

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSIT DE BLIDA 1



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

PROJET DE FIN D'ETUDE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MASTER

OPTION : GENIE CHIMIQUE

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES TENSIOACTIFS
ANIONIQUES : APPLICATION A L'INHIBITION DE LA CORROSION
DE L'ALUMINIUM DANS UN MILIEU NaCl 3%

Présenté par :

M^{elle}. SEBIAT LAMIA

En cadrée par :

M^{me}. MAHDAOUI RAZIKA

Membre de jurée :

M^{ME} ZEDDAM Chafia Présidente de jurée

Mr LEZHARI Mouloud Examineur

Mr HAMITOUCHE Houria Examineur

2013/2014

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah tout puissant qui nous a guidé tout au long de notre vie, qui nous donné le courage et la patience pour passer tout les moments difficiles, et qui nous a permis d'achever ce travail.

Nos vifs remerciements vont :

-A notre promotrice M^{me}. MAHDAOUI RAZIKA pour Son aide, ses précieux conseils et son suivi.

- Et plus particulièrement à monsieur KHADRAOUI AËK et monsieur Mohamed chef servisse de laboratoire chimie en l'université de Khemis Miliana .en suite M^{me}.AMMRANE FATIHA et les laborantines mazoré et halima, wassila (khemis miliana).

-et monsieur hatab et les laborantines de pavions 05 surtout amina (blida).

Au président et aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail tout d'abord à celle et celui qui ont été le pilier inébranlable de mon soutien et la source essentielle de ma réussite,

Je citerai en l'occurrence ma très chère mère (Mama) et mon très cher père (papa).

Comme je le dédie ensuite aux familles :

Sebiat , zennad

-à mon père (baba boualem) et mes mères (ma zahra , YMA FATMA)

-Mes frères Abde elnour, Imad el dinne et spécialement Salah el dinne et amine.

À monsieur kharachi kamel et monsieur kharachi ridha

-à mes amis intimes B. KARIMA, G.SOUAD, B.WAFAA, K .HADJER, Z.loubna et tous les amis de master génie chimique à blida et génie pharmaceutique à khemis miliana.

SEBIAT LAMIA

الملخص

هذا العمل يهدف إلى المقارنة بين ثلاثة مواد تجارية انطلاقاً من معرفة خصائص الفيزيوكيميائية مثل **CMC** لكل مادة باستعمال طريقتين : la conductimètre et le tensiometre :
ثانياً دراسة مدى فعالية هذه المواد لمقاومة الصدأ خاص بسبائك الألمنيوم 2017 في وسط تركيزه 3% اعتماداً على طريقة نقص الكتلة و طريقة كهروكيميائية.

Résumé

Les tensioactifs anioniques sont historiquement, les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés. Ils représentent 60 % de la production mondiale. Ils sont caractérisés par des propriétés physico-chimique t'elle que la concentration micellaire critique **CMC** et tension superficielle etc. ...

L'étude entreprise dans ce travail vise à faire une comparaison entre les trois produits commerciaux à base de tensioactifs en deux parties, la premier partie est : la détermination de la concentration micellaire critique (**CMC**) des tensioactifs utilisée, dans notre travail en utilisons la conductimètre et le tensiometre.
Deuxième partie est Comprendre le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'aluminium 2017 en milieu NaCl 3% en présence les trois inhibiteurs en basant sur deux méthodes (la gravimétrie et électrochimique).

Abstract

Anionic surfactants are historically surfactants most frequently encountered and used. They represent 60% of world production.

They are characterized by physicochemical properties you it the critical micelle concentration **CMC** and surface tension etc...

The study undertaken in this work is to make a comparison between the three commercial products based surfactants in two parts, the first part is: the determination of the critical micelle concentration (**CMC**) of the surfactants used in our work by using the conductivity meter and monitor.

Understanding the second part is the corrosion inhibiting power of aluminum 2017 in medium 3% NaCl in the presence of the three inhibitors based on two methods (electrochemical and gravimetric).

SOMMAIRE

Les listes des tableaux et les figures

liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PREMIER CHAPITRE : LA CORROSION DE L'ALUMINIUM

I.LA CORROSION.....	3
1.1 .Définition.....	3
1.2. les Type de corrosion.....	3
1.2.1. Corrosion chimique.....	3
1.2.2. Corrosion électrochimique	4
1.2.3. Corrosion bactérienne	4
1.3. Morphologie de corrosion	4
1.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée	4
1.3.2. Corrosion localisée	4
1.3.2.1. Corrosion par piqûres	5
1.3.2.2 .Corrosion inter granulaire	5
1.3.2.3. Corrosion sélective	5
1.3.2.4. Corrosion galvanique	5
1.3.2.5. Corrosion caverneuse	5
13..2.6. Corrosion par usure, et par contrainte mécanique	5
2. LA CORROSION DE l'aluminium	6
2.1. Alliages d'aluminium	6
2.1.1. Présentation.....	6
2.1.2. Appréciation des milieux corrosifs	7

SOMMAIRE

2.2. Sensibilité des alliages d'aluminium à la Corrosion par piqûre	7
2.3. Série 2000 (Al – Cu – Mg)	8

DEUXIEME CHAPITRE : METHODES DE PROTECTION ET TECHNIQUE D'EVOLUTION DE CORROSION

2.1. Introduction	10
2.2. La protection cathodique	10
2.3. La protection anodique	10
2.4. Application des revêtements	10
2.5. Les inhibiteurs de corrosion	10
2.5.1. Propriété essentiel d'un inhibiteur de corrosion	11
2.5.2. Les classe d'inhibiteurs	11
2.5.2. a. Mécanisme d'inhibition	12
2.5.2. b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles	13
2.5.2. c. Domaine d'application	14
2.6. Mode d'action des <i>inhibiteurs</i>	14
2.6.1. Types d'adsorption	15
2.6.1.1. La physisorption	15
2.6.1.2. La chimisorption	15
2.6.2. Structure moléculaire des <i>inhibiteurs</i>	16
2.6.4. Isothermes d'adsorption	16
2.6.4.1. Isotherme de Langmuir	17
2.6.4.2. Isothermes de Temkin	17
2.6.4.3. Isotherme de Frumkin	17
2.7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	18
2.7.1. La gravimétrie	18
2.7.2. Technique électrochimique	18
2.7.2.1. Évaluation du potentiel en fonction de temps	18
2.7.2.2. Courbes de polarisation	19
2.7.2.2.1. Principe	19
2.7.2.2.3. Cinétique d'activation pure	19

SOMMAIRE

TROISIEME CHAPITRE :

LES TENSIOACTIFS

Définition	23
3.2. Les différentes classes des tensioactifs	24
3.2.1. Les tensioactifs cationiques	24
3.2.2. Les tensioactifs amphotères	25
3.2.3. Les tensioactifs non ioniques	25
3.2.4. Les tensioactifs anioniques	26
3.2.4.1. Les sulfates ($R-O-SO_3^-$)	26
3.2.4.2. Les carboxylates	27
3.2.4.3. Les phosphates	27
3.2.4.4. Les sulfonâtes ($R-SO_3^-$)	27
3.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs	28
3.3.1. La concentration micellaire critique (CMC)	28
3.3.2. Tension superficielle	29
3.4. Application des tensioactifs	29

PARTIE EXPERIMENTALE

QUATRIEME CHAPITRE : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Introduction	31
4.1. Produits Utilisés	31
4.2. Détermination de la concentration micellaire critique	31
a- Tensiométrie	31
b- Conductimètre	32
4.3. Matériau étudié	33
4.4. Les Solutions	34
4.5. Etude gravimétrique	34
4.6. La méthode électrochimique	35

SOMMAIRE

CINQUIEME CHAPITRE : Résultats et discussion

5.1. Introduction	38
5.2. Résultats et discussion	38
5.2. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC)	38
a. pour TA(a)	38
b.pour TA(b)	38
c. pour TA(c)	39
5.3. L'étude de l'effet inhibiteur de tensioactifs anionique sur la corrosion de l'aluminium	41
5.3.1. Gravimétrie	41
5.3.1.a. Effet du temps d'immersion	41
5.3.2. b. Effet de la concentration à 20°C	42
5.3.2.c. Effet de température	44
5.3.2. Isotherme d'adsorption	45
5.3.3. Paramètres thermodynamiques	46
5.3.4. La méthode électrochimique	49

CONCLUSION GENERALE	50
----------------------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE

Liste des tableaux

Les listes des tableaux et les figures :

1. liste des tableaux :

Tableau	titre
Tableau.3	Utilisation potentielles des tensioactifs.
Tableau.4.1	Produits utilisés.
Tableau.4.2	Composition de l'alliage 2017.
Tableau.5.1	Evaluation de la CMC de TA(a), TA(b), TA(c).
Tableau 5.2	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de l'aluminium à 20°C.
Tableau. 5.3	vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de TA(a), TA(b) et TA(c) pour la corrosion d'aluminium dans NaCl 3 pendant 3 heures à 20°C
Tableau.5.4	: Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium Al 2017 en absence et en présence de différents tensioactifs.
Tableau.5.5	Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des l'inhibiteurs TA(a) , TA(b) , TA(c) à différentes températures.

Liste des tableaux

2. listes des figures :

figure	titre
Figure 2.1	Schéma représentant le classement des inhibiteurs de corrosion
Figure .2.2	a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique
Figure.2.3	détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel
Figure. 2.4	Courbe $I = f(E)$ caractéristique d'une cinétique de diffusion pure.
Figure. 2.5	Courbe $I=f(E)$ caractéristique d'une cinétique mixte
Figure. 3.1	Représentation d'une molécule de tensioactif
Figure.3.2	Schéma représentant une molécule cationique.
Figure.3.3	Schéma représentant une molécule amphotère.
Figure.3.4	Schéma représentant une molécule non ionique
Figure.3.5	Schéma représentant un tensioactif sulfoné
Figure.3.6	Formation de micelle
Figure .4.1	Montage expérimental du tensiomètre
Figure 4.2	Montage expérimental de la conductimétrie
Figure. 4.3	pièce d'aluminium 2017
Figure .4.4	Montage expérimental de la gravimétrie
Figure. 4.5	Montage expérimental du électrochimique
Figure. 4.6	(a) : électrode de travail (b) : électrode en platine (c) : électrode de référence
Figure .5.1	Evolution des conductivités de concentration de TA(a).
Figure .5.2	Evolution tensions superficielles en fonction de concentration de TA(a).
Figure .5.3	Evolution des conductivités de concentration de TA(b).
Figure .5.4	Evolution tensions superficielles en fonction de concentration de TA(b).
Figure. 5.5	Evolution des conductivités de concentration de TA(c).

Liste des tableaux

Figure. 5.6	Evolution tensions superficielles en fonction de concentration de TA(c).
Figure. 5.7	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de l'acier à 20°C
Figure. 5.8	variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3 à 20°C
Figure. 5.9	variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3 à 20°C
Figure. 5.10	La courbe $1/\dots$ en fonction de l/C pour TA(a).
Figure. 5.11	La courbe $1/\dots$ en fonction de l/C pour TA(b).
Figure. 5.12	La courbe $1/\dots$ en fonction de l/C pour TA(c).
Figure. 5.13	Variation de G°_{ads} en fonction de la température pour TA(a)
Figure. 5.14	Variation de G°_{ads} en fonction de la température pour TA(b)
Figure. 5.15	Variation de G°_{ads} en fonction de la température pour TA(c)
Figure. 5.16	courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans NaCl3 . Pour TA(a)
Figure. 5.17	courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans NaCl3 . Pour TA(b)
Figure. 5.18	courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans NaCl3 . Pour TA(c)

3. liste des symboles:

symbole	signification	unité
w	La vitesse de corrosion	mg/cm ² .h
E	L'efficacité inhibitrice	%
US	L'entropie d'activation	J/mol.K
H	L'enthalpie	kJ/mol
TA (a)	Octansulfonate de sodium natrium	/
TA (b)	Décansulfonate de sodium natrium	/
TA (c)	Hexadecansulfonate de sodium natrium	/
	le taux de recouvrement.	/
C	La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.	(g/l)
x	la proportion du facteur de dimension.	/
K	la constante d'équilibre du processus d'adsorption	/
a	le paramètre d'interaction moléculaire.	/
	Conductivité	/

Introduction générale

Introduction Générale

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes la plus pratique pour protéger les métaux contre la corrosion[1,2], ils sont devenus l'un des plus grands produits dans le marché mondiale des produits chimiques avec un chiffre d'affaire grandisse de 5 milliards de \$ en 2010 à près de 6 milliards de \$ en 2015[3].

Différents composés organiques et inorganiques ont été utilisés comme des inhibiteurs, Il y a même des inhibiteurs de type agent tensioactif et inhibiteurs mixtes. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration d'inhibiteurs d'agent tensioactif.

La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition [4-9]. Les agents tensio-actifs sont des molécules composées d'un groupement hydrophile polaire et un groupement hydrophobe non polaire. Ils contiennent des centres actifs tels que les électrons des cycles benzéniques et les hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène et le soufre. Ce qui favorise leur adsorption et entraîne la réduction de la corrosion du métal considéré. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces tensioactifs résulte de leur adsorption à la surface du métal [10]. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

L'objectif de ce mémoire est de comparer trois tensioactifs par détermination des caractérisations physico-chimique et évaluer leur efficacité inhibitrice vis à vis de la corrosion de l'alliage de l'aluminium 2017 en milieu NaCl 3 .

Ce mémoire comporte deux parties :

La première partie théorique expose une synthèse bibliographique permettant de faire un état des connaissances concernant les différents points abordés lors de ce travail, elle comporte trois chapitres :

Le premier chapitre présente la corrosion de l'aluminium.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des méthodes de protection et techniques d'évaluation de la corrosion.

INTRODUCTION

Le troisième chapitre est présente les tensioactifs.

La deuxième partie expérimentale comporte deux chapitres :

Chapitre quatre est présente les techniques et conditions expérimentales pour caractérisée les trois tensioactifs anioniques, (déterminer la concentration micellaire critique CMC avec deux méthodes la conductimétrie et la tensiométrie) et (l'étude de l'activité inhibitrice des tensioactifs vis-à-vis la corrosion de l'aluminium 2017 en milieu NaCl 3).

Dans le cinquième chapitre, montrer les résultats et discussion.

Chapitre

1

La corrosion de l'aluminium



LA CORROSION DE L'ALUMINIUM

1. la corrosion

Les dégâts causés par la corrosion entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars. Ce processus, quoi que naturel, pose de nombreux problèmes que ce soit au quotidien, dans l'industrie ou le bâtiment, puis qu'il conduit à l'altération des objets, à la fragilisation de pièces ou de structure métalliques, et à des pertes de matière; ce la se traduit en termes de cout et de sécurité [12].

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion relève essentiellement de l'électrochimie. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois de notion de chimie et de physique (physico-chimique).

1.1 Définition:

La corrosion est un phénomène spontané qui tend à faire retourner tout métal à son état original, par une attaque plus moins rapide de son environnement. Certain auteurs [13] préfèrent expliquer ce phénomène en s'appuyant sur le deuxième principe de la thermodynamique, qui stipule que tout matière tend vers un état de désordre maximal. De ce fait les ions du métal qui ont une structure ordonnée, ont une tendance naturelle à quitter le réseau cristallin, et conduire à une dégradation du métal, avec une modification de ces propriétés physique et chimique.

1.2. Types de corrosion :

1.2.1. Corrosion chimique :

Exposés à l'air, sous l'action de l'oxygène, des oxydes de soufre et d'azote produits par les combustions de différents combustibles, les métaux se recouvrent d'une couche d'oxyde. Deux cas sont possibles :

-La couche d'oxyde forme une pellicule protectrice sur métal, dans ce cas le métal ne subit pas d'oxydation ultérieure, c'est le cas de l'aluminium, du nickel et du chrome.

-La couche d'oxyde est poreuse, elle n'empêche pas l'oxydation en profondeur du métal c'est le cas du fer [11].

1.2.2. Corrosion électrochimique :

Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal anodique et cathodique ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux.

La corrosion électrochimique est donc phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte, à l'anode, il ya oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution), à la cathode il ya la réduction de l'oxydant dissous dans la solution, en milieu acide la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogènes. en milieu neutre c'est réaction de réduction de l'eau.

1.2.3. Corrosion bactérienne :

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme du monde de corrosion peut être de type chimique par la production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2SO_4 , H_2S , NH_3 , ou d'un acide organique.

1.3. Morphologie de corrosion :

D'un point de vue général et macroscopique, il existe deux types de corrosion.

1.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par une attaque de toute la surface du métal en contact avec le milieu corrosif, elle ne modifie que très peu les qualités de résistance du matériau [14].

1.3.2. Corrosion localisée :

La corrosion localisée est plus dangereuse, car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminuent fortement la résistance du métal. En général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface [15].

Les formes de corrosion localisée sont nombreuses, mais il est possible d'en citer quelques cas les plus souvent rencontrés.

1.3.2.1. Corrosion par piqûres :

Cette corrosion se caractérise par une attaque très localisées en surface, pouvant aller jusqu'à la perforation. Les causes de cette corrosion sont diverses défauts de surface, contaminations, gouttelettes d'électrolyte en surface, mais généralement elle est liée à la formation des petites anodes proches de larges cathodes provoquant une rupture du film passif protecteur [16].

1.3.2.2. Corrosion inter granulaire :

Dans les alliages, sous certaines conditions de milieu, les joints de grains, plus actifs que le reste de la matrice, peuvent se corroder préférentiellement, le cristal en perdant sa cohésion finit par se désagréger [18].

1.3.2.3. Corrosion sélective :

Elle peut se produire avec les alliages formés de métaux dont la sensibilité a la corrosion est très différente. Le métal le plus électropositif étant corrodé, exemple la Zincification des Laitons, ou le zinc se corrode [18].

1.3.2.4. Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique ou bimétallique résulte de l'association électrique de deux métaux d'oxydabilité très différente. Le métal le plus facilement oxydable étant l'anode, alors que l'autre est la cathode sur lequel l'oxydant contenu dans le milieu agressif [16].

1.3.2.5. Corrosion caverneuse :

Elle se manifeste souvent dans les cavités et recoins des structures métalliques, qui retiennent et accumulent de l'eau rendue conductrice par le dépôt de sel. La meilleure lutte contre cette forme de corrosion consiste à éliminer les interstices de construction [18].

1.3.2.6. Corrosion par usure, et par contrainte mécanique :

La corrosion par usure mécanique est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique, la corrosion par contrainte mécanique peut se définir comme un processus de développement de fissures importantes, sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [19].

2. La corrosion de l'aluminium

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, de masse volumique $2,7 \text{ g/cm}^3$, qui fond à 660 °C et bout à $2\,056 \text{ °C}$. Bon conducteur de l'électricité et de la chaleur, il résiste bien à la corrosion atmosphérique grâce à la formation d'une fine couche superficielle d'oxyde amorphe. Trivalent dans ses composés, l'aluminium est un métal amphotère attaqué par les acides (chlorhydrique, perchlorique, sulfurique) et par les bases fortes. Il a une très grande affinité pour l'oxygène et est utilisé comme agent réducteur dans les réactions d'aluminothermie. Très répandu dans la nature, puisqu'il représente 8 % de l'écorce terrestre, l'aluminium est extrait essentiellement de la bauxite et des latérites. Pur, il se prête à certaines applications; toutefois, en raison de sa faible résistance mécanique, on a souvent intérêt à utiliser ses alliages. L'aluminium, dont la production industrielle a commencé au début du siècle seulement, est devenu le métal le plus utilisé après le fer et l'acier. La production mondiale d'aluminium (qui double tous les huit ans) a atteint 22,5 millions de tonnes (première fusion) en 1998. Les prix de l'énergie entrant pour 30 % dans le coût de fabrication de l'aluminium, son évolution est étroitement liée à celle de la conjoncture [20].

Exposé à l'air, l'aluminium se recouvre instantanément d'une couche d'alumine mince ($0,01 \mu\text{m}$), transparente, continue, adhérente, étanche, autocicatrisante et protégeant le métal contre une oxydation ultérieure. Il a généralement une bonne résistance dans les solutions aqueuses dont le pH est compris entre 4 et 9; dans ces solutions, le film d'oxyde naturel reste relativement stable. Dans des solutions plus fortement alcalines ou acides, en revanche, le film est moins stable et la résistance à la corrosion diminue. En ce qui concerne son comportement vis-à-vis de la corrosion atmosphérique, l'aluminium résiste très bien aux ambiances rurales et marines et correctement à l'atmosphère industrielle, dans des proportions dépendant du ou des polluants. Par ailleurs, l'aluminium est non toxique et satisfait aux exigences imposées par la législation [21].

2.1. Alliages d'aluminium :

2.1.1. Présentation :

Tout d'abord, l'élément fondamental de la résistance à la corrosion est cette fois le métal de base et non plus les éléments d'alliages.

Ensuite, la résistance à la corrosion n'est, dans l'ensemble, pas très différenciée ; il en résulte que, pour un très grand nombre d'alliages, la justification de leur existence ou de leur emploi n'est pas la résistance à la corrosion mais une toute autre propriété: propriété d'emploi

comme la conduction thermique ou électrique, les caractéristiques mécaniques, la densité (en réalité le rapport résistance/densité), ou encore propriété de mise en œuvre comme l'aptitude au filage, au moulage, au soudage, au polissage, à la gravure, à l'anodisation, etc.

Dans les alliages pour anode sacrificielle, la fonction recherchée est même, à l'inverse, la dissolution du métal.

En fin, les éléments d'alliages présents à la fois en solution solide et sous forme de précipités de phase intermétallique ; pour certains alliages, et en particulier pour les alliages à haute résistance des séries 2000 et 7000, il en résulte que la résistance à la corrosion est intimement liée à l'état métallurgique de l'alliage, et donc aux caractéristiques mécaniques correspondantes [22].

2.1.2. Appréciation des milieux corrosifs :

L'aluminium est un métal amphotère, et donc capable de se dissoudre à la fois en milieu acide, sous forme de cation Al^{3+} , en milieu alcalin sous forme d'anion AlO_2^- . Il en résulte que, d'une manière générale, la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium se limite au milieu neutre ou très proche de la neutralité ($4 < pH < 9$).

Dans ce milieu, les alliages d'aluminium sont naturellement passifs. Toute fois, en présence de chlorures (ou d'autres halogénures), les alliages d'aluminium peuvent aussi subir divers types de corrosion localisée, parmi les quelles, la corrosion par piqûre. La croissance de cette dernière est toujours liée à la stabilisation d'un milieu localement acide, riche en chlorures d'aluminium.

2.2. Sensibilité des alliages d'aluminium à la Corrosion par piqûre :

Le potentiel de piqûre des alliages d'aluminium est, en règle générale, extrêmement bas. Il est rare de pouvoir empêcher toute apparition de piqûre sur un alliage d'aluminium.

En revanche, par le choix des éléments d'alliage, il est très souvent possible de maîtriser la croissance de ces piqûres suffisamment denses et homogènes, de manière à limiter à des valeurs acceptables les vitesses maximales de pénétration des piqûres.

Les critères de résistance à la corrosion par piqûre sont alors les caractéristiques de ces distributions de piqûres pour chaque alliage (densité, homogénéité, vitesse de pénétration moyenne et maximale).

Pour les alliages d'aluminium, l'intensité de la corrosion par piqûre décroît en général avec le temps. En immersion, par exemple, la vitesse de pénétration des piqûres suit une cinétique parabolique en $t^{1/3}$ (par exemple : les alliages de la série 5000 dans la mer).

En exposition atmosphérique, la corrosion par piqûre cesse même en pratique au bout de trois ans, après que la surface du métal ait acquis la patine grise typique des alliages d'aluminium [23].

Dans ces alliages, la corrosion par piqûre apparaît ainsi très souvent comme un phénomène temporaire et sans gravité. Néanmoins, certaines utilisations en immersion nécessitent parfois un contrôle absolu de la pénétration de la corrosion. Un tel contrôle peut être assuré grâce à l'utilisation de tôles plaquées.

De même, lorsque la préservation de l'état de surface initial devient un souci important (architecture, exposition atmosphérique), on peut avoir recours à un traitement de surface préalable d'anodisation.

2.3. Série 2000 (Al – Cu – Mg) :

Ces alliages font partie du groupe le plus varié des alliages d'aluminium, dérivant des observations faites par *WILM* [24] au début de ce siècle sur le durcissement par précipitation (durcissement structural). Ce système comporte au minimum trois différents types d'alliages selon les teneurs en éléments d'alliages.

Les alliages à haute résistance de la série 2000 (*Al-Cu-Mg*) possédant une microstructure assez complexe qu'il faut absolument connaître à fond si l'on veut être en mesure de comprendre comment peut s'y propager des piqûres en corrosion . Avant d'aborder cette microstructure cependant, nous allons jeter un coup d'œil sur quelques propriétés de l'aluminium à l'état pur. Après tout, dans le 2017, on retrouve environ 95% de ce métal.

L'aluminium est un métal qui est surtout connu par sa bonne résistance à la corrosion et sa faible densité (trois fois que l'acier). Du point de vue économique, il est cependant assez faible (environ 40 Mpa de résistance à la traction) et plutôt ductile (50% à 70% d'allongement à la rupture).sa résistance à la rupture peut être grandement améliorée soit par l'écrouissage, soit par la présence d'éléments d'addition tel que le cuivre ou le zinc. Du côté corrosion, on remarque que l'aluminium devrait être un métal extrêmement réactif en se basant sur ses propriétés thermodynamiques.

Les teneurs en cuivre des alliages de cette série sont comprises entre 2.6 et 6.3% et, quant ils en contiennent, leurs teneurs en magnésium varient de 0.5 et de 1.5 %. Le durcissement

structural de ces alliages, qui est dû à la précipitation de formes transitoires des composés d'équilibre $CuAl_2$ et $MgAl_2$, leur confère d'excellentes propriétés mécaniques. L'addition de silicium et de manganèse, à des teneurs inférieures à 0.8% favorise la formation de composés quaternaires qui, par dispersion améliorent les propriétés de la matrice. Par contre, la présence de fer est souvent nuisible car, à cause de la formation du Cu_2FeAl_7 , le fer diminue la quantité de cuivre nécessaire au durcissement structural, cependant si, en plus du fer, on ajoute du Nickel, il y a formation des composés Al_9FeNi , qui confèrent à l'alliage une bonne tenue mécanique jusqu'à 230°C.

Signalons que les alliages de la série 2000 font preuve d'une résistance médiocre à la corrosion, à la trempe et vieilli, à cause de la présence de précipité cathodique par rapport à la matrice. Par ailleurs, ces alliages sont difficilement soudables, en effet, puisque les zones adjacentes aux cordons de soudure subissent un recuit lors du cycle thermique imposé par le soudage, leurs propriétés mécaniques sont considérablement affaiblies.

Chapitre

2

*Les méthodes de protection et technique
d'évaluation de la corrosion*

METHODES DE PROTECTION ET TECHNIQUE D'EVOLUTION DE CORROSION

2.1. Introduction :

La nature électrochimique des phénomènes de corrosions en milieu aqueux résulte du transfert de charge ou de matière à l'interface métal/solution. Les divers modes de protection doivent agir par conséquent soit sur le métal, soit sur la solution ou les deux à la fois. D'une façon générale, les moyens de protection utilisés actuellement sont nombreux, très différents et parfois complémentaires, ils peuvent être classés selon les catégories suivantes :

2.2. La protection cathodique :

La protection cathodique qui est une méthode très employée consiste à prévenir la dissolution du métal par abaissement de son potentiel électrochimique soit au moyen d'anodes sacrificielles, soit à l'aide de générateurs électriques.

2.3. La protection anodique :

La protection anodique repose quant à elle sur la propriété qu'ont certains métaux de se passiver dans un milieu donné lorsqu'ils sont convenablement polarisés dans le domaine anodique, cette protection est réalisée soit électriquement soit au moyen d'un inhibiteur.

2.4. Application des revêtements :

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification ; en d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. La lutte contre la corrosion se fait par la prévention par un choix judicieux des matériaux [26]

un revêtement et un liquide, produit liquéfiable, ou un composé de mastic que , après application sur une surface, se transforme en une pellicule protectrice solide, décorative, ou utilitaire tel que le revêtement minéral et organique- peintures, revêtement métallique et non métallique .

2.5. Les inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique ajouté au milieu corrosif, susceptible, par action physique ou chimique à l'interface, d'inhiber, c.à.d. de ralentir ou de stopper l'une

des deux réactions anodiques ou cathodiques mises en œuvre dans le processus de corrosion ou bien encore les deux. Cet additif doit être utilisé en faible quantité afin de ne pas modifier les propriétés physico-chimiques du milieu. L'inhibiteur peut contribuer à former des films superficiels qui s'opposeront au transfert des espèces vers la surface du métal ou à partir de cette surface, l'inhibiteur pourra également modifier le mécanisme réactionnel conduisant par exemple à la dissolution du métal. On distingue, selon une classification acquise, des inhibiteurs anodiques, des inhibiteurs cathodiques, des inhibiteurs mixtes et des inhibiteurs agissant par adsorption [27].

2.5.1. Propriété essentiel d'un inhibiteur de corrosion :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;

être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

être stable aux températures d'utilisation ;

être efficace à faible concentration ;

être compatible avec les normes de non-toxicité ;

être peu onéreux.

2.5.2. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés : [28]

- Par réaction partielle.
- Par domaine d'application
- Par mécanismes réactionnels
- Par formulation des produits

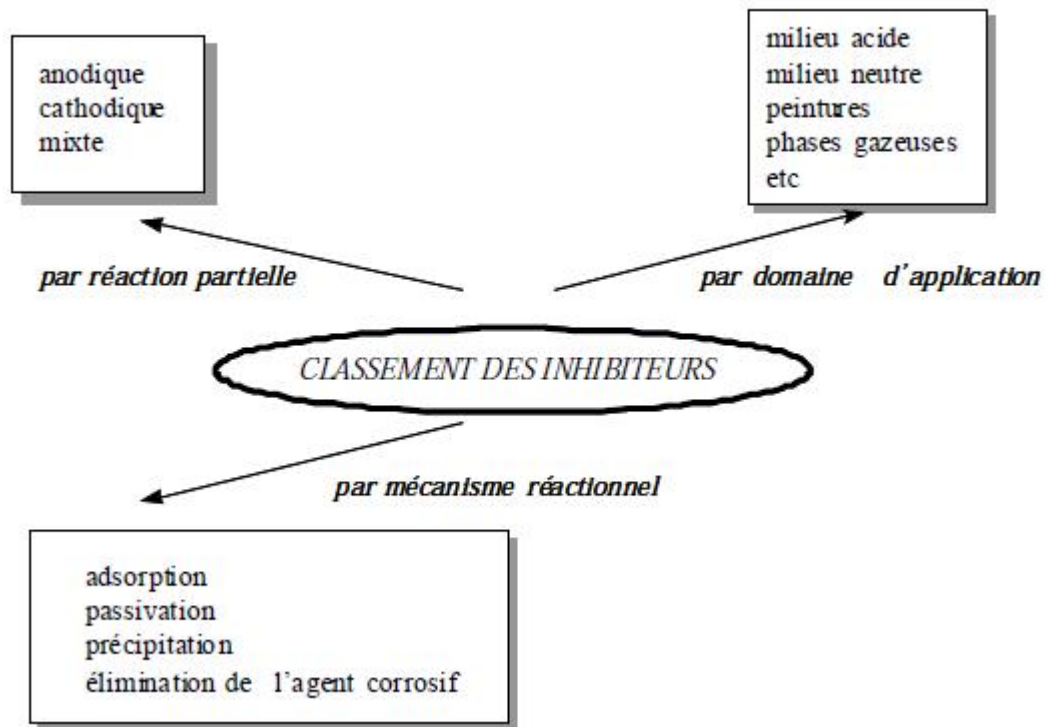


Figure 2.1. Schéma représentant le classement des inhibiteurs de corrosion

2.5.2.a. Mécanisme d'inhibition :

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;
- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu.

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 les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

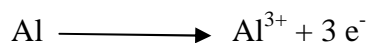
2.5.2.b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

Cet inhibiteur tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réaction

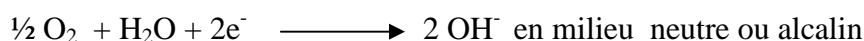
- Une réaction anodique de dissolution du métal, par exemple :



- Une réaction cathodique de réduction d'oxydant de la solution :



Ou :



Le rôle d'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse d'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il

appelé inhibiteur anodique. De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

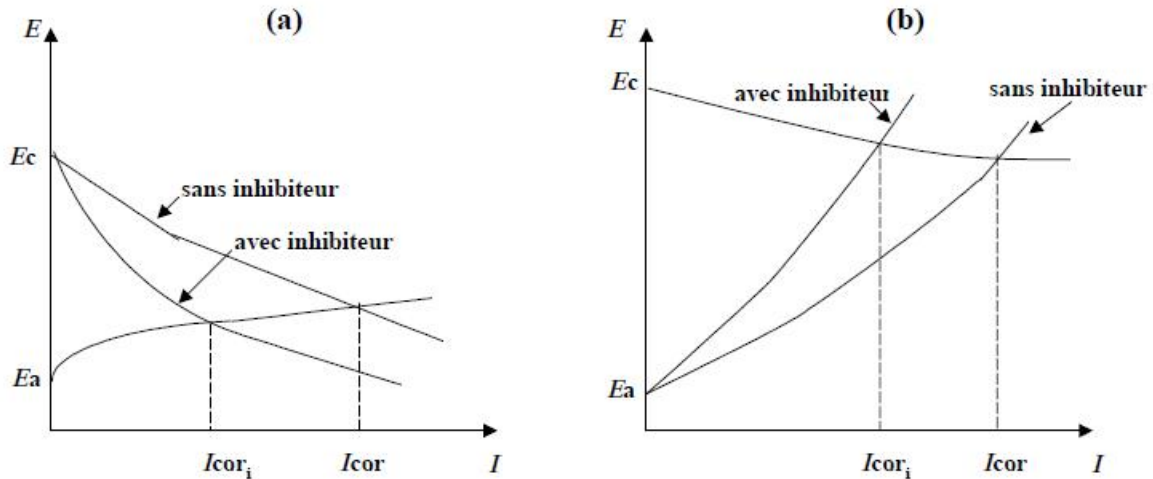


Figure 2.2. a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et
b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

2.5.2. c. Domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- Les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de matériau.
- La corrosion de milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous, servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.
- Les inhibiteurs pour phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composant électronique, machine, etc.

2.6. Mode d'action des inhibiteurs :

Les inhibiteurs organiques agissent souvent par adsorption physique ou chimique, cette dernière se traduisant souvent par une grande efficacité de l'inhibition, due à la mise en jeu d'énergies d'adsorption très fortes. Leur action peut être soit anodique (blocage des sites actifs), soit cathodique (formation d'un film isolant) ou mixte.

Il y a plusieurs origines au phénomène d'adsorption. On peut distinguer :

-La charge superficielle sur le métal (charge de double couche), qui provoque une interaction électrostatique de cations ou d'anions.

-Le groupement fonctionnel et la structure de l'inhibiteur, qui permettent soit la formation de complexe entre les ions et le métal et certains groupements (composés soufrés, azotés ou oxygénés), soit des interactions entre électrons des liaisons insaturées et zones cathodiques du métal.

-Les interactions entre espèces adsorbées, qui peuvent être à l'origine des effets synergiques observés dans le cas de certains mélanges d'inhibiteurs.

2.6.1. Types d'adsorption :

L'adsorption de la molécule inhibitrice, soit sous sa forme neutre, soit sous sa forme ionisée, à la surface du métal, est un stade essentiel du mode d'action de l'inhibiteur. Cette adsorption peut être physique (liaison électrostatique) ou chimique (liaison covalente), et elle est influencée par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [28].

2.6.1.1. La physisorption :

C'est la charge électrique de la surface comparée à la charge portée par le dipôle ou l'ion inhibiteur qui fixe la force de la liaison d'adsorption. Si la charge du métal est négative l'adsorption des cations est favorisée. Les anions des inhibiteurs sont adsorbés aisément quand la charge du métal est positive.

2.6.1.2. La chimisorption :

Il est en générale admise que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

2.6.2. Structure moléculaire des inhibiteurs :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [29-45]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent

les sites et réduisent la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie non polaire, hydrophile, qui se lie à la surface, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que - NH₂, - SH, - OH, - PO₃²⁻...

2.6.4. Isothermes d'adsorption :

La relation entre la quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface, son activité dans la solution et l'état électrique du système, à une température donnée, est donnée par l'isotherme d'adsorption. Celle-ci est obtenue à partir de la condition d'égalité des potentiels électrochimiques (état d'équilibre) de la substance en solution d'une part, et à l'état adsorbé d'autre part.

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin, etc.

Toutes ces isothermes sont de la forme générale :

$$f(x, \theta) \exp(-2a\theta) = KC \quad (1)$$

Où $f(x, \theta)$ est le facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme.

θ : le taux de recouvrement.

C : La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

x : la proportion du facteur de dimension.

K : la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

a : le paramètre d'interaction moléculaire.

Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont :

2.6.4.1. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle néglige tout d'interaction entre les espèces, et considéré une adsorption par blocage géométrique de sites, l'équation de l'isotherme est de la forme :

$$j(-1) = K C_{inh} \quad (2)$$

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes :

1. il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
2. il n'y a pas d'hétérogénéité de surface.
3. pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.

Toutefois, les interactions entre les espèces adsorbées compliquent le problème. Ainsi, les isothermes qui tiennent compte de cette situation sont les isothermes de Temkin ou de Frumkin selon le cas.

2.6.4.2. Isothermes de Temkin :

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(-j) = K + a C \quad (3)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de $\ln(-j)$ en fonction de $\ln C$.

Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.

2.6.4.3. Isotherme de Frumkin :

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

$$\ln[-j/C(-1)] = \ln K + 2a C \quad (4)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

2.7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

2.7.1. La gravimétrie :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W = P / (S.t) \quad (5)$$

W peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E_w \% = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr(inh)}}}{W_{\text{corr}}} \times 100 \quad (6)$$

où W et W_{inh} sont des vitesses moyennes de perte de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

2.7.2. Technique électrochimique :

2.7.2.1. Évaluation du potentiel en fonction de temps ($e=f(t)$) :

Cette tension exprime la différence de potentiel entre la solution et le métal. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. Il est défini par rapport à l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est émergé dans la solution.

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évaluation dans le temps fournit une indication sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évaluation du matériau vers un état stationnaire, tout dépend des conditions expérimentales.

La mesure de potentiel de corrosion indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

2.7.2.2. Courbes de polarisation :

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion..... Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

2.7.2.2.1. Principe:

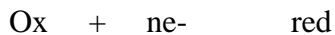
Le tracé des courbes intensité-potentiel stationnaires est très délicat, et dans la plupart des cas l'état stationnaire est assez lent à s'établir. Pour cette raison, on peut effectuer des tracés en faisant varier linéairement le potentiel à une vitesse relativement lente (mode potentiodynamique) de façon à obtenir un courant quasi-stationnaire.

Cette méthode permet une mesure rapide des vitesses quasi-instantanées de corrosion. Elle est suffisamment sensible et précise pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion et elle est relativement aisée de la mettre en œuvre dans le cadre d'un laboratoire.

Le potentiel imposé au métal est toujours fourni par un potentiodynamique, il varie linéairement avec le temps. Au début de l'expérience le métal constitue la cathode de la cellule, le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. Par convention, on admet que l'intensité du courant est négative quand le métal est cathode, positive lorsqu'il est anode.

2.7.2.3. Cinétique d'activation pure:

Soit une réaction électrochimique:



L'équation fondamentale de Butler-Volmer appliquée à ce système s'écrit:

$$I = I_{ox} - I_{red}$$

$$I = I^0 \left[\exp \frac{((1-s)nF\Delta E)}{RT} - \exp \frac{((-s)nF\Delta E)}{RT} \right] \quad (7)$$

I : intensité du courant global correspondant à la surtension E .

I_{ox} : intensité du courant d'oxydation.

I_{red} : intensité du courant de réduction.

I^0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

s : coefficient de transfert.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : faraday.

n : nombre d'électrons mis en jeu.

La différence entre le potentiel de corrosion de l'électrode étudiée et le potentiel qu'elle prend lorsqu'un courant I de polarisation lui est imposée est appelée "surtension: E ". La courbe intensité-potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique ou anodique. Si l'on prend le logarithme de l'équation, on obtient l'équation bien connue de Tafel:

$$E = b \text{ Log } I + b' \text{ Log } I^\circ$$

Qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité.

Quand E est nulle $E = E_{eq}$, on a alors: $I = I^\circ$, ainsi l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange I° . De même pour

$E = E_{corr}$, l'extrapolation conduit à la détermination du courant de corrosion I_{corr} , comme le montre la figure 2.3

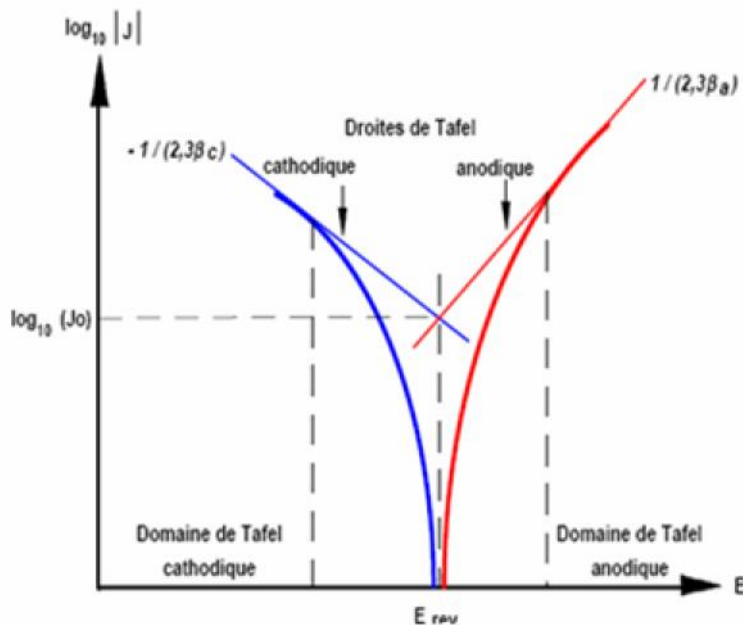


Figure 2.3 : détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Chapitre

3

Les tensioactives



LES TENSIOACTIFS

Les tensioactifs sont définis comme des molécules organiques amphiphile, d'origine naturelle, ou plus souvent synthétique, comprenant deux groupements, un groupement hydrophile polaire et un groupement hydrophobe, comme illustré sur la figure 3.1.

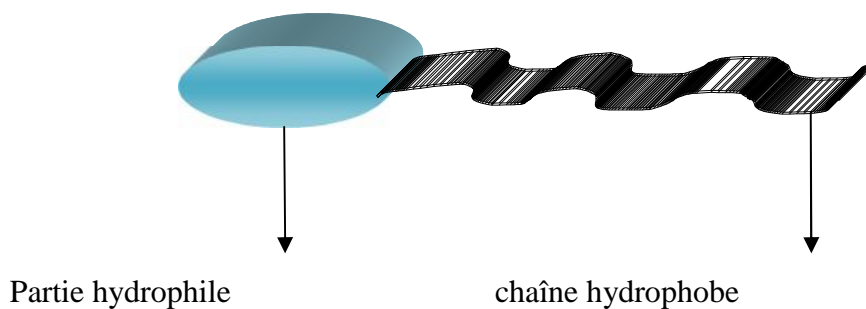


Figure 3.1 : Représentation d'une molécule de tensioactif.

Le groupement hydrophobe est en générale un ou plusieurs chaînes hydrocarbonées : aliphatique, linéaires ou ramifiées, aromatique ou encore alkyl aromatique. Ce groupe hydrocarboné, peut contenir éventuellement des atomes d'halogène, et même des atomes d'oxygène. Le caractère hydrophobe, croit généralement avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturation. Les groupements hydrophobes sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales.

Le groupement hydrophile (aussi appelé tête polaire compatible avec l'eau) est constitué d'un ou plusieurs groupements polaire, contient des hétéro-atomes comme O, S, P ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonates, phosphate, amine, amide, etc [46], c'est la raison pour laquelle on appelle également les tensioactifs agents de surface ou surfactants de l'anglais « surface active agents ».[47]

Le comité international des dérivés tensioactifs (CID, 1972) a défini un agent de surface comme étant un composé chimique qui dissout ou dispersé dans un liquide, est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine des propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique [48], ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs : mouillant, émulsionnant, moussant, solubilisant, détergent, dispersant.

3.2. Les différentes classes des tensioactifs :

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non-ioniques. Quel que soit le groupement hydrophile de la molécule, la queue hydrophobe est constituée par une chaîne alkyle dite chaîne grasse. Si la tête polaire liée de façon covalente à la queue hydrophobe du tensioactif porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, etc.), le tensioactif est dit anionique. Les savons, les alkylbenzènes sulfonâtes, les sulfates d'alcool gras, sont anioniques. Si la tête polaire porte une charge positive, l'agent de surface est cationique. Les sels d'ammonium quaternaire constituent un exemple de cette catégorie.

Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. La formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile, les rendent solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools éthoxylés, les esters de sucre et les alcanolamides.

Les amphotères sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, c'est le cas des tensioactifs à base d'acides aminés [49].

3.2.1. Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques sont des sels d'amines grasses, de formule générale



Ils se dissocient en solution aqueuse pour former des produits tensioactifs cationique, le radical hydrocarboné R constituant le cation :



Ces agents tensioactifs ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement.

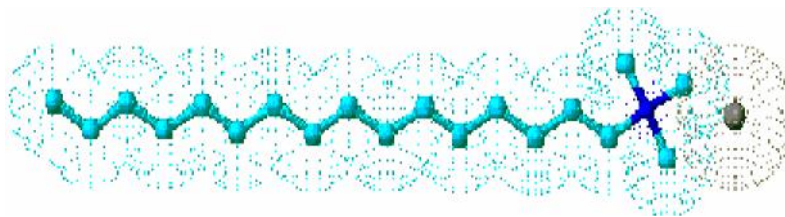


Figure 3.2 : Schéma représentant une molécule cationique.

3.2.2. Les tensioactifs amphotères :

Les tensioactifs amphotères sont des alkylaminoacides, par exemple le N-laurylamine-propionate de sodium de formule : $C_{12}H_{25}-NH-CH_2-CH_2-COONa$, soit des betaines, par exemple le N-lauryldimethylbetaine de formule :

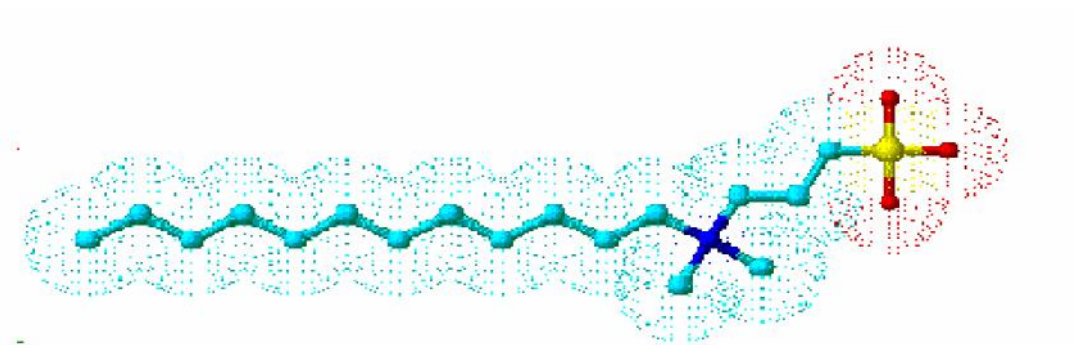
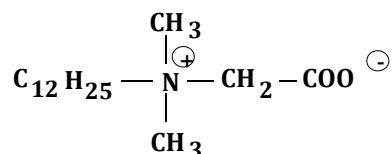


Figure 3.3: Schéma représentant une molécule amphotère.

3.2.3. Les tensioactifs non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques Sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes, comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs (alcool gras, acides gras, alkylphénols, amines grasses etc.....). A titre d'exemple, on peut citer :

- Acide stéarique éthoxylé $C_{17}H_{35}-CO-(--O-CH_2-CH_2)_n-OH$
- Amine laurique éthoxylé $C_{12}H_{25}-N \begin{cases} (CH_2-CH_2-O)_n-H \\ (CH_2-CH_2-O)_m-H \end{cases}$
- Alkylphénol éthoxylé $R-\text{C}_6\text{H}_4-(--O-CH_2-CH_2)_n-H$

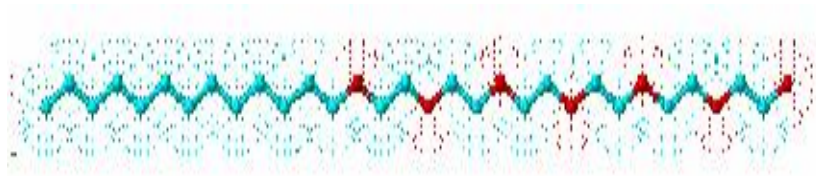


Figure 3.4: Schéma représentant une molécule non ionique.

3.2.4. Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement, les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés. Ils représentent 60 % de la production mondiale [50].

Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C_{12} à C_{15} , ramifiée ou linéaire [51]. Les principales classes de tensioactifs anioniques sont :

3.2.4.1. Les sulfates ($R-O-SO_3^-$) :

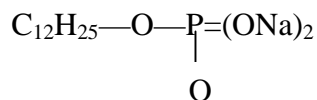
Les sulfates d'alkyle (FAS : « fatty acide sulfate ») sont considérés comme des tensioactifs d'avenir, principalement à cause de l'origine oléochimique de la partie hydrophobe (alcools gras). Ils sont majoritairement utilisés dans la préparation des poudres. Les très bonnes propriétés détergentes de ces composés sont contrebalancées par leur sensibilité à de fortes concentrations en électrolytes et à la température. De plus l'emploi des FAS nécessite en général l'ajout d'inhibiteurs de mousse en fonction du type d'équipement employé.

3.2.4.2. Les carboxylates :

Ils sont obtenus par saponification, à l'aide d'agents alcalins, des huiles ou des graisses naturelles. Un exemple de carboxylate a pour formule : $C_nH_{2n+1}COONa$ [7].

3.2.4.3. Les phosphates :

A titre d'exemple, on peut citer le monolaurylphosphate de sodium de formule :

**3.2.4.4. Les sulfonâtes (R-SO₃⁻) :**

C'est la classe d'agents de surface la plus importante (45% de la production totale), principalement à cause du tonnage d'alkylbenzènesulfonâtes utilisés dans les applications ménagères. Leur formule chimique est :

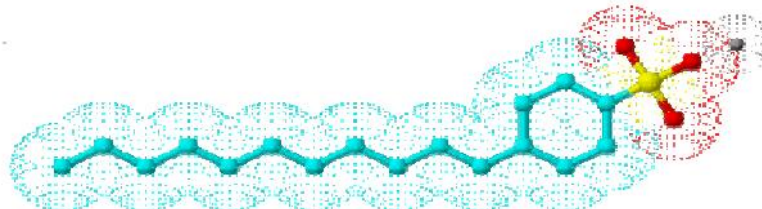


Figure 3.5 : Schéma représentant un tensioactif sulfoné.

Ils sont obtenus par sulfonation d'un alkyl benzène. Cette sulfonation sur le noyau benzénique est très facile ; elle peut se faire à l'acide sulfurique, à l'oléum ou au SO₃ gazeux. Les autres dérivés tensioactives sulfonées sont les sulfonâtes de pétrole qui résultent du traitement à l'oléum ou au SO₃ gazeux des coupes pétrolières contenant des dérivés aromatiques. Après séparation des carbures non sulfonés, le produit neutralisé est désigné sous le nom de sulfonâtes de pétrole.

Il s'agit d'un mélange complexe, dont la constitution dépend de la coupe utilisée.

C'est une base tensioactive importante pour la récupération assistée du pétrole [52].

3.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs :

Parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs la concentration micellaire critique, le pourcentage en matière active, ainsi que la tension superficielle présente un intérêt particulier à cet égard.

3.3.1. La concentration micellaire critique (CMC) :

La CMC est par définition, la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemblent sous forme de micelles [53]. Quand la concentration des surfactants est voisine de celle de la CMC, Un phénomène d'agrégation se produit et donne des micelles sphériques, ellipsoïdales, dans lesquelles les groupements hydrophiliques sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former le cœur de la micelle, qui est apolaire [54].

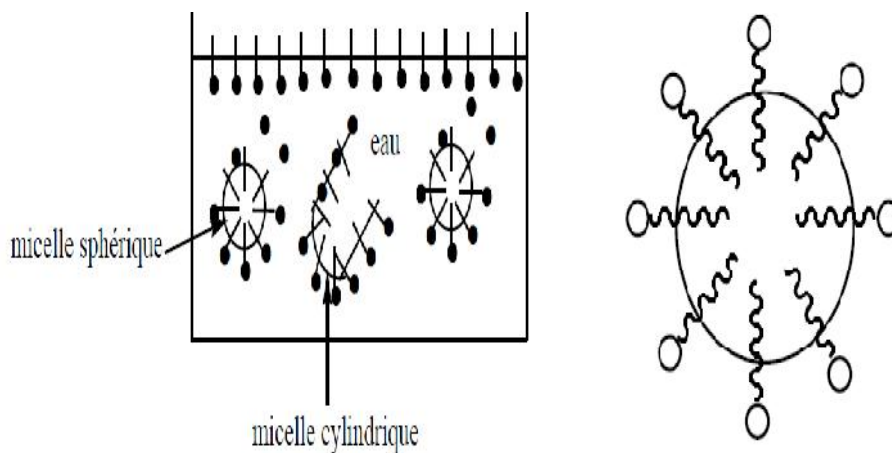


Figure 3.6 : formation de la micelle

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, on peut observer une évolution de la taille et de la forme des micelles. Au-delà de la CMC, les tensioactifs ioniques forment des micelles sphériques, très mono dispersées. L'association des micelles entre elles forment des bâtonnets [55].

3.3.2. Tension superficielle :

La tension superficielle, est définie en thermodynamique comme étant le travail réversible nécessaire, par unité d'aire, pour augmenter à la température et pression constante, l'aire de la surface du liquide considéré. Ce pendant, elle peut être exprimée en fonction de l'énergie libre comme suit: [56]

$$= \left(\frac{G}{A} \right)_{T, P} \quad (8)$$

Avec:

: Tension superficielle exprimée en dynes /cm.

G : Energie libre de Gibbs, exprimée en joule.

A : Variation de l'aire de la surface A, elle est exprimée en cm².

T, P : Température et pression du liquide.

3.4. Application des tensioactifs :

Les tensioactifs, sont reconnus pour être non toxiques, biodégradables et peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes. C'est pourquoi, ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines. Cependant, il semblerait que les tensioactifs soient principalement utilisés par l'industrie pétrochimique [57].

Le tableau 3 résume les applications des tensioactifs

Tableau 3: Utilisation potentielles des tensioactifs

Fonctions	Champs d'application
Inhibiteur de corrosion	Corrosion
Emulsion et dispersion	Cosmétiques, peintures
Solubilisant et microémulsions	Pharmaceutique, Article de toilette
Agent mouillant et pénétrant	Pharmaceutique, industrie textile, peinture
Détergent	Nettoyant ménagers produits de l'agriculture ou de haute technologie
Agent moussant	Cosmétique, article de toilette, flottation de minerais
Agent épaississant	Peinture
Agent séquestrant des métaux	Minerais
Aide à la croissance bactérienne	Traitement d'huiles usagées pour boues de STEP, fermentation
Émulsion	Traitement de déchets
Agent réducteur de viscosité	Transport par pipeline
Dispersant	Séparation des mélanges goudron/pétrole ou goudron/eau
Récupération de ressources	Récupération assistée de pétrole

Chapitre

4

Les techniques et Conditions

Expérimentales

TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés dans la première partie à la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des tensioactifs utilisés, dans notre travail en utilisant le conductimètre et le tensiomètre.

Deuxième partie est consacrée à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium 2017 dans un milieu NaCl 3%, en employant les produits commerciaux : TA(a), TA(b), TA(c).

4.1. Produits Utilisés :

Les produits utilisés dans ce travail sont résumés dans le tableau qui suit :

Tableau 4.1: produits utilisés, origine, pureté et la masse molaire.

Produit	Origine	Pureté	Masse Molaire
Octansulfonate de sodium natrium TA(a) C ₈ H ₁₇ NaO ₃ S	Fluka	99%	234.29
Décansulfonate de sodium natrium TA(b) C ₁₀ H ₂₁ NaO ₃ S	Fluka	99%	244.33
Hexadécansulfonate de sodium natrium TA(c) C ₁₆ H ₃₃ NaO ₃ S	Fluka	97%	328.49
Chlorure de sodium NaCl	Biochem chemopharma	99.9%	58.44

4.2. Détermination de la concentration micellaire critique :

Pour la détermination de la concentration micellaire critique, nous avons utilisé deux méthodes : la mesure de la tension superficielle et la conductivité à différentes concentrations.

a- Tensiométrie :

La tension superficielle de différents produits a été mesurée à l'aide d'un tensiomètre type (TD 2000-PROLABO). Cette méthode consiste à déterminer les tensions superficielles et interfaciales des liquides par mesure des forces dynamiques effectives sur un corps dont la

géométrie est parfaitement connue (méthode à arrachement de l'anneau). Avant toute mesure, le tensiomètre doit être étalonné avec une solution de tension superficielle connue. Comme étalon, l'eau distillée de tension superficielle de 72,5 dynes/cm a été utilisée.

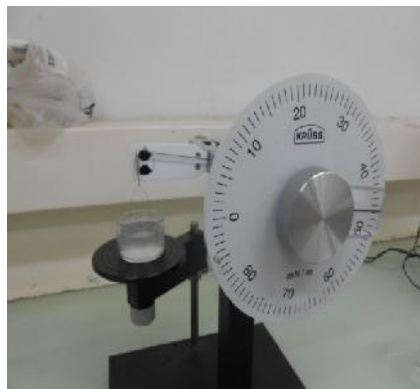


Figure 4.1 : Montage expérimental du tensiomètre.

b- Conductivité :

La conductivité a été déterminée à l'aide d'un conductimètre de type (EC 215, Conductivity Meter). Pour un tensioactif ionique, la détermination des conductivités à différentes concentrations permet de déterminer la concentration micellaire critique ; c'est la concentration à partir de laquelle la surface est saturée en tensioactif et la formation de micelles au sein de la solution débute vraiment. Cette conductivité définit la mobilité des ions en solution.

Mode opératoire :

On prépare une solution mère de tensioactif 24 heures avant la manipulation pour éviter l'effet de la mousse ; à partir de la solution mère en préparer différentes solutions diluées. Pour chaque dilution et après attendre 2 minutes pour que l'équilibre thermique s'établisse, on mesure la conductivité à ($T=20^{\circ}\text{C}$).

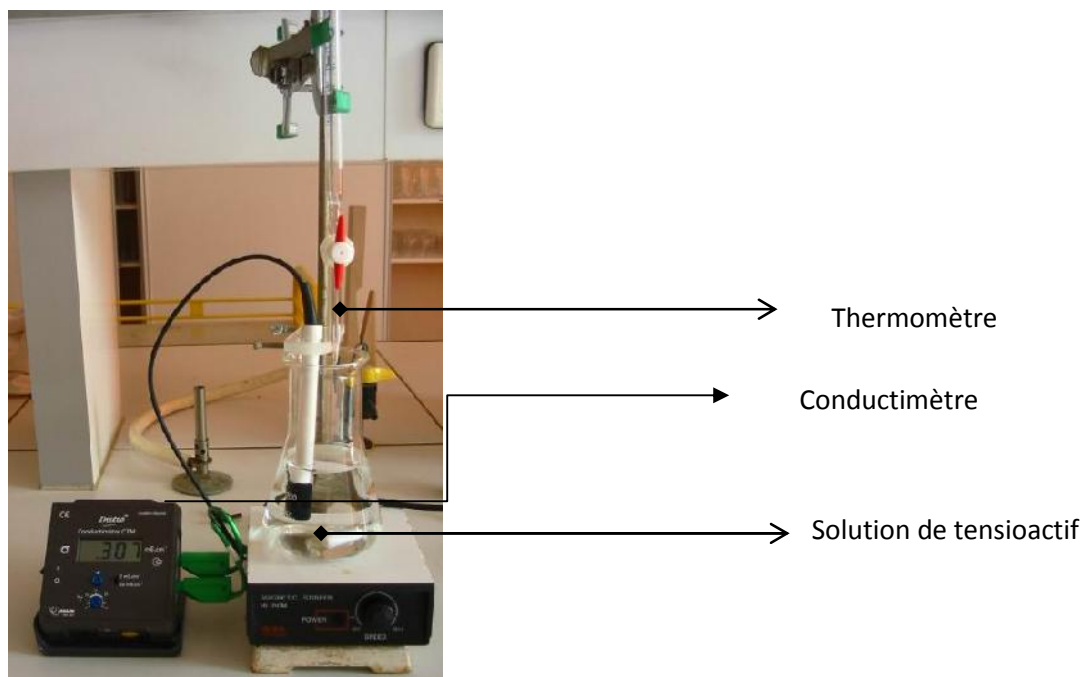


Figure 4.2 : Montage expérimental de la conductimètre.

4.3. Matériau étudié :

L'alliage d'aluminium (AU4G) utilisé dans notre travail, sous la désignation américaine (2017T4), appartient à la série 2000 (Al, 4%Cu, Mg) des alliages d'aluminium, c'est à dire que son principal élément d'addition est le cuivre, sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Composition de l'alliage 2017

<i>Elément d'addition</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>
<i>Pourcentage %</i>	0.62	0.51	0.59	0.53	0.12	0.09	0.03	3.83	93.68

Avant chaque mesure les échantillons sont mécaniquement polis sous eau au papier abrasif (grade 280, 400, 600 et 1200), rincés à l'eau distillée et séchée (figure 4.3)

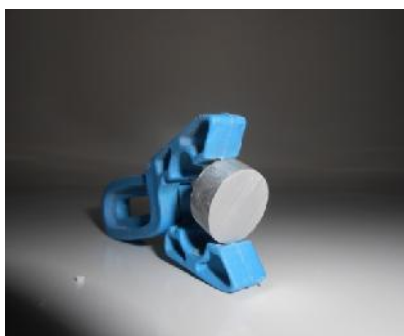


Figure 4.3 : pièce d'aluminium 2017

4.4. Les Solutions :

La solution de NaCl préparée à partir de produit commercial, *Chlorure de sodium* (99.9%) en utilisant de l'eau distillée. la gamme des concentrations utilisées pour les trois inhibiteurs est de 0,025 g/l, 0,05 g/l, 0,075 g/l, 1g/l et 2g/l.

4.5. Etude gravimétrique :

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un alliage De l'aluminium dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'aluminium sont diamètre 1,6 cm× 0.6 cm. Ces échantillons sont immergés dans NaCl 3 sans et avec addition de différente concentration de TA(a), TA(b), TA(c), à une température de 20°C à l'aire atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée et la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (6)$$

Ou W et W_{inb} presentent respectivement les valeurs des vitesses de perte de poids de l'aluminium après immersion en absence et en presence de l'inhibiteur.

Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure (4.4)



Figure 4.4: Montage expérimental de la gravimétrie

4.6. La méthode électrochimique :

Pour la caractérisation du comportement électrochimique de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion, dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques, habituellement utilisés pour l'étude des inhibiteurs :

- Evaluation du potentiel de repos en fonction du temps (E_{corr})
- Courbes de polarisation (intensité- potentiel) et la détermination des droites de Tafel

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat (PGP 201) piloté par un logiciel d'analyse (Voltera 4) (figure 4.5).

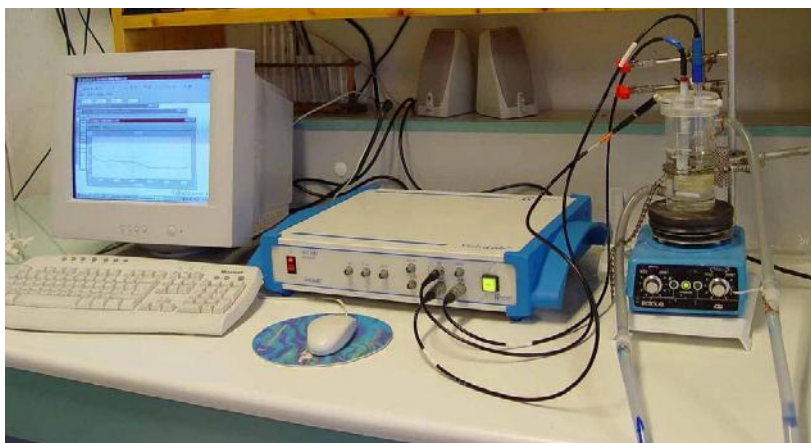
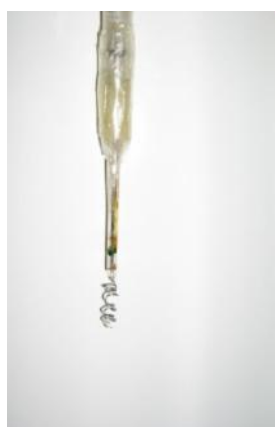


Figure 4.5 : Montage expérimental de l'électrochimie

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et a une contenance de 100 ml. Elle est munie d'une double enveloppe permettant la régularisation de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostat. L'électrode de travail est un disque en aluminium 2017 de 1 cm^2 de section, enrobée dans une résine époxy, qui permet d'éviter toute infiltration d'électrolyte. La contre électrode en platine, placée vis-à-vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ECS (+0.24 V/ENH) (figure 4.6).



(a)

(b)

(c)

Figure 4.6 : (a) : électrode de travail (b) : électrode en platine (c) : électrode de référence

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 0,5 mV. sec de -200 mV jusqu'à 200 mV vs. E_{corr} . Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 min les mesures peuvent alors être effectuées. Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) pour différentes concentrations en inhibiteurs sont déterminées, l'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$E = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr (inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (9)$$

Où I_{corr} et $I_{\text{corr (inh)}}$ sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'aluminium déterminées par exploitation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Chapitre

5

Résultats et discussions



Résultats et discussion

5.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons déterminons la concentration micellaire critique des trois tensioactifs TA(a), TA(b), TA(c).

Nous avons étudié l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu NaCl 3 en l'absence et en présence de différentes concentrations des tensioactifs

5.2. Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) :

Les concentrations micellaires critiques de tensioactif commercial TA(a), TA(b) et TA(c) déterminée par deux méthodes à savoir la mesure des tensions superficielles et la mesure des conductivités à différentes concentrations.

a. pour TA(a) :

Les résultats sont représentés dans les courbes suivantes :

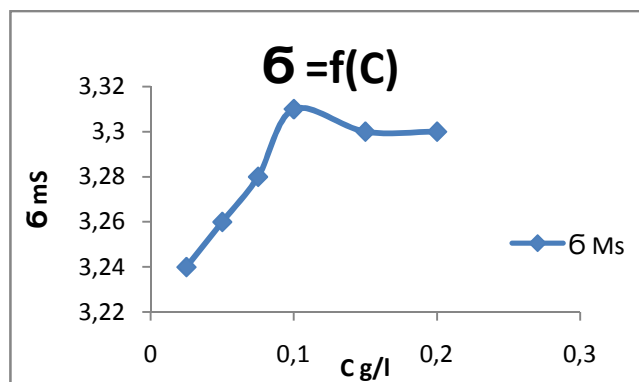


Figure 5.1 : Evolution de la conductivité en fonction de concentration de TA(a).

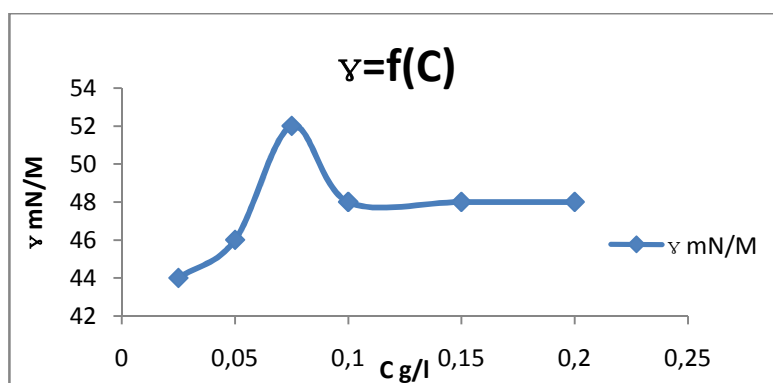


Figure 5.2 : Evolution de la tension superficielle en fonction de concentration de TA(a).

b. pour TA(b) :

Les résultats sont représentés dans les courbes :

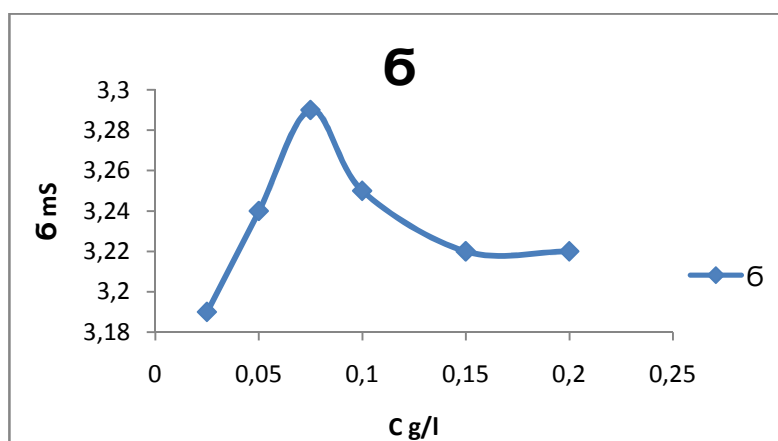


Figure 5.3 : Evolution des conductivités en fonction de concentration de TA(b).

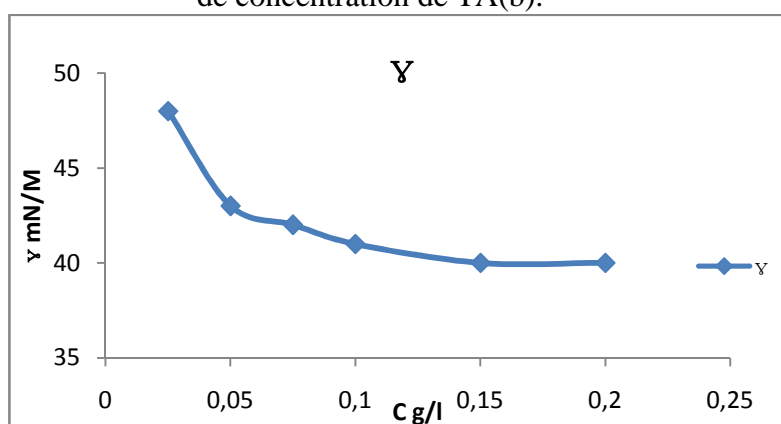


Figure 5.4 : Evolution de la tension superficielle en fonction de concentration de TA(b).

c. pour TA(c) :

Les résultats sont représentés dans les courbes suivantes :

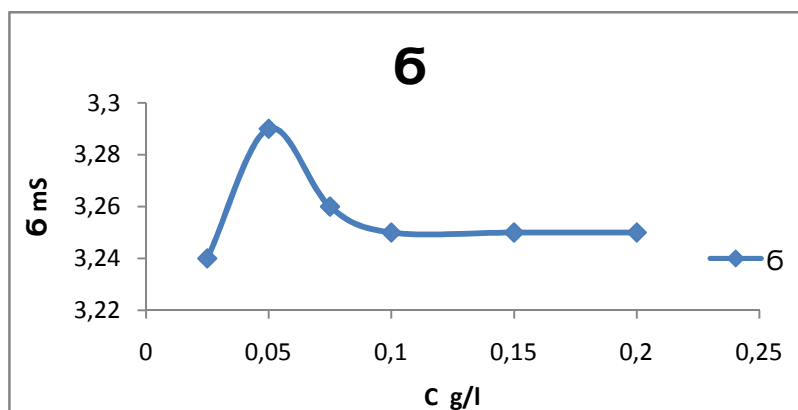


Figure 5.5 : Evolution de la conductivité en fonction de concentration de TA(c).

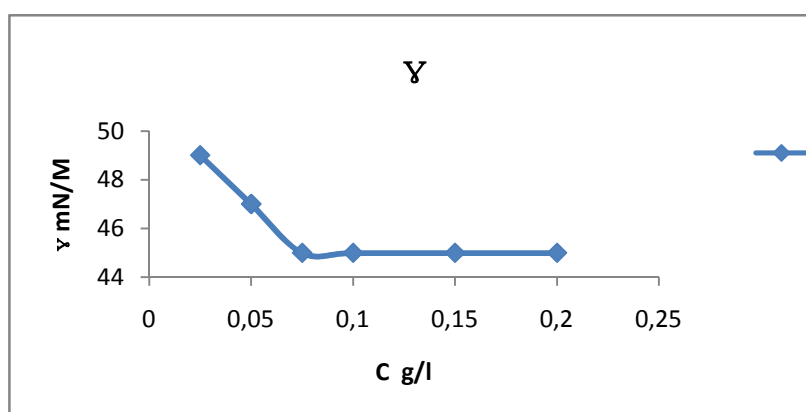


Figure 5.6 : Evolution de la tension superficielle en fonction de concentration de TA(c).

On remarque que la conductivité de la solution augmente rapidement lorsque la concentration en tensioactif augmente. Au-delà d'une concentration déterminée, on note un net ralentissement de cette conductivité. La CMC telle que définie correspond à ce net changement de la pente que l'on enregistre.

Pour la tension superficielle, la CMC correspond à la cassure de la courbe qui donne les tensions superficielles les plus faibles.

Tableau 5.1: Evaluation de la CMC de TA(a), TA(b), TA(c).

tensioactifs	TA(a)	TA(b)	TA(c)
CMC g/l	0.1	0.075	0.05
CMC mol/l	$4.268 \cdot 10^{-4}$	$3.069 \cdot 10^{-4}$	$1.522 \cdot 10^{-4}$
Tension superficielle mN/m	48	42	47

5.3. L'étude de l'effet inhibiteur de tensioactifs anionique sur la corrosion de l'aluminium

La deuxième partie de ce travail est consacré à l'étude de l'effet inhibiteur des trois tensioactifs anioniques étudiés à savoir : TA(a), TA(b), TA(c) vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium en milieu NaCl 3 .

5.3.1.Gravimétrie :

L'étude de l'action inhibitrice des tensioactifs TA(a), TA(b) et TA(c) sur la corrosion de l'aluminium 2017 en milieu NaCl 3 par gravimétrie est effectuée sur des échantillons de surface différente, immergés dans 60 mL d'une solution NaCl 3 en absence et en présence de l'inhibiteur à 20°C.

L'efficacité inhibitrice (E%) est déterminée par l'expression suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (6)$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'aluminium 2017 après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

5.3.1.a.Effet du temps d'immersion :

C'est une étude a pour but de déterminer la durée minimale et nécessaire afin de évaluer exactement la vitesse de perte de masse de l'aluminium dans NaCl 3 . Pour cela, des échantillons de l'aluminium, immergés dans 60 mL d'une solution NaCl 3 à 20°C, et enfin la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion doit être examiné.

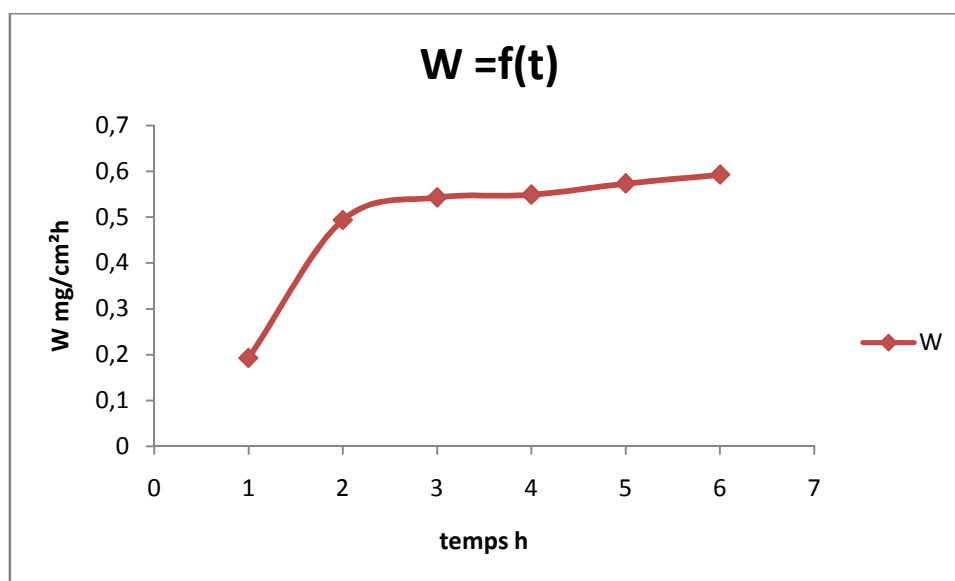


Figure 5.7. Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de l'aluminium à 20°C

La courbe de $W = f(\text{temps})$, montre clairement que la dissolution de l'aluminium est proportionnel du temps jusqu'à 2h à 3h d'immersion, à partir de ce point la vitesse est devient constante. Donc pour le reste du travail, le calcul de la vitesse de corrosion à 20°C sera réalisé à 2h d'immersion.

Tableau 5.2 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps de l'aluminium à 20°C.

t h	1	2	3	4	5	6
W mg/cm ² *h	0,19239	0,49353	0,5428	0,5488	0,5732	0,5925

5.3.1. b. Effet de la concentration à 20°C :

Les résultats de l'étude comparative portés dans le tableau 5.3 permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion.

Tableau 5.3 : vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de TA(a), TA(b) et TA(c) pour la corrosion d'aluminium dans NaCl 3 pendant 3 heures à 20°C.

C g/l	TA(a)		TA(b)		TA(c)	
	W (mg/cm ² .h)	E%	W (mg/cm ² .h)	E%	W (mg/cm ² .h)	E%
0	0,5428		0,5428		0,5428	
0,025	0,3312	38,98	0,4563	15,93	0,4563	15,93
0,05	0,2476	54,37	0,3620	33,30	0,1860	65,76
0,075	0,1914	64,73	0,2934	45,94	0,2666	50,88
0,1	0,1923	64,57	0,1810	66,65	0,1793	66,96
0,15	0,1809	66,67	0,1777	67,26	0,1811	66,63
0,2	0,1829	66,30	0,1747	67,81	0,2765	49,06

Les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice E% de l'aluminium en milieu NaCl 3, lors de l'ajout des inhibiteurs à différentes concentrations sont représentés dans les figures (5.5 et 5.6).

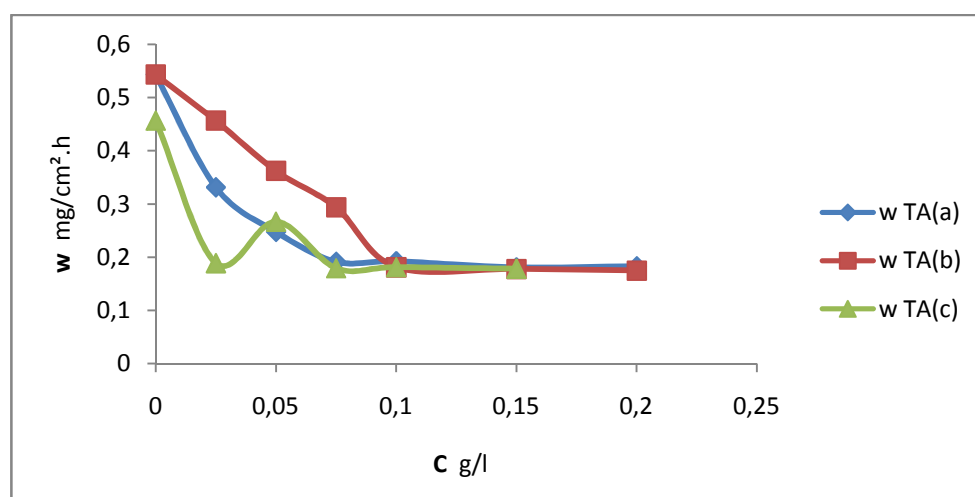


Figure 5.8 : variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteurs dans NaCl 3 à 20°C

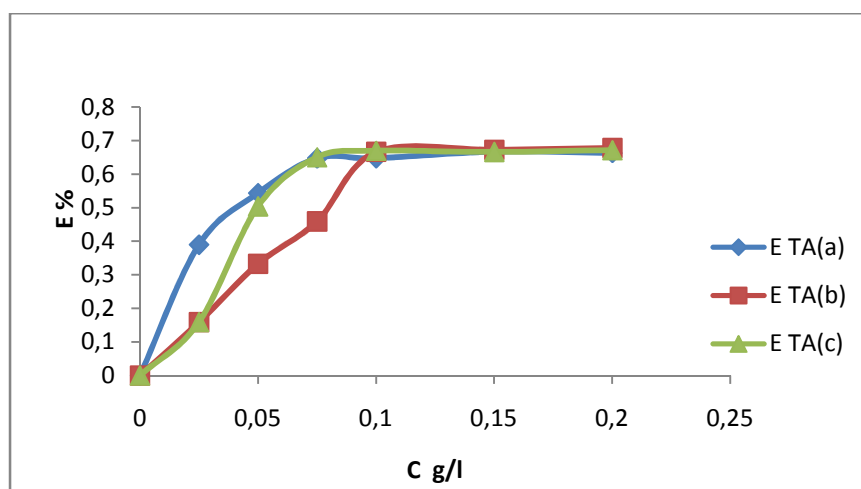


Figure 5.9 : variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteurs dans NaCl 3 à 20°C

L'examen de ces courbes nous a permis de noter que la vitesse de la corrosion de l'aluminium en milieu NaCl 3 diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Et par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale dans les trois tensioactifs au alentours de la CMC.

5.3.1. c. Effet de température :

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

Les mesures sont faites à différentes températures, allant de 30 jusqu'à 60°C et cela pour la concentration qui a donnée la meilleur efficacité, Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau5.4 : Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium Al 2017 en absence et en présence de différents tensioactifs.

T k/w	W0 mg/cm ² h	W TA(a)	W TA(b)	W TA(c)
303	0,9569	0,3902	0,3686	0,1913
313	0,9757	0,1777	0,3755	0,1809
323	0,9388	0,1913	0,1809	0,1913
333	1,0663	0,1746	0,1877	0,199

L'examen de la figure de la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température, indique que les trois tensioactifs gardent leur effet inhibiteur à température élevée.

5.3.2. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique.

L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement () pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudiée (20-60 °C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des inhibiteurs. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Framkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

On a testé les trois isothermes d'adsorption qu'on a expliquée dans la partie théorique, après calcul et dessin des graphes on a choisi l'isotherme de langumir selon la relation 2 de chapitre 2 puisque il s'satisfaisait les critères cherchés.

La relation de langmuir :

$$1 / (1 - \theta) = K C_{inh} \quad (2)$$

A prés La démonstration nous avons la relation suivent :

$$1 / \theta = 1/k * 1/c \quad (2)$$

1/K :la pente de la courbe de langmuir.

En a tracer les courbe 1 / θ en fonction de 1/C pour les trois tensioactifs dans les figures (5.10),(5.11),(5.12).

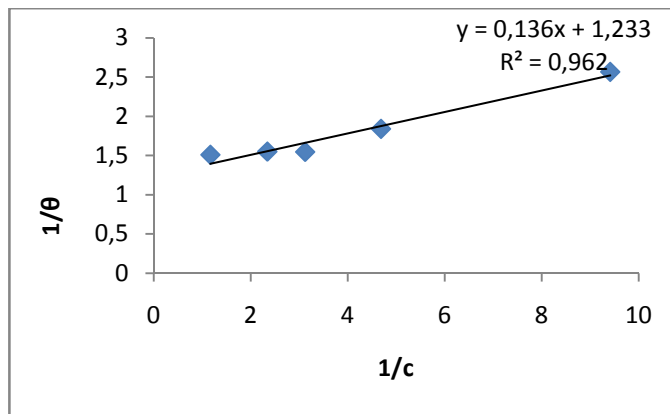


Figure 5.10 : La courbe $1/\theta$ en fonction de $1/C$ pour TA(a).

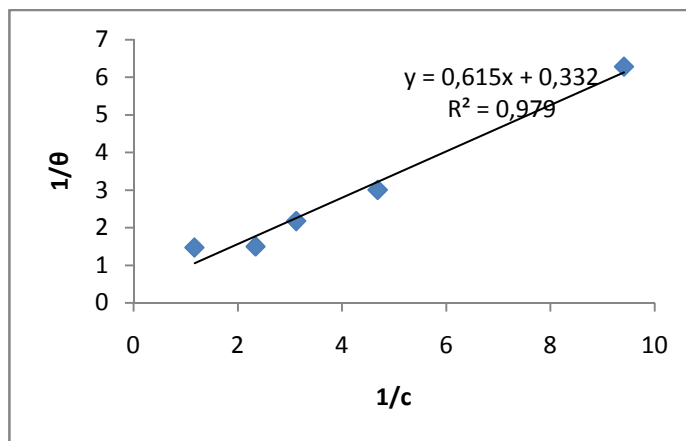


Figure 5.11: La courbe $1/\theta$ en fonction de $1/C$ pour TA(b).

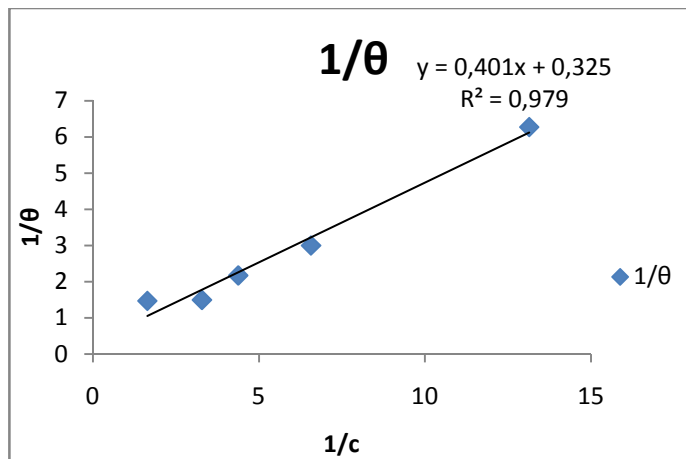


Figure 5.12 : La courbe $1/\theta$ en fonction de $1/C$ pour TA(c).

Les courbes $1/\theta$ en fonction de $1/C$ sont linéaires pour les 3 inhibiteurs, cela montre que l'adsorption de ces substances organiques sur la surface de l'aluminium en milieu NaCl_3 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

5.3.3. Paramètres thermodynamiques :

L'énergie libre standard d'adsorption (G°_{ads}) peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(55 K)$$

$1/K$: la pente de la courbe de langmuir.

La valeur 55 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}), et la variation de l'énergie libre standard d'adsorption (G°_{ads}) en fonction de la température (Figure 5.13) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (H°_{ads}) et l'entropie standard d'adsorption (S°_{ads}) par l'équation de Gibbs :

$$G^{\circ}_{\text{ads}} = H^{\circ}_{\text{ads}} - T S^{\circ}_{\text{ads}}$$

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des trois inhibiteurs TA(a), TA(b), TA(c) à différentes températures sont rassemblés dans le tableau(5.5).

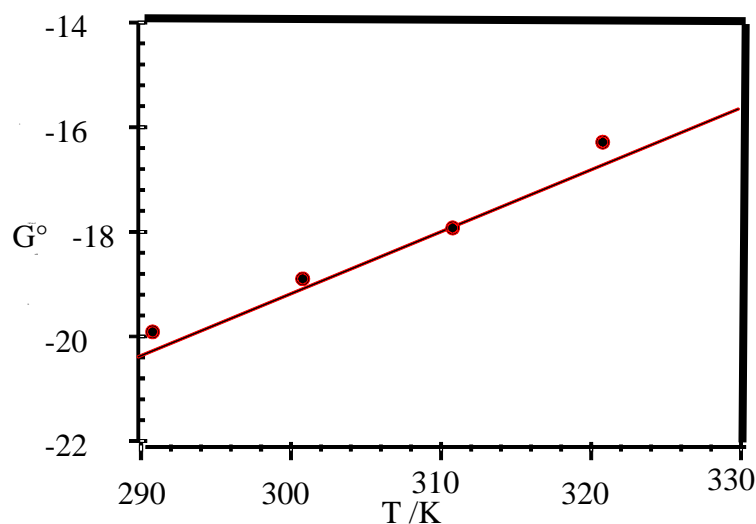


Figure 5.13 : Variation de G°_{ads} en fonction de la température pour TA(a)

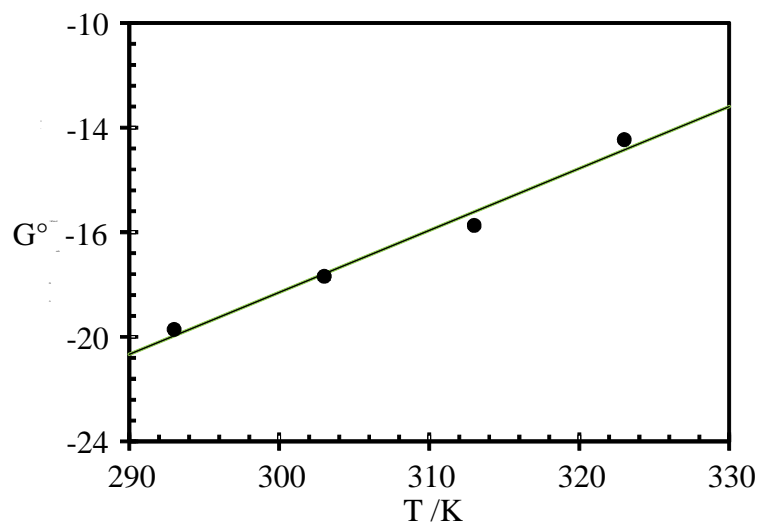


Figure 5.14 : Variation de G°_{ads} en fonction de la température pour TA(b).

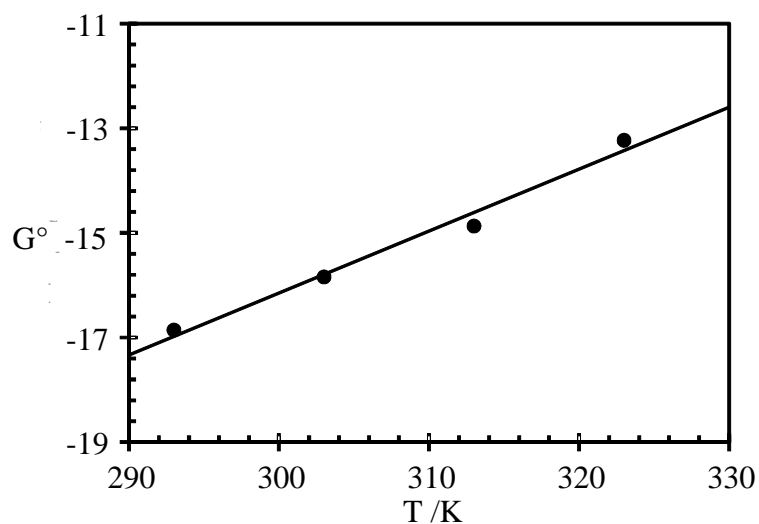


Figure 5.15. Variation de G°_{ads} en fonction de la température pour TA (c).

Tableau 5.5 : Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des l'inhibiteurs

TA(a) , TA(b) , TA(c) à différentes températures

Température (K) TA (a)	K (L/g)	G°_{ads} (kJ/mol)	H°_{ads} (kJ/mol)	S°_{ads} (J/mol.K)
293	7.352	-14.63	-20.2	-141
303	12.987	-16.565		
313	30.30	-19.318		
323	14.084	-17.877		
333	33.33	-18.316		
Température	K	G°_{ads}	H°_{ads}	S°_{ads}

(K) TA(b)	(L/g)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol.K)
293	1.626	-10.95	-21.3	-395
303	45.45	-19.723		
313	18.867	-18.085		
323	10.30	-17.036		
333	24.390	-19.952		
Température (K) TA(c)	K (L/g)	G_{ads}° (kJ/mol)	H_{ads}° (kJ/mol)	S_{ads}° (J/mol.K)
293	2.463	-11.966	-116.7	-462
303	25.64	-18.280		
313	18.18	-17.988		
323	17.24	-18.534		

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un processus endothermique d'adsorption ($H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué à la chimisorption. Dans notre cas la valeur déterminée par extrapolation de H_{ads}° est positives, indiquant que les trois inhibiteurs sont chimisorbés sur la surface métallique. La valeur de S_{ads}° est également négative traduisant une diminution du désordre à l'interface métal-solution.

5.3.4. La méthode électrochimique :

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète.

La Figure (5.16) et (5.17)), (5.18) représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'aluminium en milieu NaCl 3 sans et avec addition de l'inhibiteurs a une concentration qui donne une bonne l'efficacité inhibitrice de chaque tensioactifs pendent une heure.

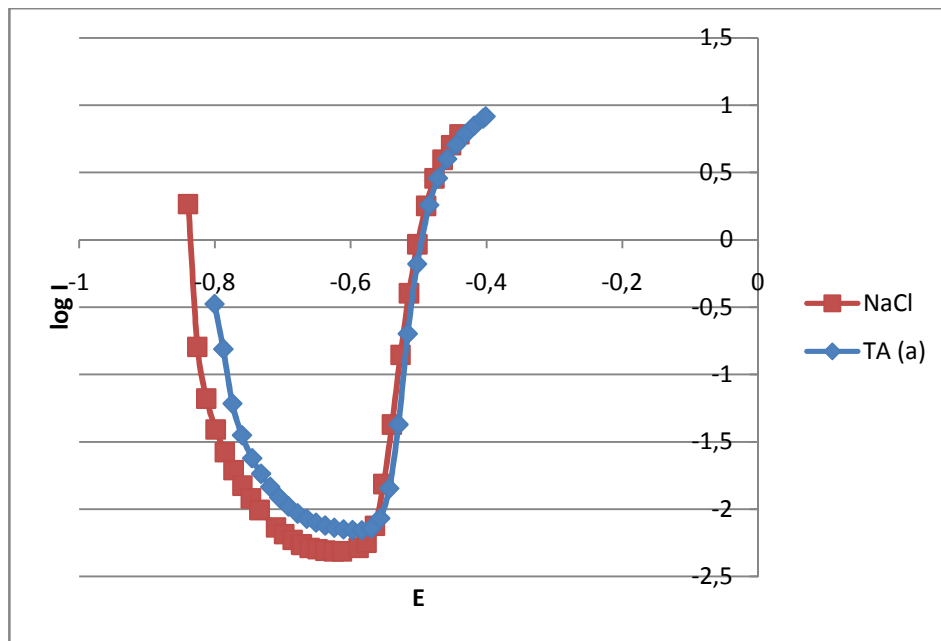
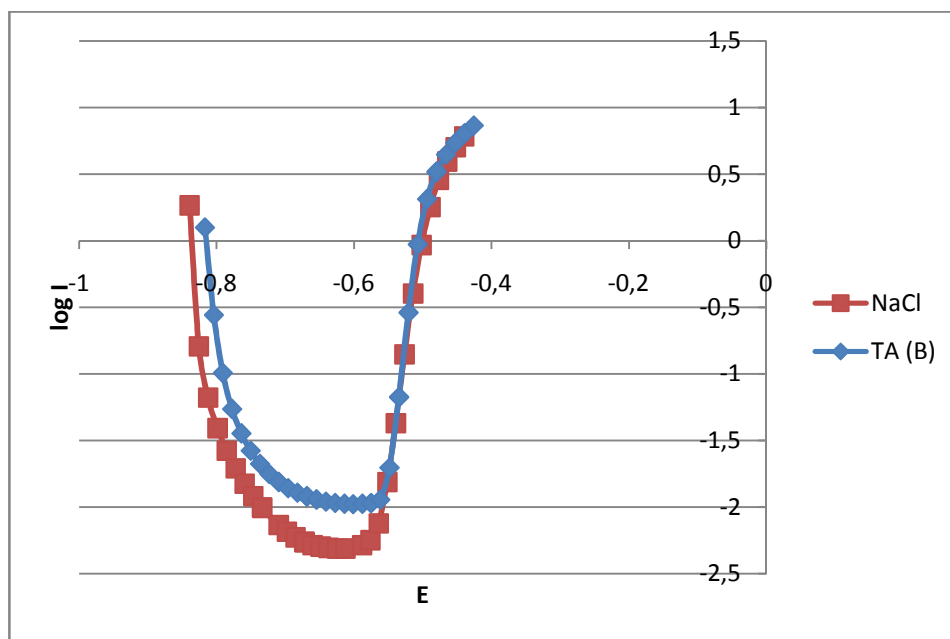


Figure 5.16: courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans NaCl 3 .



Figuer 5.17: courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans NaCl 3 .

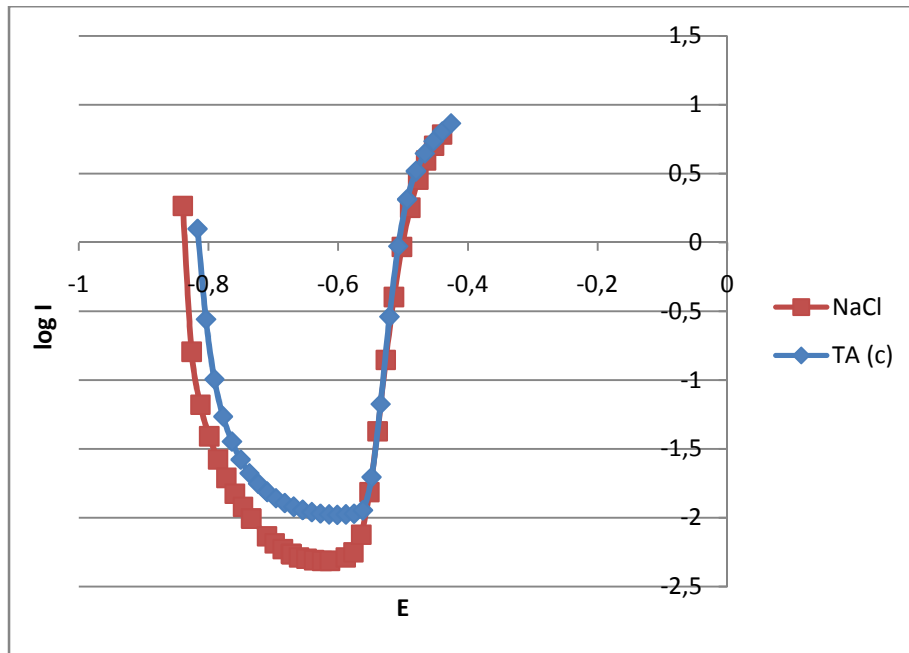


Figure 5.18: courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans NaCl 3 .

Lorsque en comparer la courbe de polarisation à blanc et avec l'inhibiteur, on remarque une réduction de courant cathodique ce qui confirme que les trois tensioactifs étudiés sont des inhibiteurs cathodiques.

Ils ont un effet inhibiteur important vis-à-vis la corrosion de l'aluminium.

Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape décrit la détermination de la caractérisation physico-chimique tensioactive anionique à partir de trois produits commerciaux. Par détermination de la concentration micellaire critique CMC et tension superficielle, cette étape réalisée par l'utilisation d'un conductimètre et les résultats seront confirmés par une deuxième méthode c'est l'arrachement d'un anneau (le tensiomètre).

Les résultats trouvés montrent que les tensioactifs à différents points de la CMC c'est-à-dire la partie hydrophobe jouent un rôle important dans la dissolution des tensioactifs en peu de temps :

$$\text{CMC TA(a)} > \text{CMC TA(b)} > \text{CMC TA(c)}$$

La deuxième étape consiste à déterminer l'efficacité de ces tensioactifs sur la tenue à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 en milieu NaCl 3%, nous avons suivi l'effet :

- De la concentration
- De la température.
- Des paramètres thermodynamiques.
- Les isothermes d'adsorption.
- Les courbes de polarisations.

Les critères de ce travail étant :

- ❖ L'aluminium 2017 subit de corrosion dans une solution de NaCl 3%.
- ❖ Les produits commerciaux : TA(a), TA(b) et TA(c), possèdent un pouvoir inhibiteur intéressant contre la corrosion de l'aluminium en milieu NaCl 3% à 20°C.
- ❖ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- ❖ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la température.
- ❖ L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'aluminium en milieu neutre suit l'isotherme de Langmuir.

CONCLUSION GENERALE

- ❖ Les données thermodynamiques du processus d'adsorption (les valeurs positives de l'enthalpie H et l'augmentation de l'entropie S) montrent la chimisorption des inhibiteurs sur la surface de l'aluminium.

Perspectives

- ❖ Faire une étude approfondie de l'inhibition de ces tensioactifs contre la corrosion de l'aluminium (effet de la concentration en inhibiteur, effet de la température, effet du temps d'immersion) en utilisant la polarisation potentiostatique et impédance électrochimique,

Référence Bibliographie :

- [1] Oguzie, E.E., 2006. Pigments and Resin Technology., 35: 334.
- [2] Yurt, A., G. Bereket, ARivrak, A. Balaban, B. Erk, 2005. J. Appl. Electrochem. 35: 1025.
- [3] Y-W. Kim, K. Chung, S-H. Yoo, S-Y. Baik, J-S. Kim, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, Corrosion Science (2012)
- [4] M.A. Quraishi, D. Jamal, Inhibition of mild steel corrosion in the presence of fatty acid triazoles, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 425.
- [5] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Corros. Sci. 48 (2006) 2470.
- [6] K.C. Emregul, M. Hayvali, Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl, Corros. Sci. 48 (2006) 797.
- [7] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion of mild steel in 1 M HCl medium, Corros. Sci. 40 (1998) 391.
- [8] L. Wang, Evaluation of 2-mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid, Corros. Sci. 43 (2001) 2281.
- [9] M.E. Azhar, M. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2, 5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media, Corros. Sci. 43 (2001) 2229.
- [10] P.R. Roberge, Corrosion inhibitors, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [11]-Thermodynamique Matériaux.
- [12]-O. Stern. Z.(1924) Electrochem 30,508.
- [13]-O. Kubaschewski et B.E. Hopkins (1953), (Oxydation of metals and alloys) 1, Aul Verlag Butterworths.
- [14]-A. Hach. (La corrosion des métaux).
- [15]-B. Sutter. (La corrosion, différentes formes, prévention) Les conférences du C.E.T.I.M.
- [16]-Jean Louis Crolet et Gerard Beranger, (corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages).
- [17]-M.G. Fontana, N.D. Green, (1967), (Corrosion Engineering), McGraw Hill, CO, N.Y.

[18]-Jylvain, Audidio, Hanri, Mazille. Jean Pierre Millet et Gerard, Robert.

(La corrosion dans l'industrie chimique) U.I.C.- I.N.S.A.- LYON.

[19]-M^{me} Chantal Compere et M. Lionel, Lemoine (Cas de corrosion marine, d'alliage métallique I. Fermer, laboratoire matériaux marins, les conférences du C.E.T.I.M.

[20] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[21] Singh, G. and O.O. Adeyemi. 1987. Galvanostatic Polarization and Resistance Studies of Acid Corrosion of Commercial Copper in the Presence of Some Heterocyclic Compounds // *J. Surf Sc. Tech.* 121-124.

[22] Adeyemi, O.O. 2006. Inhibitive Effect of Anisidines on electrochemical Dissolution of Mild Steel // *J. Chem. Soc. Nigeria.* 31(1&2):88-93.

[23] Umoren, S.A., O. Ogbobe, E.E. Ebenso and U.J. Ekpe, 2006. Pigment & Resin Technol., 35: 284.

[24] Umoren, S.A., E.E. Ebenso, P.C. Okafor, U.J. Ekpe and O. Ogbobe, 2006 *J. of Appl. Polymer Sci.*, 103: 2810.

[25] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2009, 4, 1277.

[26] H.E. Waldrip, *Corrosion*, 4, 12 (1948) 611.

[27] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms (www.nace.org).

[28] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.

[29] E.W. Flick, *Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide* (2nd Edition), Noyes NP (1993).

[30] Loyd W. Jones, *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*, Oil & Gas Consultants International, Tulsa, Oklahoma (1988).

[31] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Procedures of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, Italy, (1985) 23.

[32] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, New York (1981).

[33] C.C. Nathan (Ed), *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston (1973).

[34] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 6 (1982) 1186.

[35] G.H. Nancollas, *Corrosion*, 39, 3 (1983) 77.

[36] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*. Dans : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle*, (Traité MIM - Série alliages métalliques), Hermès Science Publications, Lavoisier (2002) 245-266.

[37] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.

- [38] F. Moran, *Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux*, Techniques de l'ingénieur, COR1000.
- [39] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 375.
- [40] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 32 (1985) 290.
- [41] F.H. Karman, E. Kalman, I. Cserny et al, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 69.
- [42] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 1523.
- [43] N. Hackerman, E.M. McCafferty, *Procedures of the 5th International congress on metal corrosion*, Tokyo (1972) 542.
- [44] C. Fiaud, S. Bensarsa, et al, *Brit. Corr. J.*, 22 (1987) 109. - 19 -
- [45] E. Bayol, K. Kayakırılmaz, M. Erbil, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007) 74.
- [46] F. Tadros (ed.): *The Surfactants*, Academic Press, London, 1984.
- [47] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman: *Surfactants and Polymers in Solution*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [48] McCutcheon: *Detergents and Emulsifiers*, Allied Publishing Co, New Jersey, published annually.
- [49] N. M. Os van, J. R. Haak, L. A. M. Rupert: *Physico-chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [50] M. R. Porter, *Handbook of Surfactants*, Blackie, London, 1994.
- [51] W. M. Linfield, W. M. Linfield (ed.): *Anionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [52] E. H. Lucassen-Reynders: *Anionic Surfactants – Physical Chemistry of Surfactant Action*, Marcel Dekker, New York, 1981. 16 1 Introduction
- [53] E. Jungerman: *Cationic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- [54] N. Rubingh, P. M. Holland (ed.): *Cationic Surfactants – Physical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1991.
- [55] B. R. Buestein, C. L. Hiliton: *Amphoteric Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1982
- [56] M. J. Schick (ed.): *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1966.
- [57] M. J. Schick (ed.): *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [58] O. Radovici, proceedings of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, (1965) 178.