1.2. Courbes de polarisation

Cette technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée [3]. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire.

Pour déterminer expérimentalement ces 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 [6].

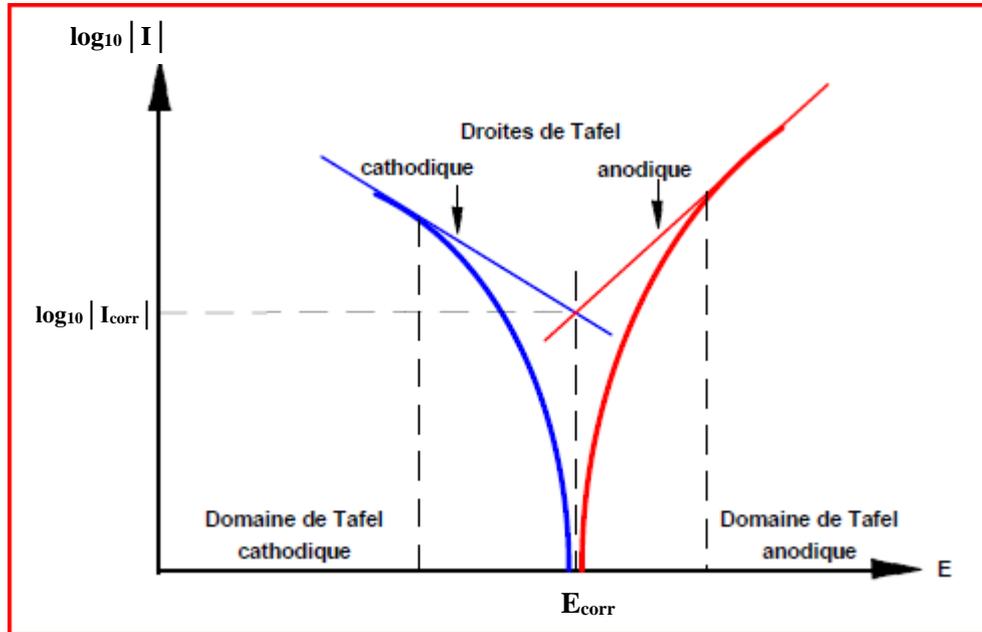


Figure.II.12. Représentation de $\log |I|$ en fonction de E et tracé des droites de Tafel [4].

Pour un potentiel correspondant au palier de diffusion, le courant limite de diffusion I_{lim} est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et sa valeur est donnée par la loi de **Levich**[7] :

$$I_{lim} = 0,62 n F C_{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} A \quad (\text{Eq.II.1})$$

- Où :
- n : le nombre d'électrons mis en jeu,
 - F : la constante de Faraday (96485 C),
 - C_{∞} : la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (mol/cm^3),
 - D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s),
 - ν : la viscosité cinématique de la solution (cm^2/s),
 - Ω : la vitesse de rotation de l'électrode tournante (rad/s),
 - A : la surface de l'électrode (cm^2).

Le tracé de la courbe $I_l = f(\Omega^{1/2})$ pour un potentiel pris sur le palier, permet de confirmer l'existence éventuelle d'un phénomène de diffusion pouvant contrôler partiellement ou totalement la vitesse de la réaction.

➤ Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion V_{corr} du métal, exprimée en épaisseur de matériau dissout par unité de temps, est reliée au courant de corrosion par la relation suivante [2]:

$$V_{corr} = \frac{M * i_{corr}}{\rho * n * F} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Ou : M : la masse molaire du métal, $M_{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$;

ρ : la masse spécifique du métal ($7,86 \text{ g/cm}^3$).

n : le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation du métal ;

F : la constante de Faraday (96485 C/mol) ;

II.4.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est l'une des techniques dites non-destructive ou transitoire. Elle est largement utilisée afin de caractériser les mécanismes réactionnels complexes des processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. L'avantage de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation [8]. Seuls les processus rapides (transfert de charge) sont caractérisés à haute fréquence (HF) ; lorsque la fréquence appliquée diminue ou en basse fréquence (BF), il apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes, comme les phénomènes d'adsorption ou de diffusion (en solution ou bien dans une couche poreuse).

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode en un point stationnaire de la courbe $I = f(E)$ une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur [4, 6, 7] (figure II.13).

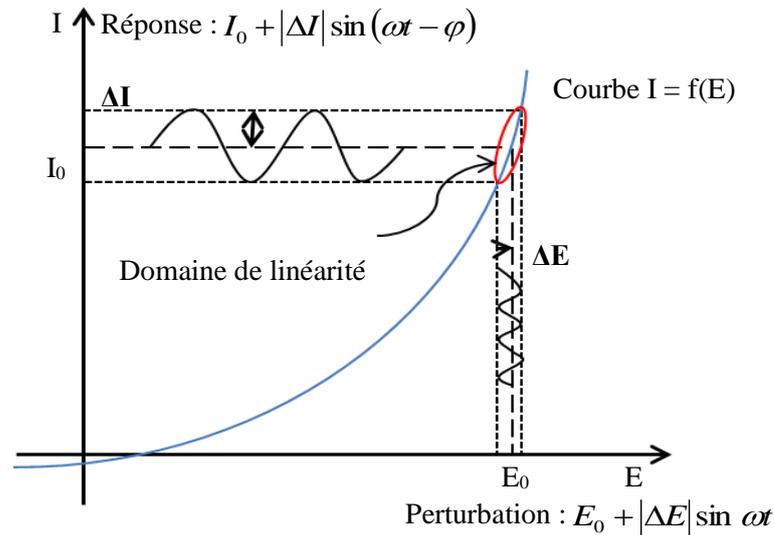


Figure.II.13. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où ω représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence f par $\omega = 2\pi f$) et ΔE son amplitude.

Si le régime est linéaire, la perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ . Sa valeur est donc donnée par :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{Eq. II.4})$$

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ donné par la relation suivante:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{Eq. II.5})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

L'impédance $Z(\omega)$ peut être écrite sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\varphi(\omega)) \quad (\text{Eq. II.6})$$

Ou
$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{Eq. II.7})$$

Avec :

$$j = \sqrt{-1}$$

$Z_R(\omega)$: la partie réelle de l'impédance,

$Z_j(\omega)$: la partie imaginaire de l'impédance,

$|Z(\omega)|$: le module de l'impédance avec :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_R(\omega))^2 + (Z_j(\omega))^2} \quad (\text{Eq. II.8})$$

φ le déphasage calculé comme suit:

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j(\omega)}{Z_R(\omega)} \quad (\text{Eq. II.9})$$

et
$$\begin{cases} Z_R(\omega) = |Z(\omega)| \cos \varphi \\ Z_j(\omega) = |Z(\omega)| \sin \varphi \end{cases}$$

Il existe deux modes de représentation graphique des diagrammes d'impédance électrochimique $Z(\omega)$. La première représentation en coordonnées cartésiennes est dite dans le plan complexe de **Nyquist** (figure.II.14.(a)), elle consiste à porter les valeurs $Z_R(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée pour chaque fréquence donnée.

La représentation de **Bode** (figure.II.14.(b)) est la deuxième représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z(\omega)|$ et le déphasage φ sont tracés en fonction de la fréquence en coordonnées bi logarithmiques.

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats en HF alors que la représentation de Bode offre la

vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins représentative pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

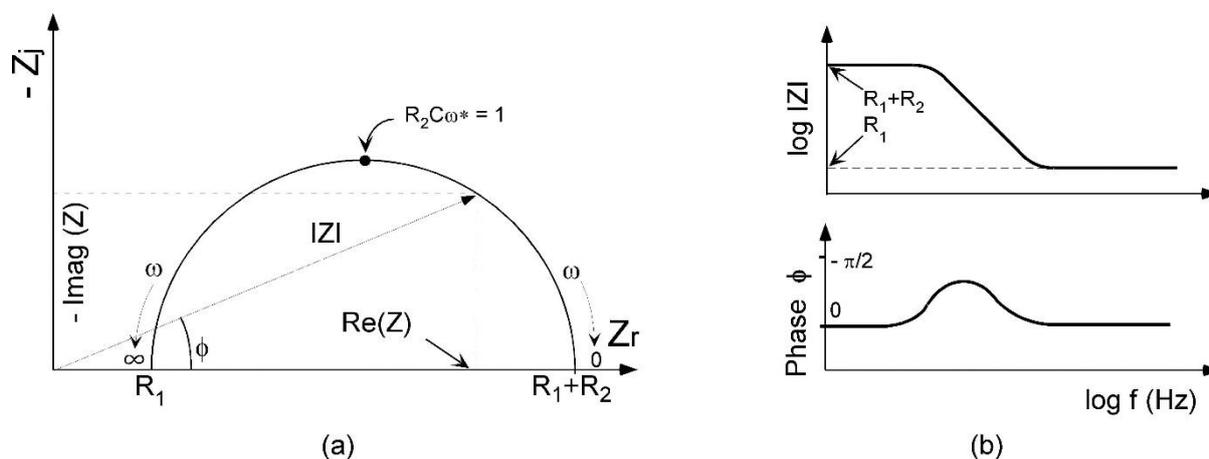


Figure.II.14. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a): Nyquist et (b): Bode.

II.5. Le microscope optique

L'une des premières techniques utilisées pour étudier la topographie d'une surface est la microscopie optique [9], souvent appelé *microscope optique à lumière* ou *microscope photonique*. C'est un instrument d'optique muni d'un *objectif* et d'un *oculaire* qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise sa puissance optique) et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Il est utilisé en biologie pour observer les cellules, les tissus ; en pétrographie pour reconnaître les roches ; en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

Durant notre étude, nous avons utilisé un microscope optique de type CARL ZEISS 475039 (figure.II.15) dans le but d'observer l'état de surface de l'électrode en acier avant et après les tests d'immersion dans le milieu agressif 0,5M HCl. Des images ont été aussi prises après l'ajout des différents tensioactifs non ioniques dans le milieu d'étude.



Figure.II.15. Microscope Optique de type CARL ZEISS 475039.

Références bibliographiques

- [1] N. Brinis, Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, (2009).
- [2] Y. Belloul et C. Djouder, Mémoire de master, Université A. Mira, Bejaia (2018).
- [3] Jean-Baptiste CAMBON, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III (2012).
- [4] W. Boukhedena, thèse de doctorat, Université MENTOURI -1-CONSTANTINE (2018).
- [5] F. Bentiss, thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de LILLE (1999).
- [6] H. Hamani, thèse de doctorat, Université FERHAT ABBAS – SETIF-1 (2015).
- [7] N. Brinis, thèse de doctorat, Université A.Mira Béjaia (2013).
- [8] S.Tricoit, thèse de doctorat, Université de BOURGOGNE (2012).
- [9] Sina Ebnesajjad, in Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition) (2014).

Chapitre III : Comportement électrochimique de l'acier dans la solution d'acide chlorhydrique HCl 0,5M

Les milieux acides sont largement utilisés dans l'industrie et dans de nombreux procédés industriels, notamment dans les bains de décapage des métaux, le nettoyage des installations industrielles, la stimulation des puits de pétrole et les procédés pétrochimiques [1-3]. Ces traitements à l'acide conduisent à la détérioration partielle des surfaces métalliques et plus particulièrement l'acier au carbone.

Dans ce chapitre, nous allons faire une étude afin de comprendre le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion en milieu HCl 0,5M par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. En effet, on verra par des mesures de spectroscopie d'impédance et de voltampérométrie l'influence de la vitesse de rotation et du temps d'immersion de l'acier en milieu HCl 0.5M sur le phénomène de corrosion.

III.1. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps

La figure.III.1 montre le résultat de l'évolution du potentiel d'abandon de l'acier obtenue après 1 heure d'immersion dans la solution corrosif HCl 0,5M (pH= 1,4). La mesure a été réalisée en milieu aéré et à température ambiante. La vitesse d'agitation de l'électrode est de 100 tr/min à un courant nul.

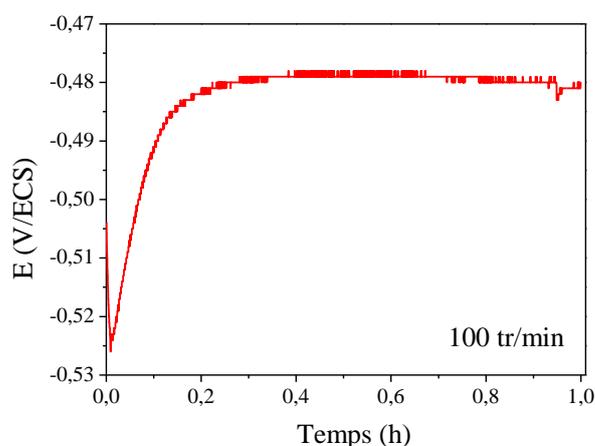


Figure.III.1. Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode en acier dans la solution corrosif HCl 0,5 M. $\Omega = 100$ tr/min.

Le résultat montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels plus cathodiques pendant les premières secondes d'immersion puis évolue progressivement vers des valeurs plus positives, avant d'atteindre la valeur stationnaire de - 478 mV/ ECS au bout de 30 minutes. Cette valeur, comparée aux données du diagramme de Pourbaix (figure.I.10) relatif au fer, indique que l'état de l'électrode se situe dans le domaine de.

La figure.III.2 montre l'état de surface de l'électrode avant et après son immersion dans le milieu corrosif HCl 0.5M pendant 1 heure. On remarque que toute la surface a subi une corrosion par piqûre causée par la présence des ions chlorures dans le milieu d'étude.

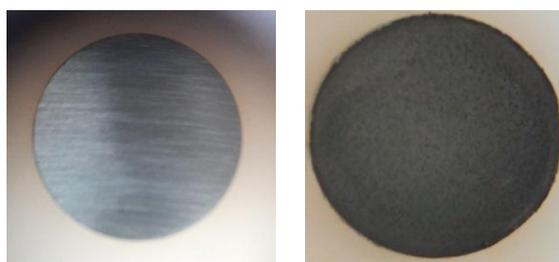


Figure.III.2. Etat de surface de l'électrode en acier avant et après un temps d'immersion de 1h dans la solution acide HCl 0,5M. $\Omega = 100$ tr/min.

Dans la suite de ce travail, l'électrode de travail en acier sera systématiquement maintenue dans la solution d'acide chlorhydrique 0.5M pendant 30 minutes au potentiel de corrosion avant toute mesure.

III.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes courant-tension cathodiques et anodiques sont obtenues en mode potentiodynamique en faisant un balayage en potentiel. Elles sont obtenues en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les branches cathodiques, ou de plus en plus positifs pour les branches anodiques avec une vitesse de balayage de 10 mV/s permis d'avoir des repense stable.

Cette technique nous renseigne sur la vitesse globale des réactions électrochimiques qui s'y déroulent à l'interface métal/solution et de son évolution avec la vitesse de rotation. Elle permet d'y accéder à plusieurs paramètres cinétiques à savoir : le nombre d'électrons échangés, la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation, etc.

III.2.1. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

La figure.III.3 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques relatives à l'électrode en acier obtenues au potentiel de corrosion pour différentes vitesses de rotation dans la solution agressive 0.5M HCl.

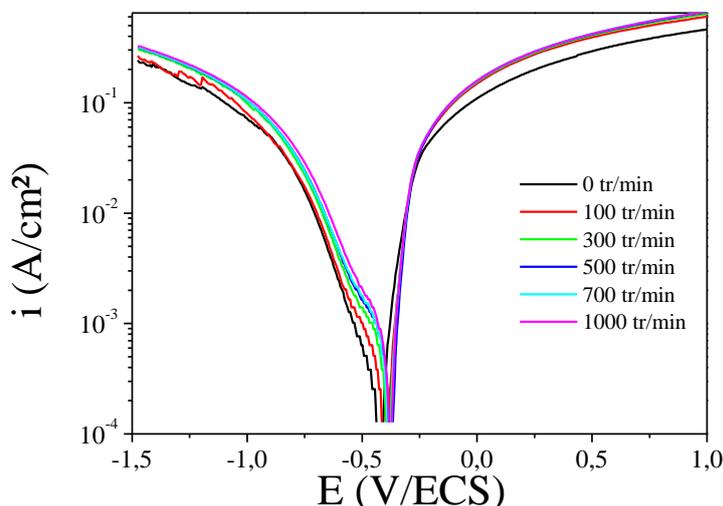


Figure.III.3. Courbes de polarisation cathodiques et anodiques relatives à l'électrode en acier obtenues dans le milieu HCl 0.5 M et à différentes vitesses de rotation. 10mV/sec

L'examen de ces courbes montre qu'au voisinage du potentiel d'abondant, la cinétique est indépendante du transport de matière. Une augmentation progressive du courant en fonction de la polarisation appliquée est observé aussi bien du côté anodique que cathodique, quel que soit la vitesse de rotation de l'électrode.

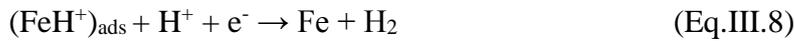
Du coté cathodique, la branche observée représente la réaction d'évolution de l'hydrogène, tandis que la branche anodique représente la réaction de transfert de charge due à la dissolution continue de l'élément de base des aciers, en l'occurrence le fer, en cations suivant la réaction d'oxydation suivante :



Certains auteurs ont proposé le mécanisme suivant pour la corrosion du fer et de l'acier en solution acide [4] :



L'évolution cathodique de l'hydrogène:



Les valeurs des densités de courant de corrosion i_{corr} , du potentiel de corrosion E_{corr} , des pentes de Tafel cathodique et anodique (bc et ba), de la résistance de polarisation R_p et de la vitesse de corrosion V_{corr} , pour chaque vitesse de rotation sont regroupés dans le tableau.III.1

Ω (tr/min)	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	R_p (ohm.cm ²)	V_{corr} (mm/an)
0	-0,420	24,6	0,642	1,048	7,037	285,41
100	-0,403	35,6	0,649	1,246	5,212	413,03
300	-0,388	37,4	0,660	1,208	4,964	433,91
500	-0,375	40,2	0,539	1,221	3,103	466,39
700	-0,377	45,0	0,702	1,289	4,392	522,08
1000	-0,383	47,0	0,828	1,417	5,049	545,28

Tableau.III.1. Valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier à différentes vitesses de rotation dans le milieu HCl 0,5M après 30 minutes d'immersion au potentiel d'abondant.

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par application de la relation de Stern-Geary [5]:

$$R_p = \frac{b_a * b_c}{2.3 (b_a + b_c) i_{\text{corr}}} \quad (\text{Eq.III.9})$$

Et la vitesse de corrosion est calculée à partir de l'équation (Eq.II.2) déjà défini en chapitre 2. Elle est exprimée en épaisseur de matériau dissous par unité de temps.

D'après les résultats du tableau, nous remarquons un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et une augmentation du courant de corrosion avec la vitesse de corrosion. Parallèlement, la résistance de polarisation diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

Ce résultat montre que la vitesse de corrosion de l'acier est influencée par les conditions hydrodynamiques. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode provoque une augmentation significative de la vitesse de corrosion.

III.2.2. Influence du temps d'immersion

Les courbes de polarisation présentées sur la figure.III.4 ont été obtenues après différents temps d'immersion de l'électrode en acier dans la solution HCl 0.5M et pour différentes vitesses de rotation : 100 tr/min, 500 tr/min et 1000 tr/min. Les mesures ont été réalisées au potentiel libre et à température ambiante.

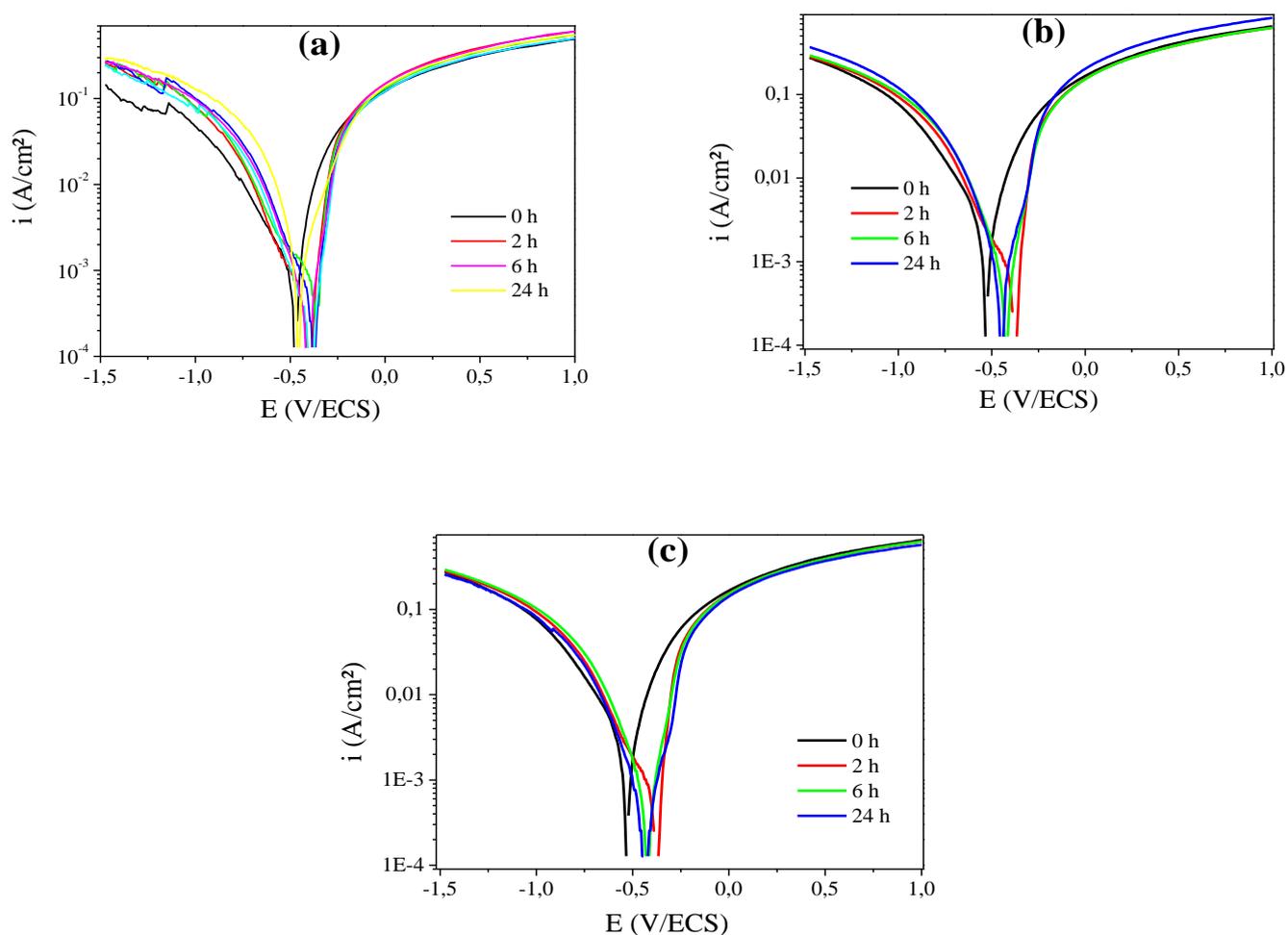


Figure.III.4. Courbes courant-tension obtenues à différents temps d'immersion dans la solution corrosif HCl 0,5 M à vitesse de rotation de : (a) 100 tr/min, (b) 500 tr/min, (c) 1000 tr/min.

L'examen de ces courbes montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus anodiques quelle que soit la vitesse de rotation de l'électrode pour des temps d'immersions plus long allant jusqu'à 24h. Ce déplacement peut être attribué aux produits de corrosion qui peuvent s'adsorbés sur la surface de l'électrode.

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont rassemblés dans le tableau III.2.

Vitesse de rotation	Temps d'immersion (h)	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	V_{corr} (mm/an)
100 tr/min	0	-0,476	20,9	8,039	242,48
	2	-0,357	30,5	5,517	353,86
	6	-0,408	33,9	5,272	393,33
	24	-0,448	42,5	4,940	493,08
500 tr/min	0	-0,529	29,7	5,941	344,57
	2	-0,376	40,7	4,673	472,20
	6	-0,421	42,9	4,778	497,72
	24	-0,453	45,1	4,122	523,24
1000 tr/min	0	-0,537	36,3	5,433	421,15
	2	-0,372	39,3	4,790	455,95
	6	-0,421	42,4	5,184	491,92
	24	-0,438	43,6	4,763	505,84

Tableau.III.2. Valeurs des paramètres électrochimiques pour trois vitesses de rotation et à différent temps d'immersion de l'électrode en acier dans le milieu HCl 0,5M.

L'analyse des résultats du tableau montre qu'au fur et à mesure que le temps d'immersion de l'électrode dans le milieu chlorure 0.5M augmente, le courant de corrosion augmente progressivement et par conséquent la vitesse de corrosion, et cela quelle que soit la vitesse de rotation (figure.III.5).

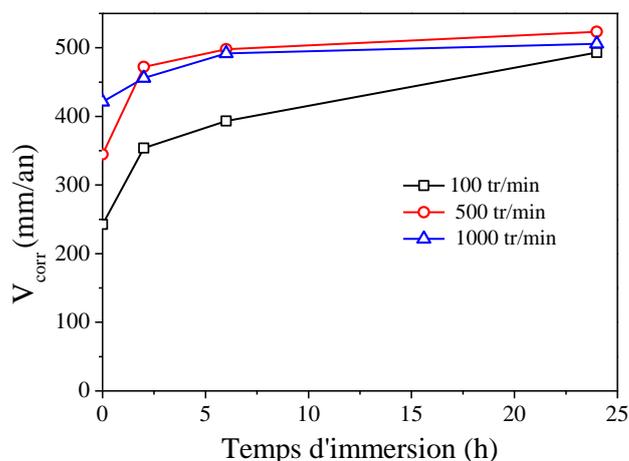


Figure.III.5. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode en acier dans le milieu corrosif HCl 0.5M à trois vitesses de rotation 100 tr/min, 500 tr/min et 1000 tr/min.

III.3. Mesures d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédances électrochimiques au potentiel d'abandon ont été réalisées en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV sur un domaine de fréquences allant de 100 KHz à 10 mHz.

Cette méthode permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique [6, 7].

III.3.1. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

La figure.III.6 montre le résultat des mesures d'impédances électrochimiques de l'acier immergé pendant 30 minutes dans le milieu corrosif HCl 0.5M à différentes vitesses de rotation.

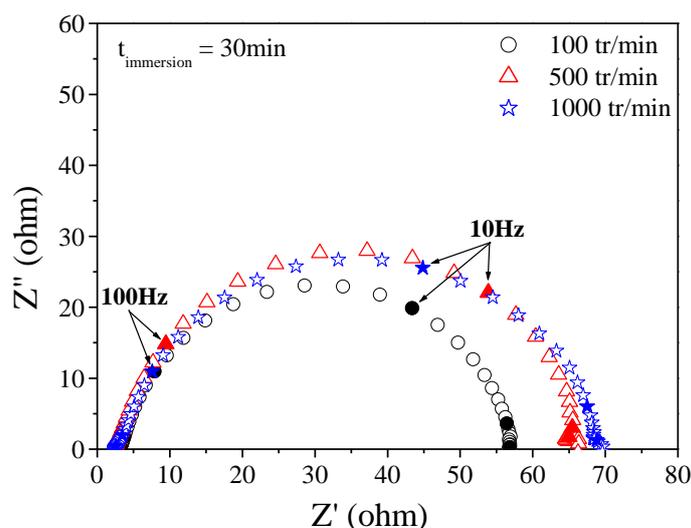


Figure.III.6. Diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée durant 30 minutes dans le milieu HCl 0.5M pour différents vitesses de rotation : 100, 500 et 1000 tr/mn.

Les diagrammes tracés présentent une seule boucle capacitive bien définie dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La représentation des résultats en coordonnées de Bode modifiées (la partie réelle et la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées bilogarithmiques) quant à elle fait apparaître une deuxième boucle confirmée par la présence de deux constantes de temps (figure.III.7).

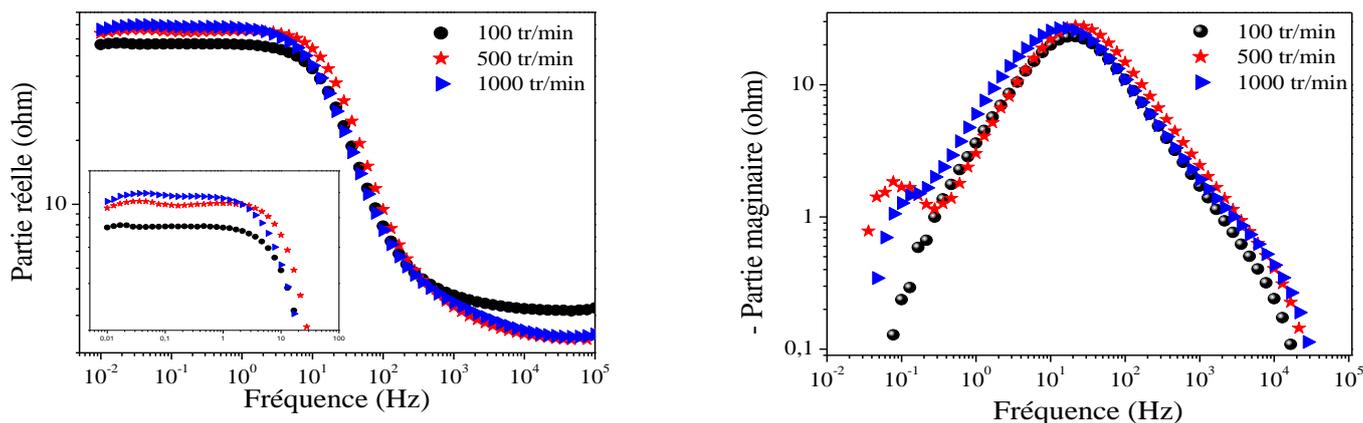


Figure.III.7. Diagrammes de Bode tracés à différentes vitesses de rotation de l'électrode en acier immergée dans le milieu HCl 0.5M pendant 30 minutes.

La première boucle en hautes fréquences est attribuée au transfert de charge et la deuxième qui apparaît aux basses fréquences caractérise le transport de matière à travers la couche de produits de corrosion [8].

L'exploitation de ces diagrammes nous a permis d'estimer la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et de calculer par la suite la capacité de double couche (C_{dl}) en utilisant l'équation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2.\pi.f_{max}.R_t} \quad (\text{Eq.III.10})$$

Où f_{max} est la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

Les valeurs des résistances de transfert de charge sont 56.8, 65.15 et 68.07 pour les vitesses de rotation 100, 500 et 1000 tr/min respectivement. L'augmentation de la résistance de polarisation peut être expliquée par le dépôt des produits de corrosion sur la surface de l'électrode [9].

Les valeurs des capacités de double couche sont 13.806, 11.345 et 18.112 pour les vitesses de rotation 100, 500 et 1000 tr/min respectivement

Nous faisons remarquer que les valeurs de R_t et de C_{dl} sont du même ordre de grandeurs que celles trouvées dans les travaux déjà publiés [9, 10].

III.3.2. Influence du temps d'immersion

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M pour différents temps d'immersion à une vitesse de rotation de 1000 tr/min, sont représentés sur la figure.III.8.

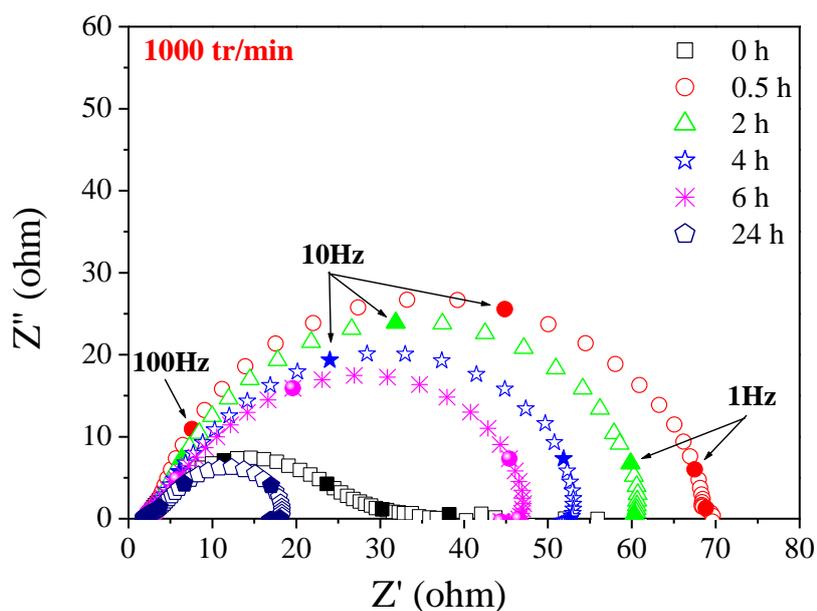


Figure.III.8. Diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée dans le milieu 0.5M HCl pour différents temps d'immersion. Vitesse de rotation : 1000 tr/min.

On remarque l'apparition de deux boucles en hautes et faibles fréquences et ces résultats montrent bien que le temps d'immersion a une grande influence sur la taille et la forme des spectres d'impédance. En effet, on observe une diminution de la résistance de polarisation qui témoigne de l'activation progressive de l'électrode et parallèlement une augmentation de la capacité qui est probablement dû à la rugosité de la surface de l'électrode soumise au phénomène de corrosion (figure.III.9).

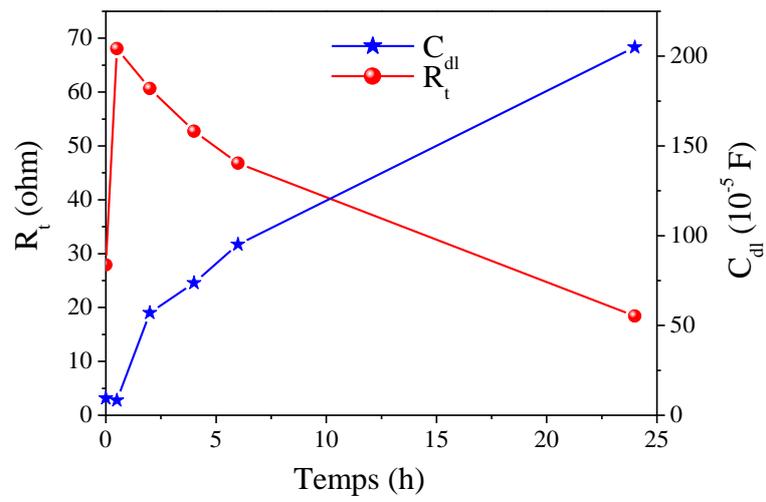


Figure.III.9. Evolution de la résistance de polarisation et de la capacité de double couche en fonction du temps d'immersion.

Références bibliographiques

- [1] Hamza BENTRAH ; Thèse de doctorat, université Mohamed Khider, Biskra, 2015.
- [2] A.M.Abdel-Gaber, R.Awad, H.T.Rahal, D.Moussa; journal of bio-and tribo-corrosion, (2019).
- [3] D.NEGGAZ, Thèse de doctorat, université des Sciences et de la Technologie-Mohamed-Boudiaf, Oran, 2019.
- [4] Andrés F.Gualdrón, Erika N.Becerra, Dario Y.Pena, José C.G utiérrez, Haydée Q.Becerra ; J.Mater.Environ.Sci, 4(1) (2013) 143-158.
- [5] K. E. Heusler, G. H. Cartledge, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 732.
- [6] C. Blanc, et al, Electrochim. Acta, Volume 55, Issue 21, (30 August 2010), PP. 6313-6321.
- [7] R. S. Lillard, P. J. Moran et H. S. Isaacs, J. Electrochem. Soc., (1992), PP. 1007–1012.
- [8] B.HAROUNE, S.KAIM, Mémoire de Master, Université A. Mira, Bejaia, (2019).
- [9] Aida ZAABAR ; Thèse de doctorat, Université Abderrahmane MIRA, Béjaïa, 2010.
- [10] Andrés F. Gualdrón, Erika N. Becerra, Dario Y. Peña, José C. Gutiérrez, Haydée Q. Becerra; J. Mater. Environ. Sci. 4 (1) (2013) 143-158

Chapitre IV : Inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M par des tensioactifs non ioniques : Brij30, Tween20 et Tween80

IV.1. Introduction

Les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion des métaux. Ce sont généralement des molécules minérales ou organiques qui, ajoutées en petite quantité, dans le milieu agressif permettent de réduire sensiblement la corrosivité du milieu en interférant directement sur la réaction de corrosion. En effet, la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action inhibitrice ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charge électronique) [1]. La corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

L'utilisation des tensioactifs comme inhibiteurs de corrosion a fait l'objet de plusieurs études [2, 3]. *S. Nallakukkala et col.* [2] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl à différentes concentrations en acide et ce, en utilisant les tensioactifs : Brij35, Tween80, Tween20, TritonX100. Ils ont trouvés une efficacité inhibitrice dépassant 94% pour le TritonX100. Ces tensioactifs s'adsorbent à la surface de l'acier ralentissant ainsi sa corrosion.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude dont l'objectif est d'étudier l'action inhibitrice de trois tensioactifs non ioniques (Brij30, Tween80 et Tween20) en milieu acide HCl 0,5M sur un substrat en acier. Pour ce faire, nous avons conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires afin d'estimer la vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice de chaque tensioactif.

IV.2. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

L'ajout des tensioactifs au milieu d'étude HCl 0.5M ne modifie pas l'aspect de la solution et elle reste homogène, fluide et non visqueuse. Cependant, le pH des solutions en présence des différents tensioactifs vari légèrement comme le montre le tableau suivant :

	En absence de tensioactif	Brij30		Tween80		Tween20		
		3 g/l	4 g/l	3 g/l	4 g/l	1 g/l	2 g/l	5 g/l
pH	1.4	1.44	1.35	1.53	1.44	1.48	1.66	1.56

Tableau.IV.1. Valeurs des pH des solutions à différentes concentrations en tensioactifs.

L'évolution des potentiels d'abandon de l'acier pendant une heure dans la solution corrosif 0.5M HCl en présence des trois tensioactifs non ioniques à différentes concentrations sont représentés sur la figure.IV.1. Les mesures ont été réalisées dans un milieu aéré et à température ambiante avec une vitesse d'agitation de 100 tr/min.

Nous avons représenté sur les mêmes figures les résultats obtenus dans le milieu d'étude en absence de tensioactifs.

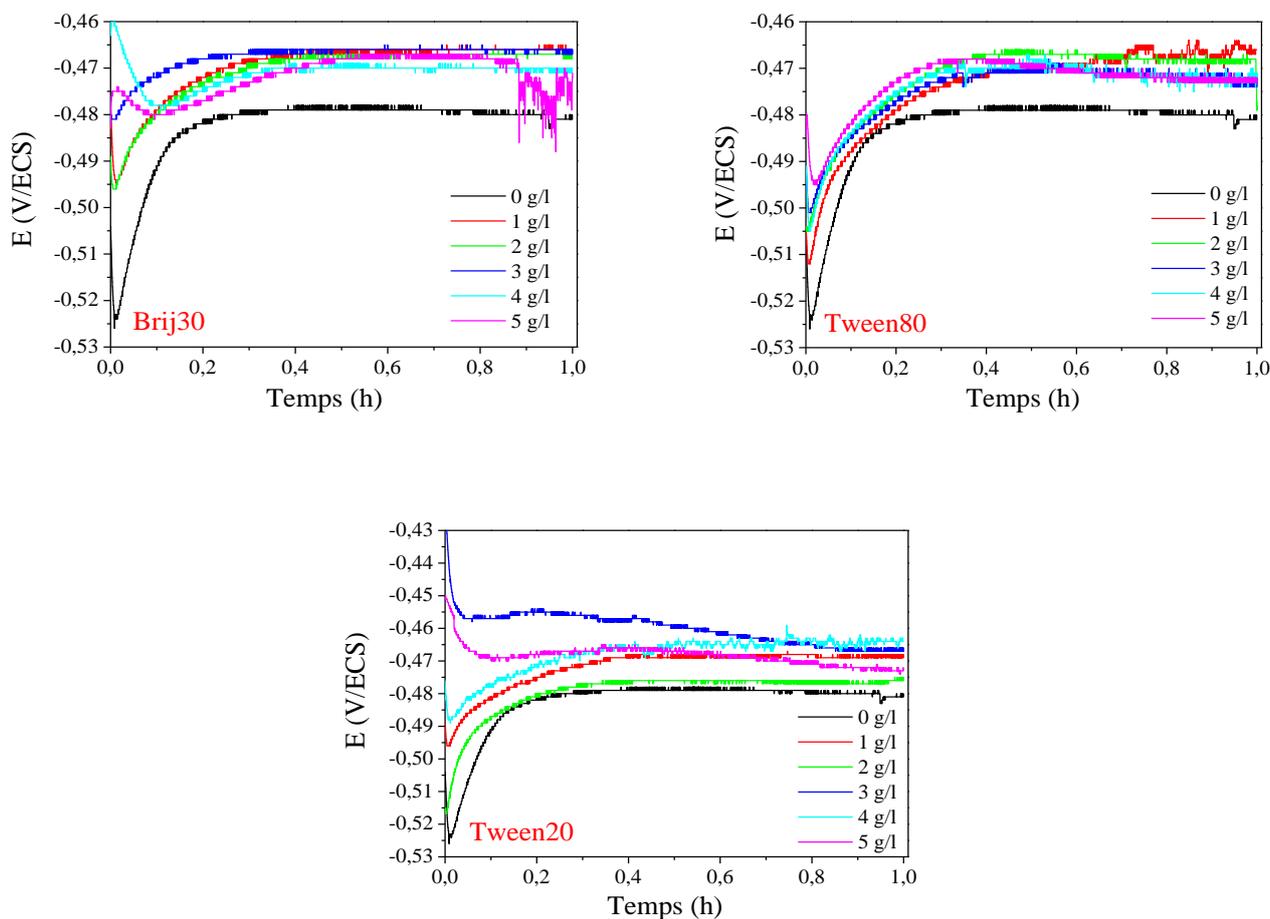


Figure.IV.1. Suivi du potentiel de corrosion de l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en présence de différentes concentrations en tensioactifs non ioniques : Brij30, Tween80 et Tween20. $\Omega = 100$ tr/min.

En général, toutes les courbes présentent un même comportement quel que soit le tensioactif et quelle que soit la concentration. En effet, une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodique est observée en présence des trois tensioactifs, et il est d'autant plus marqué que la concentration en tensioactif augmente pour atteindre les concentrations seuil de : 3g/l, 2g/l et 3g/l en tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 respectivement. Ce comportement est un signe d'une protection contre la corrosion de l'acier par formation d'une couche protectrice en présence des trois tensioactifs [4, 5].

L'évolution anodique du potentiel avec l'augmentation de la concentration des trois tensioactifs, nous laisse à suggérer que leurs action est plutôt anodique.

L'effet inhibiteur des tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 démontré dans cette partie sera vérifié par les mesures voltampérométriques et par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

IV.3.1. Influence de la concentration en tensioactifs sur le comportement de l'acier en milieu HCl 0.5

Le comportement électrochimique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence des différentes concentrations en tensioactif Brij30, Tween80 et Tween20 sont représentés sur la figure.IV.2

Avant toute manipulation l'électrode est maintenue préalablement immergée pendant 30 minutes au potentiel de corrosion, pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire. La vitesse de balayage est de 10 mV/sec.

Nous n'avons présenté que les résultats obtenus à une seule vitesse de rotation de l'électrode qui est de 500 tr/min. Néanmoins, une même évolution en termes de l'inhibition contre la corrosion à différentes concentrations en tensioactifs est observée à d'autres vitesses de rotation.

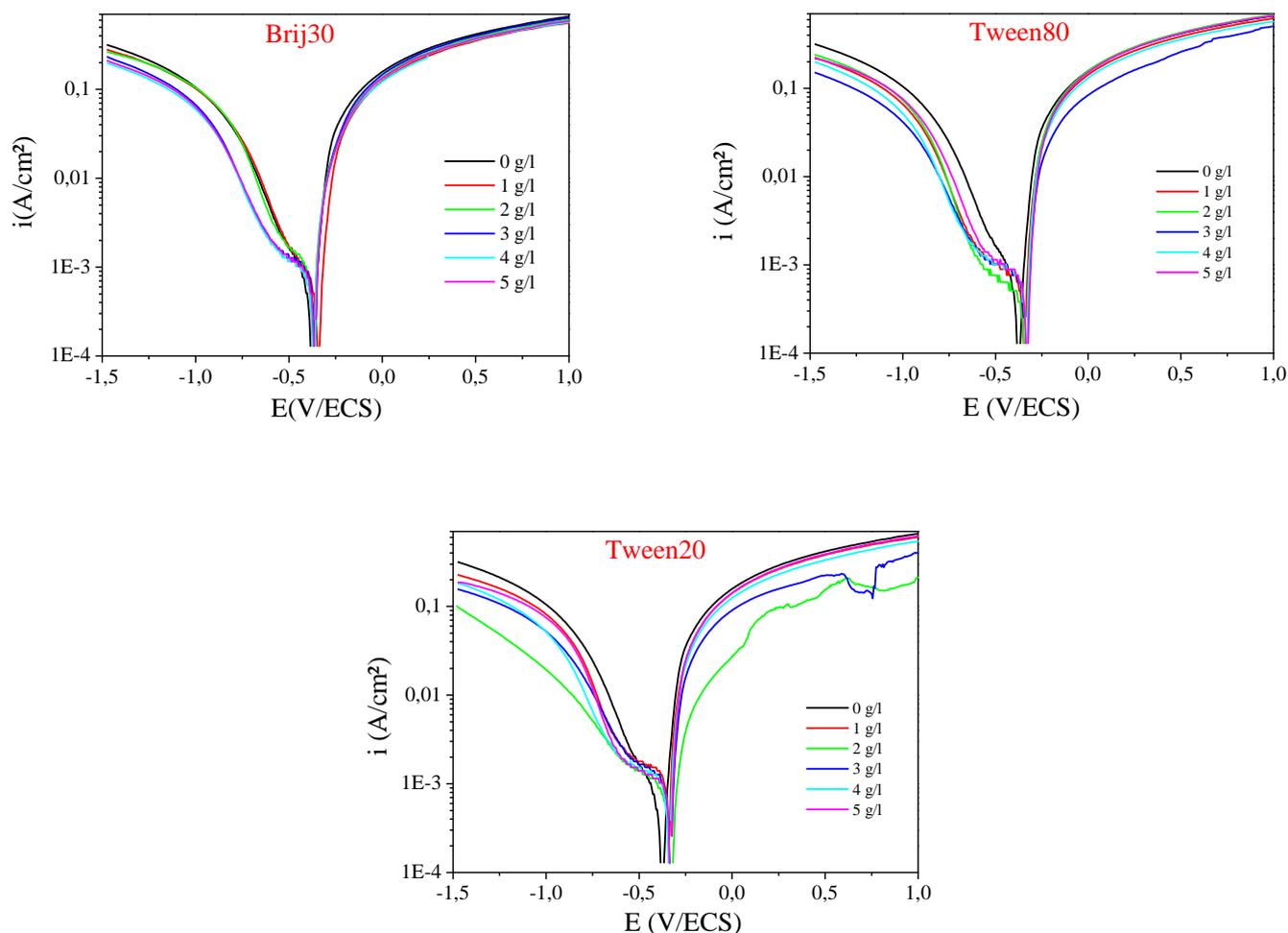


Figure IV.2. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence des différentes concentrations en tensioactifs. $\Omega = 500$ tr/min.

Une première analyse de ces courbes montre qu'il y a anoblissement du potentiel de corrosion au fur et à mesure que la concentration en différents tensioactifs augmente. L'ajout des tensioactifs en solution corrosif induit une diminution des deux courants partiels anodique et cathodique quelle que soit la concentration en tensioactifs ajoutée, par conséquent, l'action de ces trois tensioactifs est de type mixte [4, 5].

Pour le tensioactif Brij30, la concentration seuil de 3 g/l trouvée précédemment par la mesure du potentiel d'abondant est confirmée et semble agir de manière efficace comparativement aux autres concentrations. Cette action inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des molécules de ce tensioactif sur les zones anodiques et cathodiques [2].

Contrairement aux tensioactifs Tween80 et Tween20, les concentrations seuils trouvées par la mesure du potentiel à circuit ouvert n'ont pas été confirmées par les courbes de polarisation.

En effet, la concentration seuil à augmenter pour le Tween80 de 2g/l à 3g/l, et a diminuée pour le Tween20 de 3g/l à 2g/l.

Un résultat important est dégagé par ces mesures en présence des tensioactifs. On remarque que le tensioactif Tween20 montre une bonne protection de l'acier même à faible concentration (2g/l) comparant au Brij30 (3g/l) et Tween80 (3g/l) comme le montre la figure.IV.3. Ce résultat a été confirmé par les travaux de la littérature dans un milieu acide HCl 1M [2].

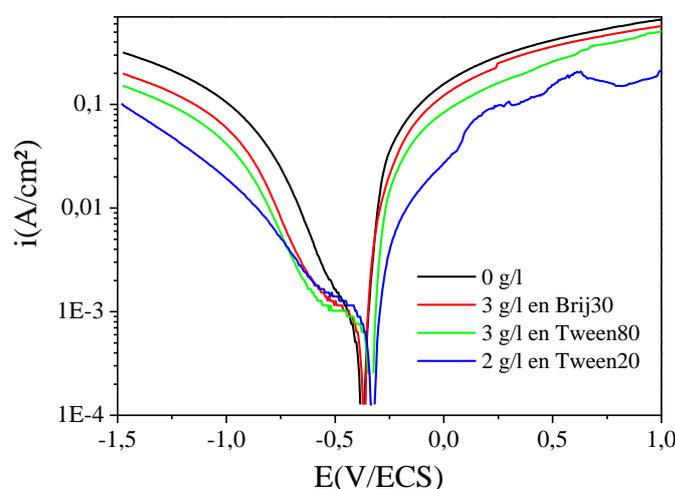


Figure.IV.3. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence des différentes concentrations seuil en tensioactifs. $\Omega = 500 \text{ tr/min}$.

Les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} , du courant de corrosion i_{corr} , de la résistance de polarisation R_p , de la vitesse de corrosion V_{corr} et de l'efficacité d'inhibition (η) à 500 tr/min pour les différentes concentrations en tensioactifs dans le milieu HCl 0.5M sont regroupées dans le tableau.IV.2

L'efficacité inhibitrice (η) des tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 a été déterminée à partir de la relation suivante :

$$\eta(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution HCl 0,5M en absence et en présence de tensioactif.

Tensioactif	[Tensioactif] (g/l)	E (V)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	η (%)	V_{corr} (mm/an)
Brij30	0	-0,375	40,2	3,103	–	466.39
	1	-0.343	26	5.634	35.32	301.65
	2	-0.366	23	5.682	42.78	266.84
	3	-0.363	13	9.730	67.66	150.82
	4	-0.366	14	6.709	65.17	162.42
	5	-0.362	21	5.968	47.76	243.64
Tween80	0	-0.375	40,2	3.103	–	466.39
	1	-0.342	14	6.709	65.17	162.42
	2	-0.346	12	6.591	70.14	139.22
	3	-0.330	7	6.190	82.58	81.21
	4	-0.334	9	10.116	77.61	104.42
	5	-0.329	7	7.837	82.58	81.21
Tween20	0	-0.375	40,2	3.103	–	466.39
	1	-0.342	12	6.895	70.14	139.22
	2	-0.324	4	27.592	90.04	46.41
	3	-0.331	9	9.229	77.61	104.42
	4	-0.333	8	9.662	80.09	92.82
	5	-0.334	7	7.676	82.58	81.21

Tableau.IV.2. Paramètres électrochimique des courbes de polarisation de l'acier dans le milieu HCl 0.5M en présence des tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 à différentes concentrations. $\Omega = 500$ tr/min.

Il apparait clairement que l'efficacité inhibitrice η augmente au fur et à mesure que la concentration augmente jusqu'à la concentration seuil de chaque tensioactifs. Le Brij30 et le Tween80 atteignent une efficacité de 67.66 % et de 82.58% respectivement pour une concentration de 3g/l. Cependant, le Tween20 montre une meilleure efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier qui est de l'ordre de 90.04 % à 2 g/l en tensioactif comparant au Brij30 et Tween20.

La densité de courant et la vitesse de corrosion du Tween20 diminuent avec l'augmentation de la concentration en tensioactif jusqu'à la valeur seuil (2g/l), puis augmente à nouveau. Dans ce cas, on peut supposer qu'il y a eu une désorption des molécules du tensioactif adsorbé à la surface de l'électrode lorsque la concentration de celui-ci est supérieure à 3 g/l.

L'état de surface des électrodes avant et après leurs immersions dans le milieu corrosif HCl 0.5M pendant 1 heure en absence et en présence des trois tensioactifs est représenté sur la figure.IV.4.

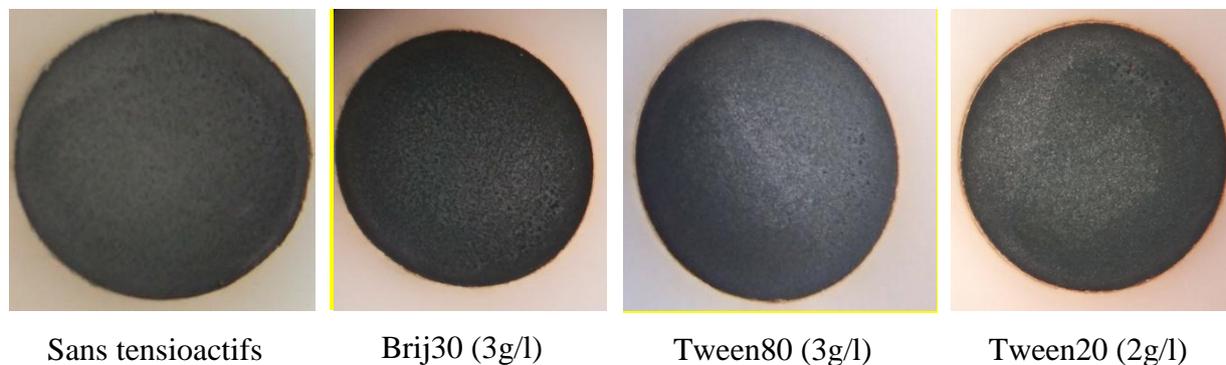


Figure.IV.4. Etat de surface de l'électrode en acier immergé dans la solution HCl 0,5M pendant 1h à 500 tr/min en absence et en présence de tensioactifs aux concentrations seuil.

On remarque que la surface de l'électrode présente moins de piqûres en présence des tensioactifs causées par la présence des ions chlorures dans le milieu d'étude.

IV.3.2. Influence du temps d'immersion

Dans ce qui suit, nous nous contenterons de présenter que les résultats obtenus sur l'effet inhibiteur du tensioactif Tween20 dans la solution corrosif HCl 0,5M.

Les résultats d'étude de l'effet du temps d'immersion sur les polarisations cathodique et anodique de l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en présence du tensioactifs Tween20 à 2 g/l sont représentés sur la figure.IV.5. La vitesse de rotation de l'électrode est de 1000tr/min.

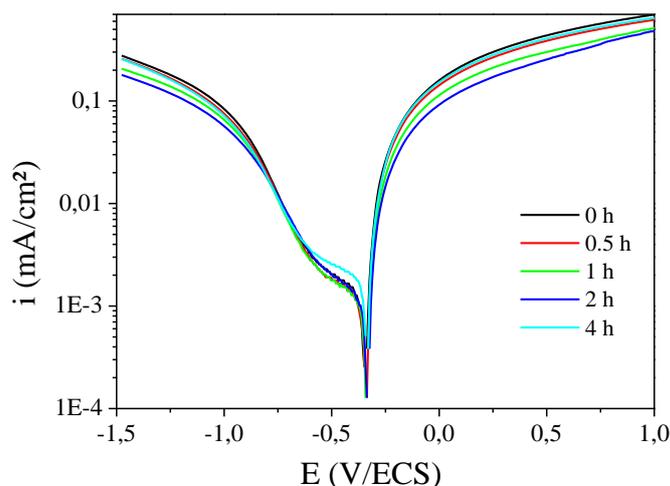


Figure.IV.5. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en milieu HCl 0.5M en absence et en présence de 2g/l Tween20 à différents temps d'immersion. $\Omega = 1000$ tr/min.

L'examen de ces courbes montre un très faible déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs anodiques accompagné d'une diminution du courant de corrosion à des temps d'immersion allant jusqu'à 2 h. Au-delà, le tensioactif perd son efficacité et le courant de corrosion augmente.

Le tableau.IV.3 montre les paramètres calculés en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la solution HCl 0.5M en absence et en présence de Tween20 à 2g/l. L'efficacité inhibitrice est calculée à partir des vitesses de corrosion.

Temps d'immersion (h)	[Tween20]	R_p (ohm.cm ²)	V_{corr} (mm/an)	η (%)
0	0 g/l	5,433	421,15	45,20
	2 g/l	5,502	230,754	
0.5	0 g/l	5,049	545,28	71,17
	2 g/l	6,990	157,181	
2	0 g/l	4,790	455,95	77,22
	2 g/l	9,852	103,839	

Tableau.IV.3. Paramètres calculés en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la solution HCl 0.5M en absence et en présence du Tween20 à 2g/l. 1000tr/min.

Quel que soit le temps d'immersion, on remarque que la vitesse de corrosion diminue en présence de 2 g/l en Tween20 dans la solution corrosive. Ce qui confirme que ce tensioactif inhibe la corrosion de l'acier et le protège à 77.22% pour un temps d'immersion de 2h comme le montre l'analyse par microscopie optique de l'état de surface de cette électrode.

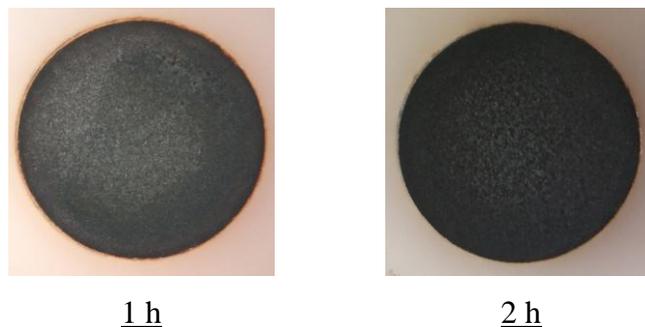


Figure.IV.6. Aspect au microscope optique de la surface de l'électrode en acier après 1h et 2h d'immersion dans le milieu HCl 0.5M en présence de Tween20 à 2g/l. $\Omega = 1000$ tr/min.

IV.4. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption fournit des informations essentielles concernant l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface de métal [6]. L'adsorption est décrite par deux principaux types à savoir l'adsorption physique (la physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [7]. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide, souvent, à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Le phénomène d'adsorption dépend généralement de la charge du métal, sa nature, la structure chimique de l'inhibiteur et le type d'électrolyte.

Plusieurs travaux ont pu montrer que les tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 s'adsorbent sur la surface du platine [8], charbon actif et alumine [9] en appliquant l'isotherme d'adsorption de Langmuir dans différents milieux organiques : toluène, benzène et xylène. Un même résultat a été confirmé par *Sirisha Nallakukkala et col.* [2] en 2019 dans un milieu HCl 1M sur un substrat en acier.

Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable à notre cas d'étude, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin.

Le taux de recouvrement θ d'une surface métallique à différentes concentrations en inhibiteur (tensioactif) est évalué par la relation:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution de HCl 0,5M en absence et en présence de tensioactif.

Le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur (tensioactif) C_{inh} par les équations suivantes :

- Isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{Eq.IV.3})$$

- Isotherme de Temkin :

$$e^{(-2a\theta)} = k_{ads} \cdot C_{inh} \quad (\text{Eq.IV.4})$$

- Isotherme de Frumkin :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \cdot e^{(-2a\theta)} = k_{ads} \cdot C_{inh} \quad (\text{Eq.IV.5})$$

C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur (tensioactif), k_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et a est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Les résultats des calculs des différentes isothermes sont représentés sur les figure.IV.7, 8 et 9.

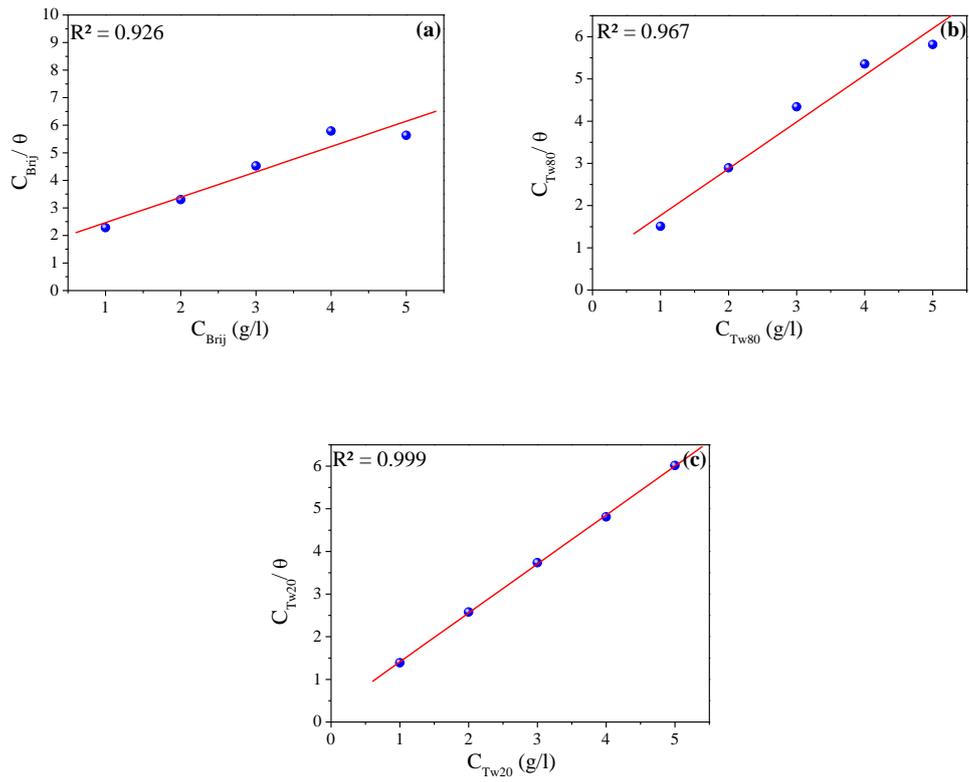


Figure.IV.7. Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir de l'acier dans 0.5 HCl en présence des tensioactifs à 100 tr/min : (a) Brij30, (b) Tween80, (c) Tween20.

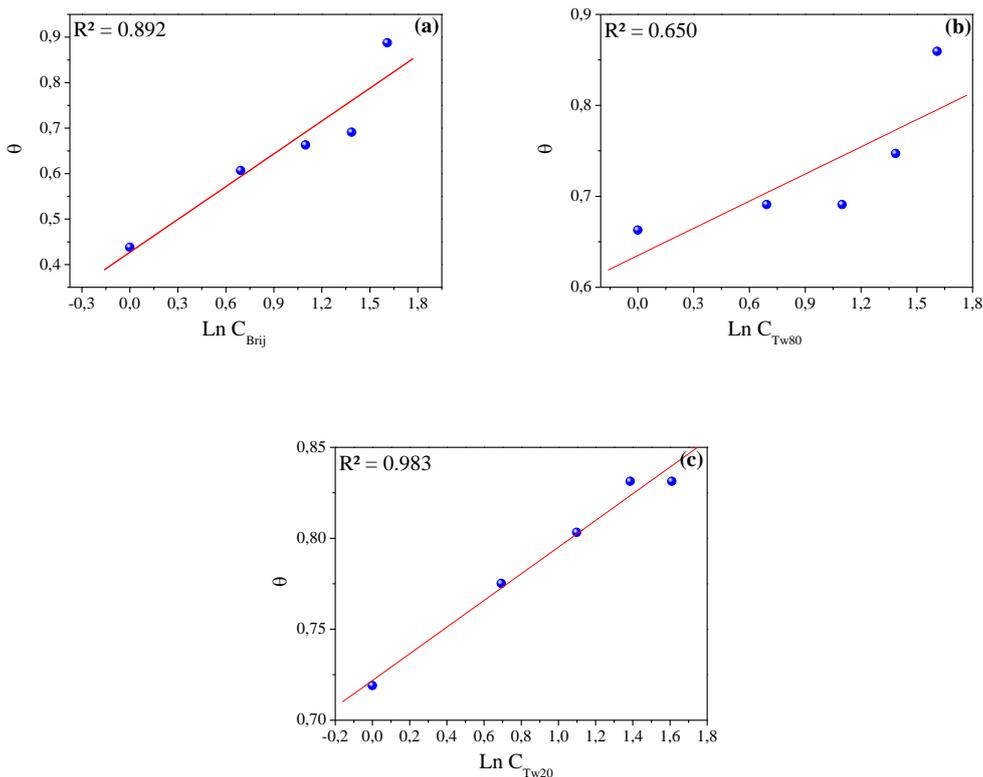


Figure.IV.8. Isothermes d’adsorption selon le modèle de Temkin de l’acier dans 0.5 HCl en présence des tensioactifs à 100 tr/min : (a) Brij30, (b) Tween80, (c) Tween20.

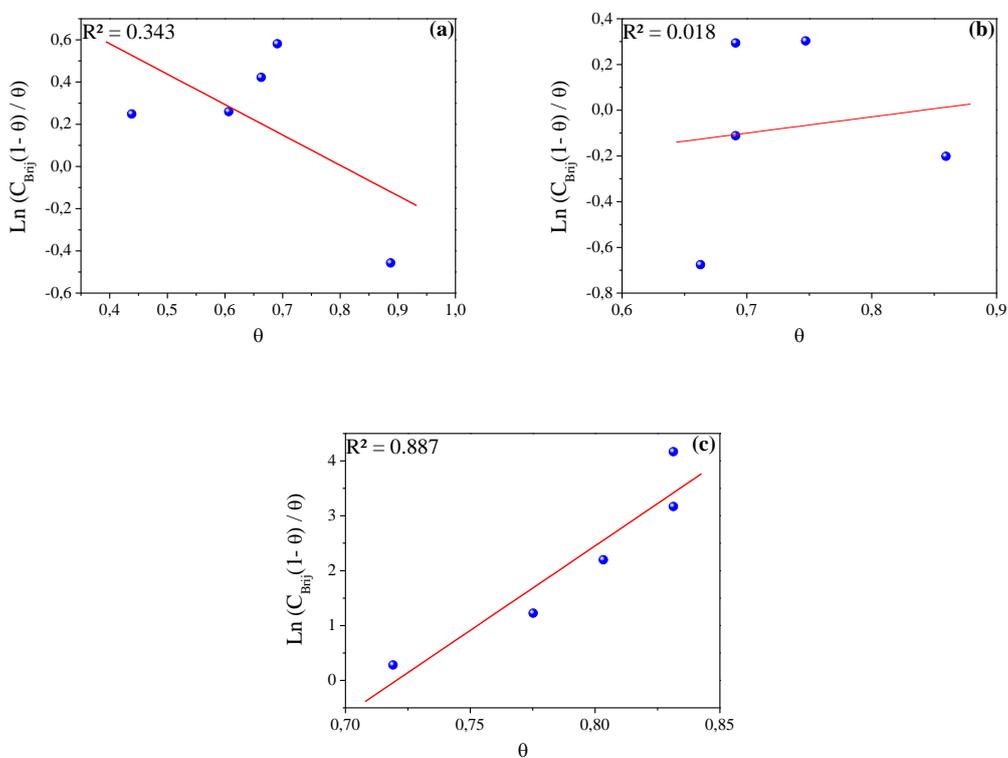


Figure.IV.9. Isothermes d’adsorption selon le modèle de Frumkin de l’acier dans 0.5 HCl en présence des tensioactifs à 100 tr/min : (a) Brij30, (b) Tween80, (c) Tween20.

On a représenté sur les mêmes figures, la valeur du coefficient de corrélation pour chaque isotherme d'adsorption et pour les trois tensioactifs.

D'après les résultats, on remarque que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Langmuir est très proche de 1 pour les trois tensioactifs testés. Ceci indique que l'adsorption de ces derniers sur la surface de l'acier est de type physique en milieu HCl 0.5M obéissant à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Un même comportement a été enregistré pour d'autres vitesses de rotations : 500 et 1000 tr/min.

La constante d'adsorption k_{ads} est liée à l'énergie libre standard, ΔG°_{ads} d'adsorption par l'équation [10] :

$$k_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp \frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

R est la constante des gaz parfaits (8.314 kJ/mol.°K), T est la température absolue (298°K), et la valeur de 55.5 est la concentration d'eau en solution exprimée en (mol/l) [11] .

Les valeurs de k_{ads} et de ΔG°_{ads} trouvées à 100 tr/min pour les trois tensioactifs sont regroupées dans le tableau suivant :

<i>Tensioactif</i>	Brij30	Tween80	Tween20
k_{ads} (mol ⁻¹)	1,0876	0,9028	0,8713
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	-10.159	-9.697	-9.609

Tableau.VI.4. Valeurs calculées de ΔG°_{ads} pour les trois tensioactifs sur la surface de l'acier dans le milieu HCl 0.5M à 298K.

Les valeurs de ΔG°_{ads} donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption. En effet, d'après les travaux qui ont été déjà fait, si les valeurs de ΔG°_{ads} sont comprises entre -20 et -40 kJ/mol, l'adsorption peut se faire via un processus d'adsorption mixte, et si elles sont plus négatives que -40 kJ/mol, alors l'adsorption serait de type chimisorption [12, 13]. Les valeurs autour de -20 kJ/mol ou moins négatives sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique).

Dans notre cas, les valeurs négatives de ΔG°_{ads} trouvées pour les trois tensioactifs indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Aussi, ces valeurs sont inférieures en valeur absolue à -20 kJ/mol, ce qui confirme que les molécules constituant les tensioactifs s'adsorbent sur la surface de l'acier par des

interactions physiques (physisorption). Un même résultat a été trouvé en milieu organique toluène en utilisant les mêmes tensioactifs [8]. Les molécules des tensioactifs s'adsorbent verticalement sur la surface des substrats [14]. Par ailleurs, la valeur du coefficient d'adsorption k_{ads} pour le Brij30 est nettement supérieure à celles trouvées pour le Tween80 et le Tween20. Ceci indique une adsorption plus forte dans le cas du Brij30 malgré une meilleure efficacité inhibitrice pour le Tween20 (90.04 %).

IV.5. Mesures d'impédance électrochimique

Afin de confirmer les résultats obtenus précédemment, des mesures d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion de l'acier ont été faites en présence du Tween20 à 2g/l dans le milieu agressif HCl 0.5M. Le domaine de fréquences est compris entre 10 mHz et 100 KHz, et l'amplitude est de 10 mV. Cette technique va nous permettre d'étudier les différents phénomènes qui se passent au sein de la solution et à l'interface solution/acier.

La figure.IV.10 montre les résultats obtenus en représentation de Nyquist pour trois vitesses de rotation : 100, 500 et 1000 tr/min en absence et en présence de Tween20 après 4 heures d'immersion dans le milieu corrosif HCl 0,5M.

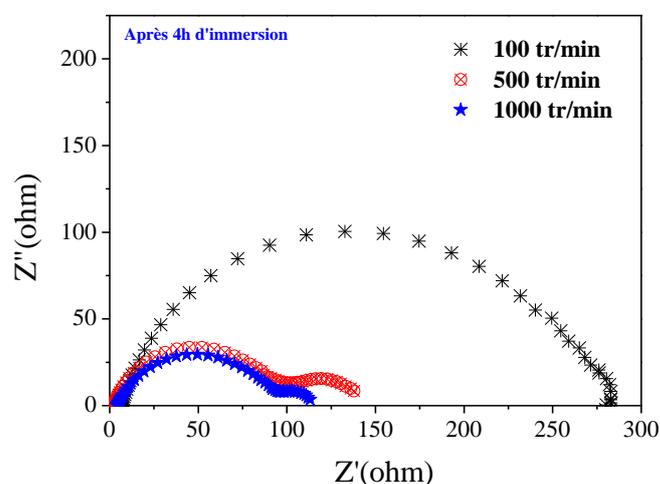


Figure.IV.10. Diagrammes d'impédances à différentes vitesses de rotation en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée pendant 4h dans le milieu HCl 0,5M en présence de 2g/l en Tween20.

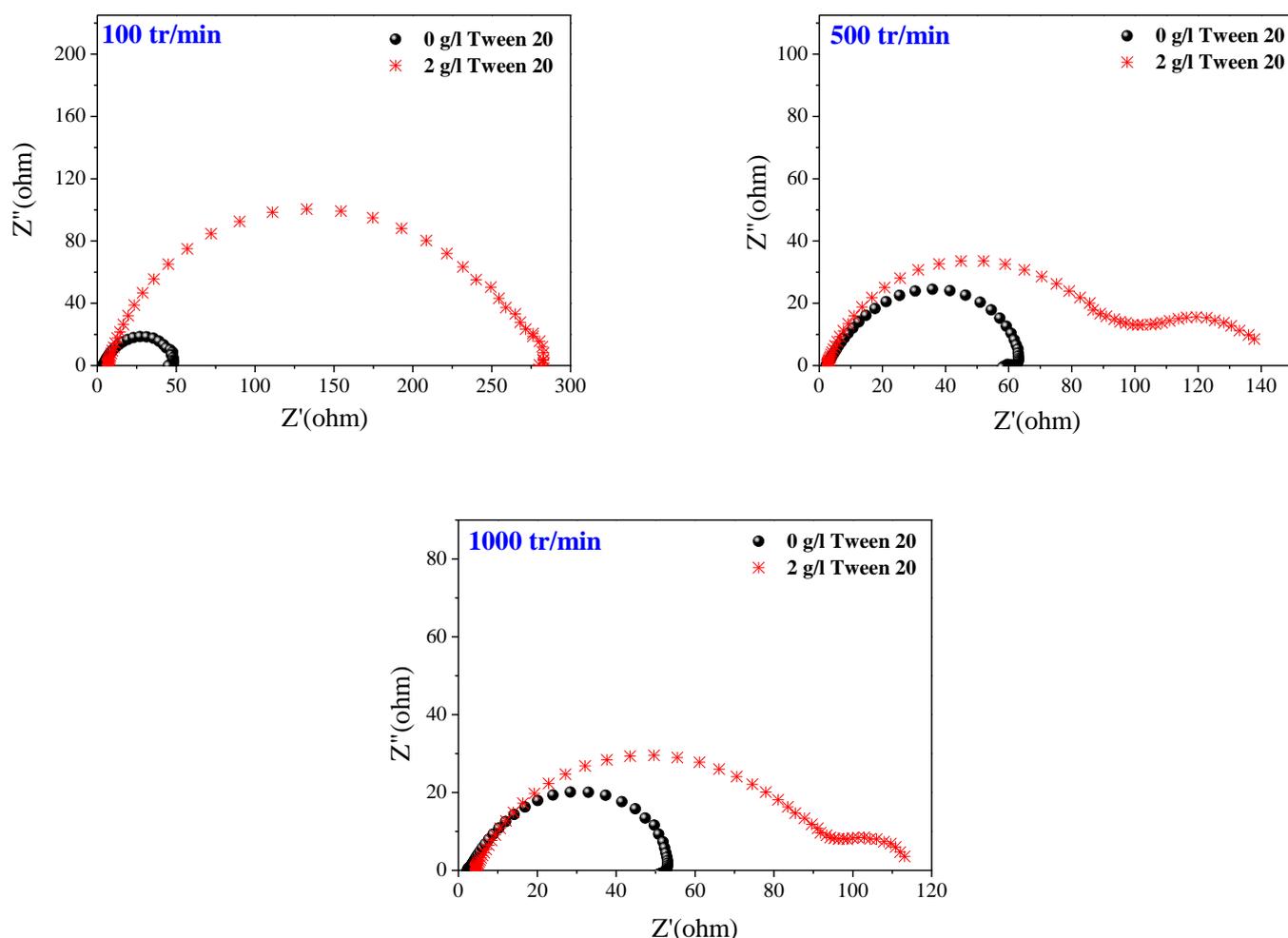


Figure.IV.11. Diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion de l'électrode en acier, immergée dans le milieu 0.5M HCl en absence et en présence de 2g/l en Tween20. Temps d'immersion : 4 h.

Les diagrammes d'impédances électrochimiques montrent deux boucles capacitives bien distinctes quelle que soit la vitesse de rotation de l'électrode en présence du Tween20. En effet, une deuxième boucle est apparue en plus de celle obtenue déjà en absence du tensioactif.

La taille de la boucle en présence du Tween20 augmente et par conséquent la résistance de transfert de charge R_t augmente.

On remarque aussi que les diagrammes d'impédances ont une forme aplatie en présence du Tween20 (figure.IV.11). Ce comportement est généralement attribué à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode qui peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption d'un inhibiteur et de la formation de couches poreuses [2, 15, 16]. Dans notre cas, cette forme est attribuée à l'adsorption du tensioactif Tween20 sur la surface de l'électrode inhibant ainsi sa corrosion.

Les paramètres électrochimiques ainsi que l'efficacité de l'inhibition obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5

Ω (tr/min)	[Tween20]	R_e (ohm)	R_t (ohm)	C_{dl} (10^{-5} F)	η (%)
100	0	3,8	48,88	32,577	–
	2 g/l	7,00	281,23	3,29	82,61
500	0	2,9	63,35	32,464	–
	2 g/l	2,85	92,44	6,19	31,46
1000	0	4,61	52,75	38,988	–
	2 g/l	4,32	90,01	10,61	41,39

Tableau.IV.5. Paramètres électrochimique de l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en absence et en présence du Tween20 (2g/l) pendant 4h à trois vitesses de rotations : 100, 500 et 1000 tr/min.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation:

$$\eta(\%) = \left(\frac{(R_t^{inh} - R_t)}{R_t^{inh}} \right) * 100 \quad (\text{Eq.IV.7})$$

Où R_t et R_t^{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier en absence et en présence du Tween20.

D'après les résultats du tableau, on remarque que la résistance de l'électrolyte R_e n'est pas influencée par l'ajout du tensioactif Tween20. Cependant, les résistances de transfert de charge augmentent quelle que soit la vitesse de rotation comparant aux résistances de transfert de charge en absence du tensioactif.

La capacité de double couche diminue de $32,577 \cdot 10^{-5}$ à $3,29 \cdot 10^{-5}$ F pour une vitesse de rotation de 100 tr/min et atteint une efficacité maximale de 82,61%. Cette diminution peut être expliquée par le phénomène d'adsorption du Tween20 sur la surface de l'électrode en acier. La double couche électrochimique formée par le métal et la solution peut être considérée comme un condensateur électrique et la diminution de sa capacité est due au départ des molécules d'eau et autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par le tensioactif qui prend leur place en formant un film protecteur généralement moins conducteur [17].

Après 100 tr/min, l'efficacité inhibitrice du Tween20 diminue à 31,46% et cela est peut-être dû à la désorption des molécules du tensioactif Tween20 causé par les conditions hydrodynamiques.

➤ Influence du temps d'immersion

Nous avons étudié l'efficacité inhibitrice du tensioactif Tween20 à 2g/l avec le temps d'immersion et cela en plongeant l'électrode en acier dans le milieu corrosif HCl 0,5M durant un temps allant jusqu'à 24h. Les résultats de mesure d'impédance électrochimique à différents temps d'immersion à trois vitesses de rotation sont représentés sur la figure.IV.12

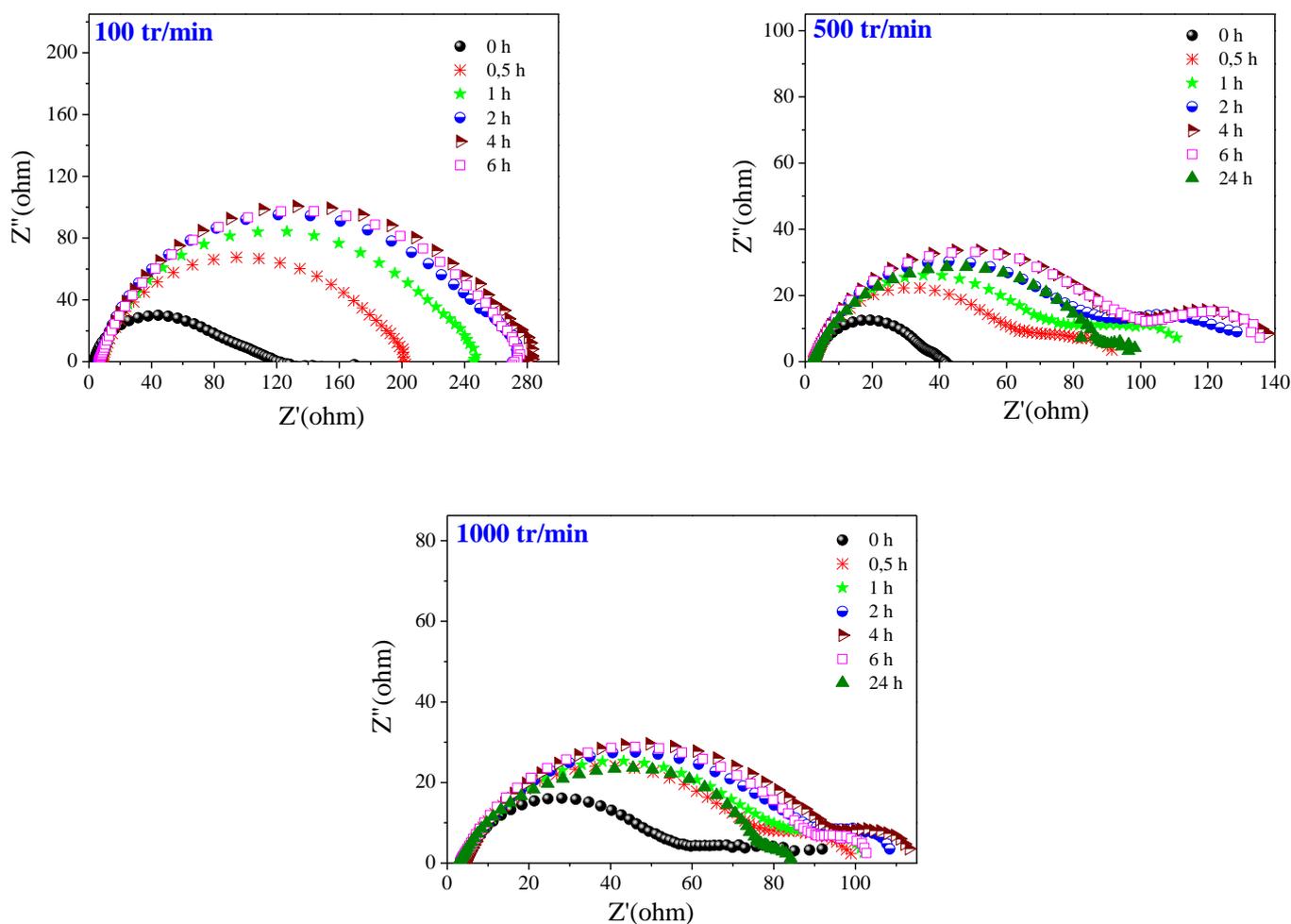


Figure.IV.12. Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier dans le milieu HCl 0,5M obtenus en présence de 2g/l de Tween20 à différents temps d'immersion et à différentes vitesses de rotation.

De manière générale, nous constatons que ces diagrammes sont caractérisés, dans le plan de Nyquist, par deux boucles capacitatives qui se distinguent de façon claire quelle que soit la vitesse de rotation et le temps d'immersion. On remarque l'augmentation de la taille de la première boucle des diagrammes en fonction du temps d'immersion jusqu'à 6 h quelle que soit la vitesse de rotation. Au-delà de 6 h, le diamètre de la boucle commence à diminuer jusqu'à 24 h.

Ce résultat montre que le tensioactif Tween20 protège l'acier en milieu corrosif pendant 6 h ou il s'adsorbe à sa surface. Ce résultat ne confirme pas celui trouvé par des mesures voltampérométriques ou le tensioactif n'est efficace que pendant 2 h.

Les différents paramètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Ω (tr/min)	Temps (h)	R_e (ohm)	R_t (ohm)	C_{dl} (10^{-5} F)	η (%)
100	0	3,61	80,82	3,29	77,8
	0.5	8,04	200,3	3,69	71,6
	1	8,45	245,56	5,02	72,5
	2	7,28	273,1	4,51	75,3
	4	7,00	281,23	5,66	82,6
	6	7,21	273,52	7,52	84,7
500	0	2,60	35,49	5,79	32,3
	0.5	2,61	61,4	7,22	--
	1	2,86	70,57	6,28	4
	2	2,98	82,3	6,95	5,2
	4	2,85	92,44	6,19	31,5
	6	2,91	92,1	8,03	34,7
1000	0	4,52	50,5	4,07	51,5
	0.5	4,44	72,74	6,09	6,4
	1	4,43	74,64	7,67	14,9
	2	4,54	81,78	9,04	25,8
	4	4,32	90,01	10,61	41,4
	6	3,46	86,35	11,06	45,80

Tableau.IV.6. Effet du temps d'immersion sur les paramètres électrochimique pour l'acier immergé dans la solution HCl 0.5M en présence de Tween20 à la concentration optimal 2g/l à : 100 tr/min, 500 tr/min et 1000 tr/min.

Suite à l'analyse de ces résultats, on remarque que :

- Pour les trois vitesses de rotation, les valeurs des résistances de transfert de charge augmentent en fonction du temps d'immersion et ceci jusqu'à 6 h. Au-delà de 6 h, elle diminue jusqu'à 24h. Cela peut être expliqué par la désorption des molécules de la surface du métal [18].
- Les capacités de double couche augmentent en fonction du temps d'immersion pour atteindre une valeur de $7,52 \cdot 10^{-5}$ F après 4h à 100 tr/min, $8,03 \cdot 10^{-5}$ F et $10,61 \cdot 10^{-5}$ F après 6h à 500 et 1000 tr/min respectivement. Cette augmentation est associée à la formation et à la croissance des couches de produits de corrosion et tensioactif sur la surface de l'acier [19].
- L'efficacité inhibitrice du Tween20 après 4h d'immersion de l'acier dans la solution corrosif, est maximale à la vitesse de rotation de 100 tr/min.

Conclusion

Les différents tests réalisés au cours de cette étude qui concerne essentiellement l'utilisation des tensioactifs non ioniques Brij30, Tween80 et Tween20 à différentes concentrations, comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5M, ont apporté d'importants résultats. En effet, les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue en présence de ces tensioactifs et l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur de 67.66%, 82.58% et 90.04% pour les tensioactifs Brij30, Tween80 et Tween20 respectivement pendant un temps d'immersion de 30 minutes.

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques montrent que la présence de ces tensioactifs entraîne une diminution des densités du courant cathodiques et anodiques, par conséquent, leurs action est de type mixte. Ils s'adsorbent physiquement sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir, bloquant ainsi les sites actifs.

Les mesures d'impédances électrochimiques montrent une augmentation de la résistance de transfert de charge en présence du tensioactif Tween20 à la concentration optimale de 2 g/l tandis que la capacité du film adsorbé diminue pour atteindre une valeur de $3.29 \cdot 10^{-5}$ F après 4h d'immersion à une vitesse de rotation de 100 tr/min.

Références bibliographiques

- [1] I.Epelboin, M. Keddam and H. Takenoutie, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 2, pp. 71 – 79, (1972).
- [2] Sirisha Nallakukkala, Vinayagam Sivabalan, Bhajan Lal, Mokhtar Che Ismail, Nguyen Dang Nam; 0193-4120 Page No. 5830 – 5835, (2019).
- [3] M. Abdallah, A.Y. El-Etre; *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 315-326
- [4] M. A. Migahed *Prog. Org. Coat.* 5491,98 (2005).
- [5] J. M. Abdel-Kader, A. A. EL-Warraky, A. M. Abdel-Aziz *Br. Corros. J.* 33 (2) (1998) 139.
- [6] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce J. M. Hallen, *Applied Surface Science*, (2006). 252(8): p. 2894-2909.
- [7] W.BOSKHEDENA, thèse doctorat, université Mentouri- Constantine, 2018.
- [8] Brinis Naima, thèse de doctorat, Université A. Mira Béjaia, (2013).
- [9] J. Santhanalakshmi and S. Balaj, *J. of Colloid and Interface Science*, 179 (1996) 517, Article No. 0244.
- [10] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk *Mat. Chem. Phys.* 85 (2004) 420.
- [11] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1371.
- [12] G. M. Al-Senani, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3777-3788.
- [13] I.Y. Suleiman, S.A. Yaro, M. Abdulwahab, *Asian J. Chem.* 28 (2016) 242-248.
- [14] J. Santhanalakshmi and S. Balaji, *J. of Colloid and Interface Science*, 179 (1996) 517, Article No. 0244.
- [15] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta.*, 1979.
- [16] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 919-925.
- [17] A.ZAABAR, Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, 2010.
- [18] F.Milcard, thèse de doctorat, université des Antilles et de la Guyane Institut de l'enseignement supérieur de la Guyane, 2013
- [19] Y.Louafi, thèse doctorat, université des sciences et de la technologie Houari boumediene, 2010

Conclusion générale

Phénomène naturel complexe, la corrosion a toujours été un problème industriel majeur. Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines.

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion.

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer le pouvoir inhibiteur contre la corrosion de l'acier au moyen de trois tensioactifs non-ioniques (Brij30, Tween80 et Tween20). Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres notamment : l'effet de la concentration en tensioactifs, l'effet de la vitesse d'agitation et l'effet du temps d'immersion de l'électrode en acier dans le milieu corrosif HCl 0,5M. Les résultats de mesure du potentiel à circuit ouvert en présence de tensioactifs ont montré que l'action de ces derniers est plutôt anodique. Cependant, l'exploitation des courbes de polarisation potentiodynamique nous ont montré que la présence des tensioactifs dans la solution agressive diminue les deux courants partiels anodique et cathodique quelle que soit la concentration en tensioactifs ajoutée, ce qui nous permet de conclure que leurs action est de type mixte. L'effet inhibiteur des trois tensioactifs croît avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs selon l'ordre: Tween20>Tween80>Brij30 et atteint une valeur maximale de 90,04% pour le Tween20 à 2g/l. Ces tensioactifs agissent par adsorption physique sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} calculées indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Dans le but de mieux comprendre les différents phénomènes se déroulant au sein de la solution et à l'interface solution/acier, nous avons associé aux mesures voltampérométriques des mesures de spectroscopies d'impédances électrochimiques. Les résultats obtenus en présence du Tween20 à 2g/l ont montré l'apparition de deux boucles capacitives dont les valeurs des résistances de transfert de charge est nettement supérieures à celles obtenus en absence de tensioactifs, ce qui confirme l'action inhibitrice du Tween20.

En termes de perspectives, il serait intéressant de poursuivre cette étude selon plusieurs axes :

- Compléter l'étude réalisée par des méthodes d'analyse de surface afin de confirmer l'adsorption des différents tensioactifs : MEB, EDX, AFM.
- Tester ces tensioactifs sur d'autres substrats et dans d'autres milieux agressifs.
- Etudier l'influence de la variation de la température sur l'efficacité d'inhibition.
- Déterminer la partie ou la molécule responsable du phénomène d'adsorption.

Résumé

Dans ce travail, l'action inhibitrice de trois tensioactifs non-ioniques Brij30, Tween80 et Tween20 sur la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0,5M est étudiée par des méthodes électrochimiques transitoires et stationnaires. L'effet de la concentration de chaque tensioactif et du temps d'immersion de l'électrode sur la vitesse de corrosion sont étudiés. Ces tensioactifs réduisent la densité de courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion de l'acier. L'analyse des courbes de polarisation met en évidence le caractère mixte des tensioactifs et ils agissent par adsorption sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Le Tween20 montre une bonne protection de l'acier même à faible concentration (2g/l) comparant au Brij30 (3g/l) et Tween80 (3g/l). Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont permis d'étudier les différents phénomènes se déroulant au sein de la solution et à l'interface solution/acier.

Mots Clés : Corrosion, Acier, Inhibition de la corrosion, Tensioactifs non-ionique.

Abstract

In this work, the inhibition efficiency of three non-ionic surfactants Brij30, Tween80 and Tween20 on the corrosion of steel in acid medium HCl 0.5M is studied by transitory and stationary methods. The effect of the concentration of each surfactants and the immersion time of the electrode are studied. These surfactants reduce the corrosion current density and consequently the corrosion rate of steel. The analysis of the polarization curves highlights the mixed character of surfactants and they act by adsorption on the metal surface according to the Langmuir isotherm. Tween20 shows a good protection of steel even with low concentration (2g/l) comparing with Brij30 (3g/l) and Tween80 (3g/l). Electrochemical impedance spectroscopy measurements allowed us to study the different phenomena taking place within the solution and at the solution/steel interface.

Key words: Corrosion, Steel, Corrosion inhibitor, Non-ionic Surfactants.