

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

PROJET DE MASTER

OPTION : TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

**ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE TENSIOACTIFS
ANIONIQUES CONTRE LA CORROSION DE L'ALLIAGE
D'ALUMINIUM EN MILIEU ACIDE**

Dirigé par :

M^{me}. R. MAHDAOUI

Présenté par :

DJELTI AMEL

Soutenu devant le jury composé de :

M^r A. KHELIFA

Professeur

Président

USDB

M^{me} N. ALLEL

Chargé de cours

Examinatrice

USDB

M^{me} H. HAMITOCHE

Chargé de cours

Examinatrice

USDB

OCTOBRE 2011

Dédicaces

Tout d'abord, louange à « Allah » qui m'a guidée sur le droit chemin tout au long du travail et m'a inspirée les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait pas abouti.

Je dédie les fruits de ce modeste travail qui n'est qu'un geste de gratitude envers ceux que j'aime, à :

- ♥ Ma très chère maman qui a été toujours à mes côtés.
- ♥ Mon papa chéri pour ses énormes sacrifices.
- ♥ Mes chères petites sœurs : **Lylia, Fatima, Malia et Chiraz**
- ♥ Mon cher petit frère : **Yasser**
- ♥ Ma chère tante
- ♥ Mes enseignants qui ont été d'un grand apport durant mon cursus universitaire
- ♥ Mes chères amies.

Et en fin pour être sûre de n'oublier personne que tous ceux, qui ont contribué, par leur conseils leurs encouragements leur aide ou leur amitié, à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Amel  

Remerciements

Avant tout, nous remercions le BON DIEU le tout puissant qui nous a donné le courage pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire d'électrochimie, au département de Chimie industrielle, Faculté des sciences de l'ingénieur, Université Saad Dahlab de Blida, sous la direction de Mme R. MEHDAOUI, Chargée de cours à L'USDB. Je la remercie pour son suivi quotidien qui m'a permis de mener à bien ce travail. Dès le début, elle a fait preuve d'une grande confiance en moi et n'a jamais cessé de le manifester. C'est pourquoi je me suis toujours fait un devoir de lui rendre cette confiance.

Je suis très honorée que M^r A. KHELIFA, professeur l'USDB a accepté la présidence du jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame N. ALLEL et Madame H. HAMITOCHE pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mon gratitude et mes sincères remerciements sont adressés aux membres du Laboratoire de l'électrochimie, pour leur soutien durant notre stage.

Et enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères, à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire

Résumé

L'objectif principal de cette étude est de tester l'effet inhibiteur de tensioactifs anioniques synthétisés à partir de coupes pétrolières algériennes tel que (GOS, KES et SLS) contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide HCl 1M. L'étude de la corrosion a été réalisée par la mesure de perte de masse (gravimétrie) et la méthode électrochimique (droites de Tafel). L'effet de la concentration en inhibiteur, du temps d'immersion et de la température sur la vitesse de la corrosion ont été déterminés ainsi que le mécanisme d'action et les paramètres thermodynamiques d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que les produits utilisés possèdent un pouvoir inhibiteur remarquable contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide et les valeurs des efficacités inhibitrices atteignent jusqu'à 97% .

Abstract

The objectif of our work is testing if our surface active anionique synthesized from the Algerian oil cuts are inhibitor of Aluminum corrosion in acide environnement of HCl and determination of the optimale concentration of this substances which decrease the corrosion and studying the effect of the concentration and the temperature on corrosion swiftness. The effects of the concentration in inhibitor, the temperature and the time of dumping on the speed of corrosion were examined as well as the mechanism of action. The obtained results show that of the highly-rated of the electrochemical corrosion, our produces significantly the speed of corrosion of the aluminium used for the tests.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة مدى قدرة المواد ذات النشاط السطحي المحضرة من القطفات البترولية الجزائرية من إزالة تآكل معدن الألومنيوم في وسط حمضي لحمض كلور الماء 1

دراسة التآكل درست باستعمال طريقة الوزن و الطريقة الكهروكيميائية , تأثير التركيز للمواد مدة الادمج و درجة الحرارة بالاضافة الى طريقة عمل المركب

النتائج المحصل عليها تبين ان المواد المستعملة ذات فعالية و تصل الى 97 بالمئة

Résumé

L'étude entreprise dans ce travail est de tester l'effet inhibiteur de tensioactifs anioniques synthétisés à partir de coupes pétrolières algériennes. vis-à-vis la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 dans un milieu acide de HCl 1M. L'étude de la corrosion a été réalisée par l'étude de perte de masse (gravimétrie) et l'étude de courbes potentiodynamiques (courbes de Tafel) et évaluer la stabilité et l'efficacité inhibitrice de ces produits à différentes températures.

Abstract

The objectif of our work is testing if our surface active anionique synthesized from the Algerian oil cuts are inhibitor of Aluminum corrosion in acide environnement of HCl and determination of the optimale concentration of this substances which decrease the corrosion and studying the effect of the concentration and the temperature on corrosion swiftness.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة مدى قدرة المواد ذات النشاط السطحي المحضرة من القطفات البترولية الجزائرية من إزالة تآكل معدن الألومنيوم في وسط حمضي لحمض كلور الماء 1 نضامي في درجات حرارة مختلفة مع معرفة التركيز المثالي لكل مزيج و هذا باستعمال طريقة كلاسيكية و أخرى كهر و كيميائية

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	3
<i>Chapitre I : Corrosion</i>	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Types de corrosion.....	3
I.3. Formes de corrosion.....	4
I.3.1. Corrosion uniforme.....	4
I.3.2. Corrosion galvanique.....	4
I.3.3. Corrosion caverneuse.....	4
I.3.4. Corrosion par piqure.....	5
I.3.5. Corrosion inter granulaire.....	5
I.3.6. Corrosion sélective.....	6
I.3.7. Corrosion érosion.....	6
I.3.8. Corrosion avec frottement.....	6
I.3.9. Corrosion sous contrainte mécanique.....	6
I.3.10. Corrosion fatigue.....	7
I.3.11. Corrosion fissurante.....	7
I.3.12. Corrosion filiforme.....	8
I.4. Aspects électrochimiques de la corrosion.....	8
I.4.1. Nature électrochimique de la corrosion.....	8
I.4.2. Réaction électrochimiques de la corrosion.....	9
I.5. facteurs influençant sur de la corrosion.....	9
I.5.1. Influence de la concentration du réactif.....	10
I.5.2. Influence du PH ; diagramme de pourbaix.....	10
I.5.3. Influence de la température.....	11
I.5.4. Influence de l'état de surface.....	11
I.5.5. Influence de la teneur en oxygène dissous.....	12
I.5.6. Influence de la nature du matériau métallique et sa composition.....	12

Chapitre II : méthode de protection et techniques d'évaluations

II.1. Introduction	14
II.2. La protection cathodique.....	14
II.3. La protection anodique.....	14
II.4. Application des revêtements.....	14
II.5. Les inhibiteurs de la corrosion.....	14
II.5.1. Propriété essentiel d'un inhibiteur de corrosion.....	15
II.5.2. Les classes d'inhibiteurs.....	15
II.5.2.a. Par réaction partielle.....	16
II.5.2.b. Par domaine d'application.....	17
II.5.2.c. Par mécanisme réactionnel.....	17
II.5.2.d. Par formulation des produits.....	17
II.6. Mode d'activation des inhibiteurs.....	18
II.6.1. Types d'adsorption.....	18
II.6.1.1. La physisorption.....	19
II.6.1.2. La chimisorption.....	19
II.6.2. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	19
II.6.3. Influence de la densité électronique.....	20
II.6.4. Isotherme d'adsorption.....	20
II.6.4.1. Isotherme de Langumir.....	20
II.6.4.2. Isotherme de Temkin.....	21
II.6.4.3. Isotherme de Frunkin.....	21
II.7. Les inhibiteurs sous forme de tensioactifs.....	22
II.7.2. Les différentes classes des tensioactifs.....	22
II.8. Les techniques d'évaluation de la corrosion.....	22
II.8.1. La gravimétrie.....	23
II.8.2. Techniques électrochimiques.....	23
II.8.2.1. Evaluation du potentiel en fonction de temps.....	23
II.8.2.2. Courbes de polarisation.....	24
II.8.2.3. Cinétique d'activation pure.....	25
II.8.2.4. Cinétique de diffusion pure.....	26
II.8.2.5. Cinétique mixte.....	27

Chapitre III : Aluminium et ses alliages	
III.1. Généralités sur l'aluminium.....	28
III.2. Alliage d'aluminium.....	28
III.2.1. Présentation.....	28
III.2.2. Appréciation des milieux corrosifs.....	29
III.2.3. Sensibilité des alliages d'aluminium à la corrosion par pique.....	29
III.3. Propriétés aux basses températures.....	30
III.4. Série 2000.....	30
Chapitre IV : Techniques et conditions expérimentales	
IV.1. Techniques et conditions expérimentales.....	32
IV.1.1. Matériau étudié.....	32
IV.1.2. Solutions.....	33
IV.1.3. Etude gravimétrique.....	33
IV.1.4. La méthode électrochimique.....	34
Chapitre V : Résultats et discussions	
V.1. gravimétrie.....	36
V.1.1. Effet de la concentration.....	36
V.1.2. Effet du temps d'immersion.....	39
V.1.3. Effet de la température.....	40
V.2. La méthode électrochimique.....	42
V.3. Paramètres thermodynamiques.....	44
V.4. Isotherme d'adsorption.....	47
Conclusion générale	49

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'efficacité inhibitrice de tensioactifs anioniques synthétisés à partir de coupe pétrolières algériennes (GOS, KES et SLS) sur la tenue à la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu acide par des méthodes gravimétriques et électrochimiques.

À la lumière des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les produits synthétisés : GOS, KES et SLS, possèdent un pouvoir inhibiteur intéressant contre la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu HCl 1M à 25°C, ils atteignent les valeurs de l'ordre : 97,5 ; 96,9 ; 92,4% respectivement.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.
- L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'alliage d'aluminium en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir.
- L'augmentation des valeurs des énergies d'activation en présence des inhibiteurs, permettent de conclure que nos inhibiteurs s'adsorbent physiquement sur la surface de l'alliage d'aluminium.
- Les données thermodynamiques du processus d'adsorption (les valeurs négatives de l'enthalpie ΔH et l'augmentation de l'entropie ΔS) montrent la physisorption des inhibiteurs sur la surface de l'aluminium.

Perspectives

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

Liste des symboles et abréviations

ΔH° : l'enthalpie d'activation

ΔS° : l'entropie d'activation

θ : le taux de recouvrement

ba : pente anodique

bc : pente cathodique

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte

E_a : énergie d'activation du processus de dissolution du métal en ($J \cdot mol^{-1}$)

E_{corr} : potentiel de corrosion

$E\%$: efficacité de l'inhibiteur en pourcentage

GOS : gas-oil sulfoné

h : constante de plank

I_c : courant capacitif

I_{cor} : courant de corrosion

K : la constante d'équilibre de processus d'adsorption

KES : kérosène sulfoné

N : le nombre d'Avogadro

R : la constante des gaz parfait

R_e : résistance ohmique

R_p : résistance de polarisation

SLS : solvant lourd sulfoné

t : temps (seconde)

T : température absolue (K°)

V_{cor} : vitesse de corrosion

W : la vitesse de corrosion a blanc

W_{inh} : la vitesse de corrosion par inhibiteur

Liste des figures

Figure I.1 : Corrosion uniforme.....	4
Figure I.2 : corrosion galvanique.....	4
Figure I.3 : Corrosion caverneuse.....	5
Figure I.4 : Corrosion par pique.....	5
Figure I.5 : Corrosion intergranulaire.....	5
Figure I.6 : Corrosion sélective.....	6
Figure I.7 : Corrosion avec frottement.....	6
Figure I.8 : Corrosion sous contrainte mécanique.....	7
Figure I.9 : Corrosion fatigue.....	7
Figure I.10 : Corrosion fissurante.....	7
Figure I.11 : Corrosion filiforme.....	8
Figure I.12 : réaction électrochimique à l'interface métal/solution.....	9
Figure I.13 : diagramme potentiel-PH de l'aluminium.....	11
Figure II.1 : schéma représentant le classement des inhibiteurs de corrosion.....	16
Figure II.2 : représentation d'une molécule de tensioactif.....	21
Figure II.3 : détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel.....	26
Figure II.4 : courbe $I = f(E)$ caractéristique d'une cinétique de diffusion pure....	26
Figure II.5 : courbe $I = f(E)$ caractéristique d'une cinétique mixte.....	27
Figure IV.1 : pièce d'aluminium 2017	32
Figure VI.2 : gravimétrie.....	34
Figure VI.3 : Montage électrochimique.....	34
Figure VI.4 : électrodes utilisées.....	35
Figure V.1 : variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 25°C.....	38
Figure V.2 variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 25°C	38

Figure V.3 : variation de perte de masse de KES de 2g/l en fonction du temps d'immersion à 25°C.....	40
Figure V.4 : Effet de la température sur la vitesse de la corrosion.....	41
Figure V.5 : variation d'E% en fonction de la température.....	42
Figure V.6 : courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans HCl 1M.....	43
Figure V.7 : variation de logarithme de la vitesse en fonction de la Température.....	45
Figure V.8 : Variation de Ln (W/T) en fonction de l'inverse de la température.....	46
Figure V.9 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'aluminium dans HCl 1M en présence de GOS à 25°C.....	48
Figure V.10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'aluminium dans HCl 1M en présence de KES à 25°C.....	48
Figure V.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'aluminium dans HCl 1M en présence de SLS à 25°C.....	49

Introduction générale

La corrosion cause un grand préjudice à l'économie mondiale. Les phénomènes de détérioration des matériaux, aux installations métalliques sous l'effet de la corrosion concernent toutes les branches de l'industrie : de l'industrie lourde (travaux publics, constructions navale et ferroviaire) à l'industrie de pointe (électronique, informatique ...). Sur le plan industriel, la protection contre la corrosion présente une partie importante des mesures de prévention contre les dommages ; elle vise à allonger la durée d'utilisation d'un produit, à réduire les travaux de rénovation et la consommation d'énergie, à éviter les interruptions de travail et les pertes de production.

Il est connu que l'aluminium comme la plupart des matériaux, est susceptible d'être détruit par la corrosion, c'est-à-dire par réaction avec le milieu environnement. C'est pourquoi les scientifiques se sont depuis longtemps intéressés à l'étude de la corrosion de ces matériaux dans différents milieux réactionnels.

En particulier, le milieu acide a fait l'objet d'un grand nombre d'études, il est largement utilisé dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, les procédés de synthèse industrielle, l'élimination de dépôts localisés (tarte non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc.....).

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu agressif et pouvant réduire la vitesse de la corrosion du métal exposé. Les nouvelles directives concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à tester l'effet inhibiteur de produits organiques (tensioactifs anioniques sulfonés synthétisés à partir de coupes pétrolières algériennes) contre la corrosion de l'aluminium dans un milieu acide HCl 1M.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte cinq chapitres. Le premier chapitre donne un aperçu sur le phénomène de la corrosion, les différents types et formes. Le deuxième chapitre

présente des exposés sur les processus de la protection contre la corrosion. Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux alliages d'aluminium, leurs propriétés physicochimiques et leurs applications industrielles. La partie expérimentale (la préparation des pièces, gravimétrie, méthode électrochimique) est décrite dans le quatrième chapitre. Dans le cinquième chapitre on présente les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Enfin, à la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale est donnée.

Chapitre

1

*Etude bibliographique sur le
phénomène de la corrosion*



Chapitre

2

*Méthode de protection et techniques
d'évaluation*

Chapitre

3

Aluminium et ses alliages

Chapitre

4

Techniques et Conditions

Expérimentales



Chapitre

5

Résultats et discussions

Introduction générale

Conclusion générale



I.1. Introduction :

La corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. Ces chiffres prennent en compte :

- Pertes directes : représentant le coût du revêtement protecteur et le remplacement des matériaux corrodés.
- Pertes indirectes: pertes des produits, baisse de rendements.
- Mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistent à la corrosion.
- Mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion est définie comme étant le phénomène de destruction spontanée des matériaux par réaction chimique avec l'environnement ; et dans le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément.

I.2. Types de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biologique)
 - ***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.
 - ***Corrosion électrochimique*** : Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal, anodiques et cathodiques. Ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact de l'électrolyte. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode, il y a

réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide, la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogène et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

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

1.3. Formes de corrosion :

D'après l'aspect du métal corrodé, différentes formes de corrosion peuvent être classées :

1.3.1. Corrosion uniforme : C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.



Figure I.1 : Corrosion uniforme

1.3.2. Corrosion galvanique : peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme corrosion bimétallique.



Figure I.2 : Corrosion galvanique

1.3.3. Corrosion caverneuse : Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de

rivets. Le sable, la poussière, la tarte, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, ciment, amiante, tissus...).



Figure I.3 : Corrosion caverneuse

1.3.4. Corrosion par piqûres : Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.



Figure I.4 : Corrosion par piqûres

1.3.5. Corrosion inter granulaire : Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement local en l'un des constituants.

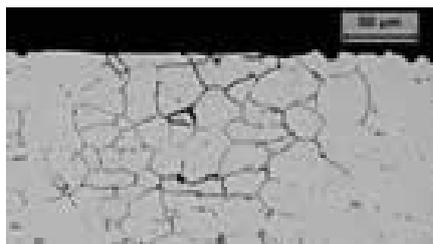


Figure 1.5 : Corrosion inter granulaire

1.3.6. Corrosion sélective : comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.



Figure I.6 : Corrosion sélective

1.3.7. Corrosion érosion (abrasion, cavitation) : Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide contre une surface métallique.

L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir.

1.3.8. Corrosion avec frottement : la corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre.



Figure I.7 : Corrosion avec frottement

1.3.9. Corrosion sous contrainte mécanique : Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont des contraintes de tension.

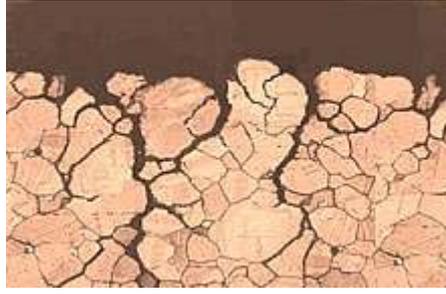


Figure I.8 : Corrosion sous contrainte mécanique

1.3.10. Corrosion- fatigue : La corrosion-fatigue se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition sont d'une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion (figure I.9).

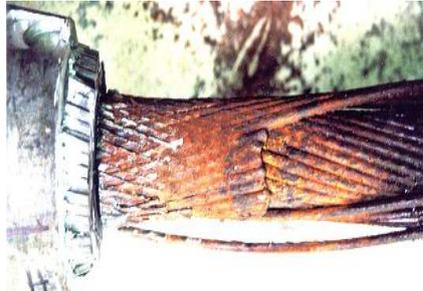


Figure I.9 : Corrosion- fatigue

1.3.11. Corrosion fissurante : Dans ce cas le matériau serait accessible par une attaque localisée par l'intermédiaire d'un milieu agressif qui agit à l'emplacement d'application d'une contrainte mécanique.



Figure I.10 : Corrosion fissurante

1.3.12. Corrosion filiforme : Elle est observée dans les métaux revêtus par des substances organiques comme les peintures. La corrosion se développe sous formes des filaments.

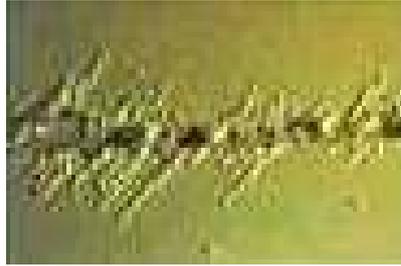


Figure I.11 : Corrosion filiforme

1.4. Aspects électrochimiques de la corrosion :

1.4.1. Nature électrochimique de la corrosion :

La corrosion des métaux est une réaction électrochimique entre un métal et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique lié à la structure atomique de la matière [2]. Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et les électrons, et des particules électriquement neutres, les atomes et les molécules ainsi que la phase métallique solide comprennent aussi :

- des ions métalliques M^{n+} , disposés suivant un empilement compact rigide qui constitue le réseau cristallin.
- des électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur du métal.
- la phase aqueuse qui est un empilement compact déformable et compressible qui comprend :
 - Des molécules neutres
 - Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

La figure I.1 illustre des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'interface métal/solution.

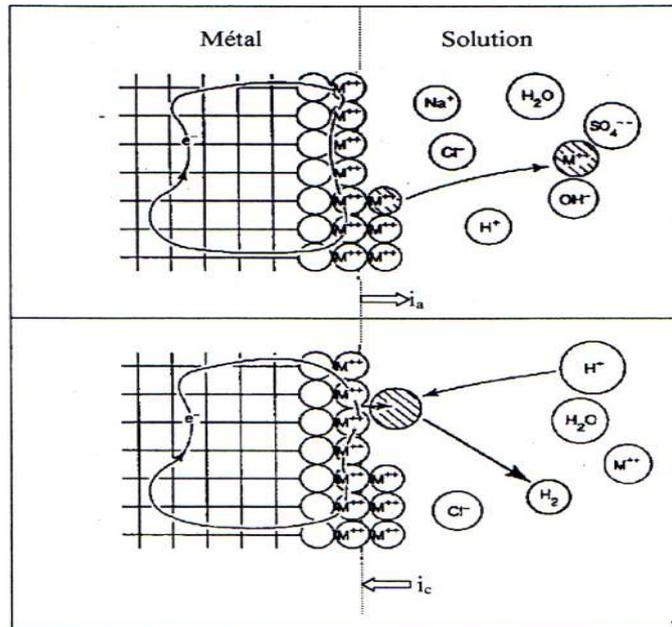
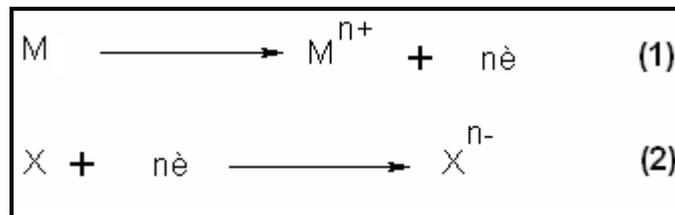


Figure I.12 : Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution [3].

1.4.2. Réaction électrochimiques de la corrosion :

La corrosion des métaux est le résultat d'une réaction d'oxydo-réduction, entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, qui se compose d'une réaction partielle anodique (oxydation du métal) et d'une réaction partielle cathodique (réduction de l'oxydant) :



La première réaction se traduit par un courant anodique i_a , tandis que la deuxième par un courant cathodique i_c .

1.5. les facteurs influençant sur la corrosion :

Il existe des conditions, se rapportant au milieu réactionnel et à la présence de l'échantillon métallique, qui président aux destinées du phénomène de corrosion. Il s'agit en l'occurrence de la concentration du réactif, du pH, de la température, du temps d'immersion, de la surface du métal...ect.

1.5.1. Influence de la concentration du réactif :

L'augmentation de la concentration des réactifs ne se traduit pas toujours par une accélération de la corrosion du métal, et vice versa. Ainsi, l'attaque de Zinc est 4 fois plus grande dans une solution aqueuse de chlorure de potassium de titre N/10 que dans une solution de titre N/10000. Par contre, le fer est attaqué dans une solution 1N d'acide nitrique alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N, par suite de la passivation du métal.

1.5.2. Influence du pH ; Diagramme de Pourbaix :

Les équilibres chimiques et électrochimiques les plus utiles à l'étude des phénomènes de corrosion d'un métal en solution aqueuse sont en général regroupés dans des diagrammes potentiel-pH dites diagrammes de Pourbaix, qui permettent de déterminer rapidement les espèces, dissoutes et solides, stables dans des conditions données de pH et de potentiel. Les diagrammes de Pourbaix ne sont que des diagrammes d'équilibres; ils permettent de déterminer les espèces stables, leur solubilité et le sens des réactions possibles. Mais, sauf si un métal est dans son domaine d'immunité, ils ne permettent de tirer aucune conclusion directe sur les phénomènes de corrosion, notamment sur des aspects cinétiques. Si nous étudions le cas de l'aluminium en présence d'eau à différents pH, on obtient le diagramme illustré dans la figure I.13

La superposition du diagramme de stabilité de l'eau avec le diagramme de Pourbaix de l'aluminium, montre que ce métal est potentiellement corrodable dans l'eau quel que soit le pH et le degré d'aération puisque les domaines de stabilité de ces deux éléments sont disjoints. Dans tous les cas, le potentiel redox de l'aluminium est inférieur à celui de l'eau, la corrosion de l'aluminium, est donc thermodynamiquement possible.

Si elle se produit en milieu acide, elle conduit à la formation d'un sel d'aluminium (Al^{3+}), à l'hydroxyde d'aluminium autour de la neutralité et un aluminate $Al(OH)_4^-$ en milieu basique. L'hydroxyde insoluble, se déposant sur la surface du métal, peut, s'il est suffisamment compact, isoler le métal du milieu agressif et ralentir, si non arrêter, l'attaque corrosive, on dit dans ce cas le métal est passivable et le domaine de pH et de potentiel, dans lequel, ce phénomène se produit est le domaine de passivation.

En milieu acide ou basique, les produits de corrosion étant solubles, ce phénomène ne se produit pas, le domaine de pH et de potentiel correspondant est le domaine de corrosion.

En effet, les diagrammes de Pourbaix étant des diagrammes thermodynamiques, ils ne prennent pas en compte les phénomènes cinétiques.

Ils n'indiquent pas, lorsque la corrosion est thermodynamiquement possible, si elle se produit avec une vitesse suffisante pour pouvoir être constatée effectivement dans un laps de temps compatible avec la durée prévue d'utilisation des matériaux. La conclusion {corrosion possible} n'est pas déterminante puisqu'il peut y avoir passivation. Seule la tendance à la corrosion est une propriété qui peut être déduite de ces diagrammes ; elle peut être positive, le métal immunisé et ne peut donc se corroder

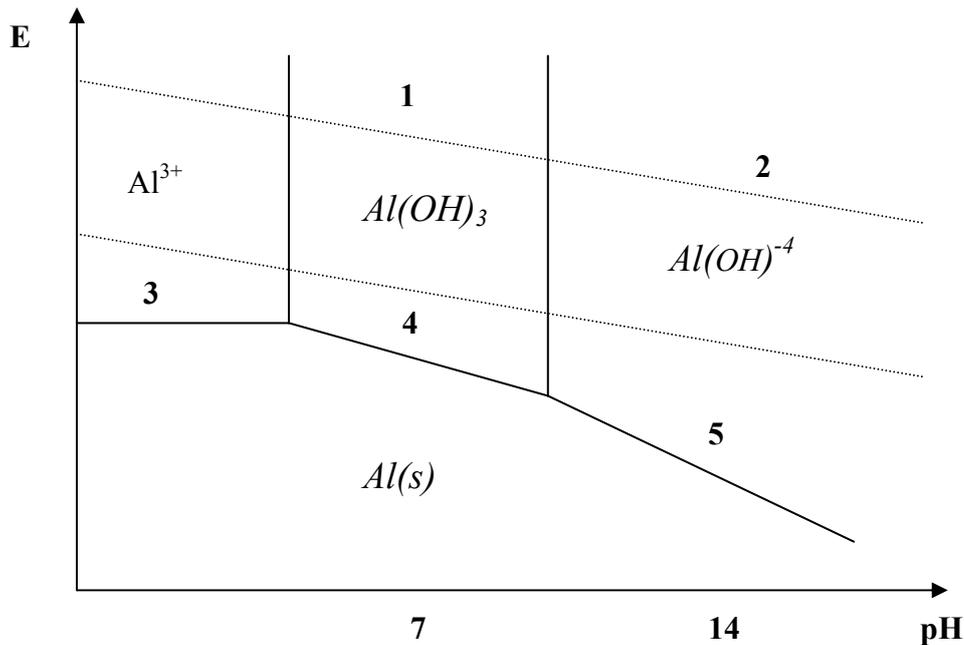


Figure I.13 : diagramme potentiel-pH de l'aluminium [4].

1.5.3. Influence de la température :

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, ajoutons que la température peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné [5]. L'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci.

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 :

- a) Caractéristiques cristallographiques (structure du métal).
- b) Caractéristiques chimiques (pureté du métal).
- c) Caractéristiques physico-chimiques (surface du métal).
- d) Caractéristiques microgéométriques (géométrie du métal).

1.5.5. Influence de teneur en oxygène dissous :

La présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est prolongée dans l'eau, elle se recouvre rapidement de rouille. Si l'expérience est faite dans l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air, la rouille ne se forme pas. La présence d'oxygène est donc indispensable à la formation de la rouille.

1.5.6. Influence de la nature du matériau métallique et de sa composition :

La composition chimique du métal joue un rôle très important vis-à-vis de la vitesse de corrosion électrochimique. Par exemple, un acier ordinaire rouille en contact de l'eau de mer, alors qu'un acier inoxydable (18% Cr-10% Ni) n'est pas attaqué.

Le tableau 1 en dresse les principaux Facteurs influençant la corrosion :

Tableau I.1 : Facteurs de la corrosion

Facteurs définissant les modes d'attaques	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none">- Concentration du réactif- Teneur en oxygène- PH du milieu- Température- Pression	<ul style="list-style-type: none">- Composition de l'alliage- Procédé d'élaboration- Impuretés- Traitements mécaniques- Traitements thermiques- Additions protectrices	<ul style="list-style-type: none">- Etat de surface- Forme des pièces- Sollicitations mécaniques- Emploi d'inhibiteurs- Procédés d'assemblage	<ul style="list-style-type: none">- Vieillessement- Tension mécaniques- Température- Modification des revêtements- Protecteurs

II.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 :

II.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.

II.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.

II.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 [6]

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 .

II.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'opposent 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 [7].

II.5.1. Propriété essentiel d'un inhibiteur de corrosion :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [8].

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier.
- Etre stable en présence d'autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voire de mousse.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration

II.5.2. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés : [8]

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

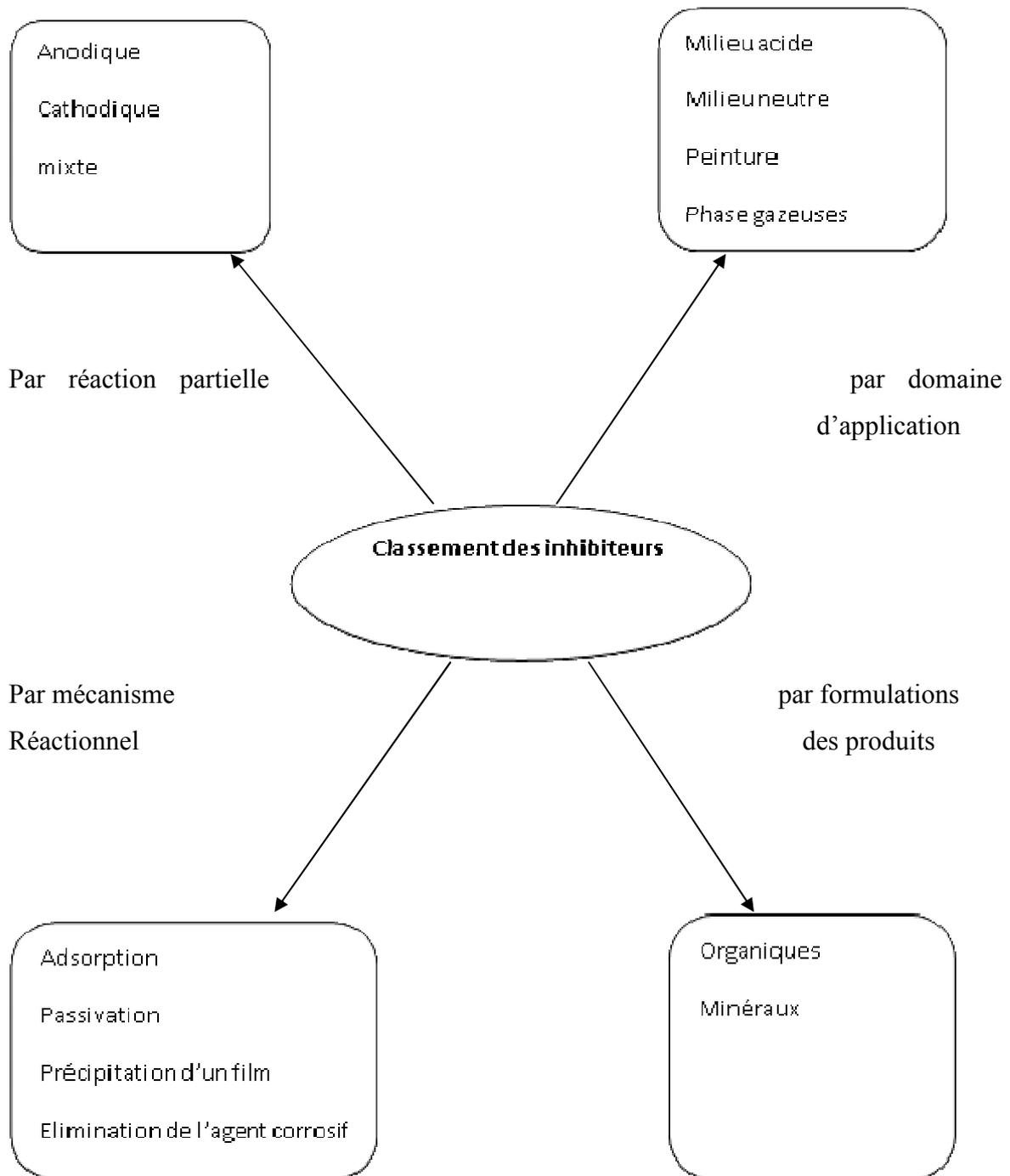


Figure II.1 : schéma représentant le classement des inhibiteurs de corrosion

II.5.2.a. Par réaction partielle (inhibiteurs cathodiques, anodique ou mixte) :

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 est 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.

II.5.2.b. Par domaine d'application :

- **Inhibiteur pour milieu acide :**

Sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de matériau.

- **Inhibiteur pour milieu neutre :**

La corrosion de milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous, servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

- **Inhibiteur 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.

II.5.2.c. Par mécanisme réactionnel (inhibiteurs d'adsorption ; inhibiteurs formant des films tridimensionnels) :

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés en milieu acide, alors que les inhibiteurs forment des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins.

II.5.2.d. Par formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteurs minéraux) :

- **Les inhibiteurs minéraux :**

Ces molécules sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir milieu alcalin, plus rarement en milieu acide. Ces produits sont plus ou moins dissociés en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve essentiellement les

oxyanions de type XO_4^{n-} (chromates , molybdates , phosphates , silicates , etc.) et d'autre sont essentiellement ceux (Ca^{2+} , Zn^{2+}) qui forment des sels insolubles avec des anions , tels que l'anion hydroxyde (OH^-) , par exemple.

➤ **Les inhibiteurs organiques :**

Ils ont à l'heure actuelle les faveurs des utilisateurs en raison d'une plus faible écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux. Ils renferment au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal (azote : amines , ammoniums quaternaires, amides , imidazolines-soufre : sulfonâtes , dérivés de la thiourée , mercaptans , sulfoxydes , thiazoles oxygène , alcools acétylénique , carboxylates_ phosphore: phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [8].

II.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 π 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.

II.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 [9].

II.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. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle E_0 . Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions des inhibiteurs sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

II.6.1.2. La chimisorption :

C'est la comparaison entre le niveau d'énergie des orbitales vides (en principe) des atomes métalliques superficiels et le niveau d'énergie des orbitales pleines de l'espèce inhibitrice, ainsi que la symétrie de ces orbitales, qui fixe la stabilité de la liaison 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.

II.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 [10-26]. 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 - NH_2 , - SH , - OH , - PO_3^{2-} ...

II.6.3. influence de la densité électronique

Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. Elle augmente donc dans l'ordre :



II.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 :

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

Ou $f(x, \theta)$ 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 :

II.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 :

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

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.

II.6.4.2. isothermes de Temkin :

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

$$\text{Exp} (-2a \theta) = KC$$

L'isotherme de temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$.

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

II.6.4.3. Isotherme de Frumkin :

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

$$\text{Ln} [\theta/C (\theta-1)] = \text{ln} K+ 2a \theta$$

Le paramètre a possédé 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.

II.7.les inhibiteurs sous forme de 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 II.2.

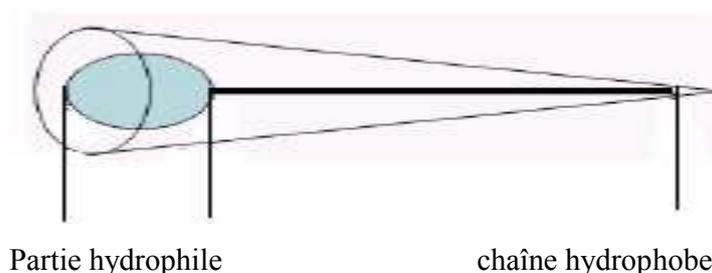


Figure II.2 : Représentation d'une molécule de tensioactif

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 [27], c'est la raison pour laquelle on appelle également les tensioactifs agents de surface ou surfactants de l'anglais « surface active agents ».[28]

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 [29], ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs : mouillant, émulsionnant, moussant, solubilisant, détergent, dispersant.

II-7.1. Les différentes classes des tensio-actifs :

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 tensioactifs porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, etc.) le tensioactif est dit anionique. Les savons, les alkyl-benzènes, les sulfonates, 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 liaison hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile, les rendent solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools ethoxylés, 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 acides aminés [30].

II.8. Les techniques d'évaluation de la corrosion :

Le transfert de charge qui se déroule à une interface entre une électrode et un électrolyte intervient à la suite d'une succession de phénomènes élémentaires plus ou moins fortement Couplés :

- transport des espèces réactives au sien de l'électrolyte est souvent associé à des réactions chimiques dans ce dernier

- adsorption des espèces réactives sur l'électrode

- réactions chimiques et électrochimiques interfaciales se déroulant souvent en plusieurs étapes mono électroniques.

Le but de l'électrochimiste est donc d'analyser un mécanisme interfacial par une identification chimique et une caractérisation cinétique des intermédiaires réactionnels, soit d'estimer une quantité caractéristique d'un processus (exemple : Vitesse de corrosion ou de dépôt) à partir de la mesure d'une grandeur bien définie c'est la méthode gravimétrique. Aussi pour démêler les couplages entre le transport de matière et les réactions inter faciales ou pour effectuer un test, on doit souvent utiliser une technique capable d'extraire des informations durant le déroulement du processus électrochimique.

Le choix d'une technique dépend du but que l'on poursuit, soit établir un mécanisme réactionnel, c'est-à-dire tester un modèle, soit déterminer les paramètres cinétiques d'un mécanisme connu ou du moins supposer tel.

II.8.1. 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 subit par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

II.8.2. Technique électrochimique :

II.8.2.1. 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.

II.8.2.2. 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.

II.8.2.2.1. 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 potentiostatique) 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 potentiostat, 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.

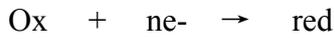
La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisations est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique interracial. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Une cinétique d'activation pure.

- Une cinétique de diffusion pure.
- Une cinétique mixte (activation + diffusion).

II.8.2.3. cinétique d'activation pure:

Soit une réaction électrochimique:



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

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

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

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

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

I_{red} : intensité du courant de réduction.

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

β : 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: ΔE ". 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:

$$E = b \text{ Log } I + b' \text{ Log } I^0$$

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

Quand ΔE est nulle $E = E_{eq}$, on a alors: $I = I^0$, ainsi l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange I^0 . De même pour

$E = E_{corr}$, l'extrapolation conduit à la détermination du courant de corrosion I_{corr} , comme le montre la figure II.2

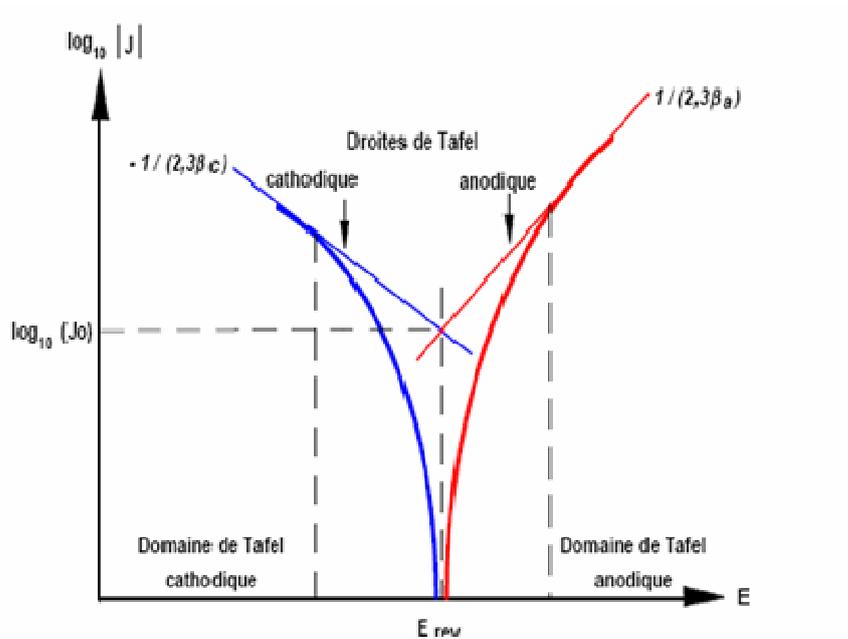


Figure II.3 : détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

II.8.2.4. cinétique de diffusion pure:

Quand le processus de corrosion est régi par une cinétique de diffusion pure, la courbe individuelle cathodique présente un palier de diffusion correspondant à l'intensité limite de diffusion i_L . Dans ce cas la courbe individuelle anodique coupe la courbe cathodique au niveau de palier de diffusion (Figure II.3).

Le courant de corrosion tend aisément vers le courant limite: $i_{corr} = i_L$

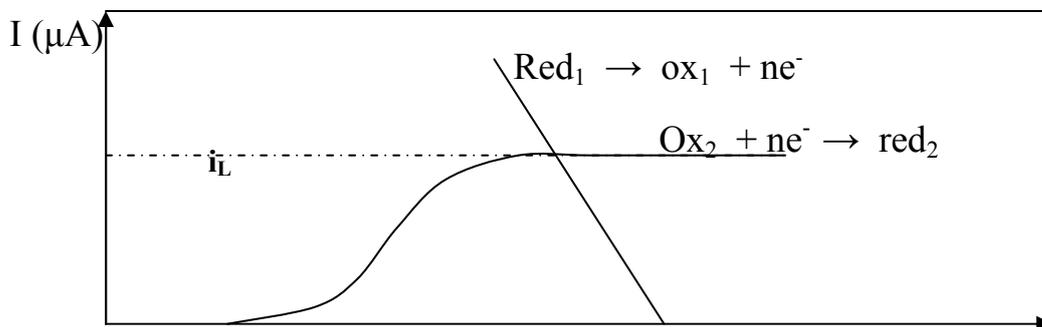


Figure II.4. Courbe $I = f(E)$ caractéristique d'une cinétique de diffusion pure.

II.8.2.5. cinétique mixte:

Quand le processus électrochimique de corrosion est sous un contrôle mixte d'activation-diffusion, les courbes individuelles ne se coupent pas au niveau du palier de diffusion mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique.

Dans ce cas, si l'on considère l'intensité limite de diffusion i_L , on obtient une valeur par excès du courant i_{corr} . D'autre part, du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique. Cependant, on peut faire apparaître la droite de Tafel en effectuant une correction de diffusion.

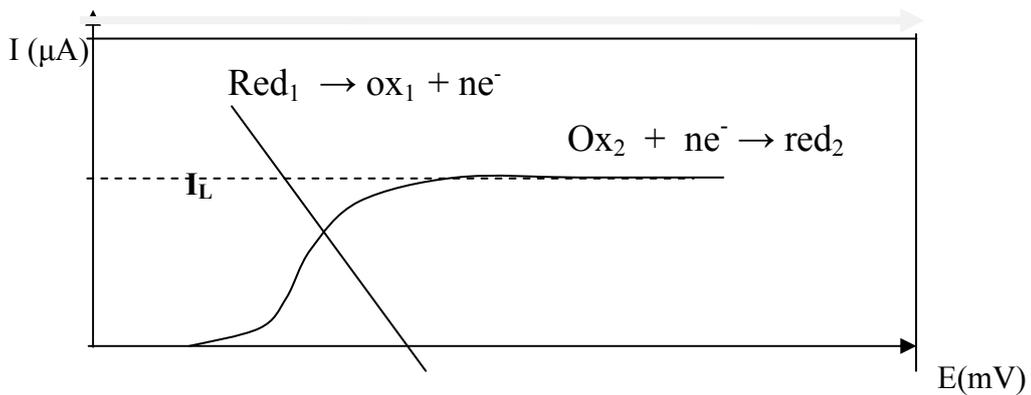


Figure II.5. Courbe $I=f(E)$ caractéristique d'une cinétique mixte

III.1 Généralités sur l'aluminium :

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, de masse volumique $2,7 \text{ g/cm}^3$, qui fond à $660 \text{ }^\circ\text{C}$ et bout à $2\,056 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 [31].

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 [32].

III.2 Alliages d'aluminium :

III.2.1 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 [33].

III.2.2 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 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.

III.2.3 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 [34].

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.

III.3 Propriétés aux basses températures :

Du fait de leur structure cristalline cubique à faces centrées, l'aluminium et ses alliages ne présentent pas de phénomène de fragilisation aux températures ; comme cela peut être le cas avec les métaux cubiques centrés qui ont une température de transition, en-dessous de laquelle, ils perdent leur ténacité.

La résistance mécanique des alliages d'aluminium à l'état soudé ou non est plus élevée aux basses températures qu'à la température ambiante.

La différence, faible jusqu'à 80°C devient significative aux températures inférieures. À 196°C, les limites d'élasticité et les charges de la rupture de la plupart des alliages d'aluminium sont, en moyenne, supérieures respectivement de 20 et 30% à celles mesurées à la température ambiante; ces différences atteignent 35 et 50% à 253°C et sont généralement conservées [35].

III.4 Série 2000 (Al – Cu – Mg) :

Ces alliages font partie du groupe le plus varié des alliages d'aluminium, dérivant des observations faites par WILM [36] 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'écroutissage, 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.

Malgré tout, l'aluminium est très stable car un film très mince (de 5 à 10 nm dans l'air) d'oxyde se forme à la surface et le protège. Ce film est très adhérent et a des avantages de pouvoir se reformer très rapidement si jamais on l'endommage. POURBAIX [37] a déterminé pour des considérations thermodynamiques le domaine, à l'intérieur duquel, le film sera stable.

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 du 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 trempé 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.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : facteurs de la corrosion.....	13
Tableau IV.1 : composition d'alliage 2017.....	32
Tableau V.1 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de GOS, KES et SLS pour la corrosion d'aluminium dans HCl 1N pendant 2 heures à 25°C.....	37
Tableau V.2 : représente la variation de la perte de masse en fonction de temps d'immersion par unité de surface à 25°C.....	39
Tableau V.3 : Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1M pour la concentration 2g/l en inhibiteur.....	41
Tableau V.4 : représente les paramètres électrochimiques.....	43
Tableau V.5 . Enthalpie ΔH° et entropie ΔS° d'activation pour l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des inhibiteurs.....	47

IV.1. TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 dans une solution HCl 1M, en employant les produits sulfonés synthétisés : TA(a), TA(b), TA(c).

IV.1.1 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 IV.1 : Composition de l'alliage 2017

<i>Elément d'addition</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Ti</i>
<i>Pourcentage %</i>	<i>0.11</i>	<i>0.25</i>	<i>4.05</i>	<i>0.68</i>	<i>1.48</i>	<i>0.06</i>	<i>//</i>	<i>0.05</i>	<i>0.05</i>

Avant chaque mesure les échantillons sont mécaniquement polis sous eau au papier abrasif (grade 280, 400, 600 et 1200), rincés à l'eau distillée , décapées dans la soude et séchés avec le papier filtre avant l'utilisation (figure VI.1)



Figure IV.1 : pièce d'aluminium 2017

IV.1.2 Solutions :

La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. la gamme des concentrations utilisées pour les trois inhibiteurs est de 0,2 g/l, 0,4 g/l, 0,6 g/l, 0,8g/l, 1g/l et 2g/l. une solution de NaOH concentrée est préparée pour faire le décapage avant chaque utilisation.

IV.1.3 Etude gravimétrique :

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal 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'alliage d'aluminium sont 3cm× 2,5 cm× 0,1 cm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de TA(a), TA(b), TA(c). L'efficacité inhibitrice est déterminée après 2h d'immersion, à une température de 25°C à l'air atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante

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

Où W et W_{inh} présentent respectivement les valeurs des pertes de poids de l'aluminium après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure VI.2



Figure VI.2 : gravimétrie

IV.1.4 : 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 (galvanostat PGP 201) piloté par un logiciel d'analyse (Voltera 4) (figure VI.3).

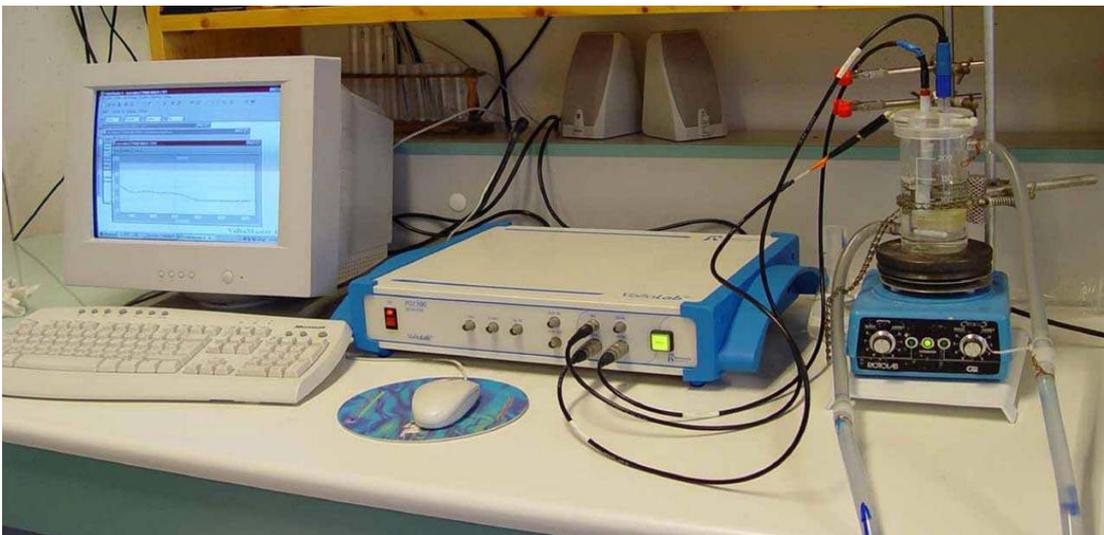


Figure VI.3 : Montage électrochimique

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 thermostaté. L'électrode de travail est un disque en aluminium 2017 de 1 cm² de section, enrobée dans une résine époxy, qui permet d'éviter toute infiltration d'électrolyte. La contre électrode est une grille 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 VI.4).

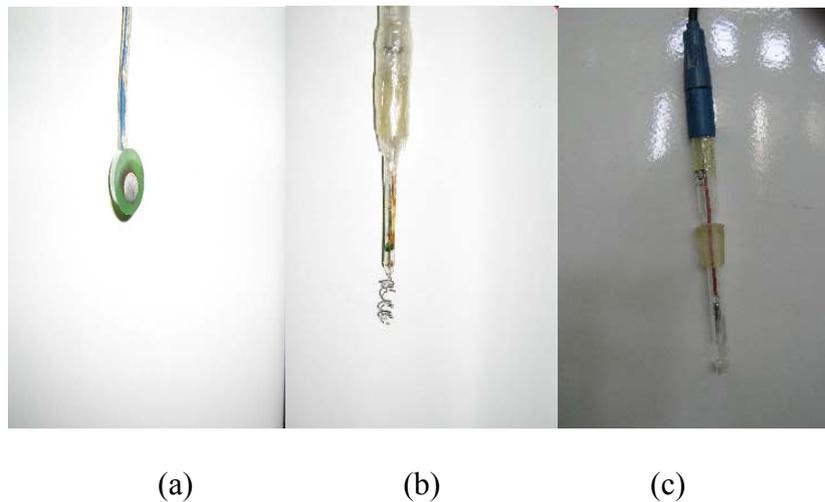


Figure VI.4 : (a) : électrode de travail (b) : électrode en platine (c) : électrode de référence

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 :

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

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.

V. Résultats et discussion :

Ce travail a été consacré à l'étude de l'effet inhibiteur de tensioactifs synthétisés à partir de différentes coupes pétrolières algériennes : GOS, KES et SLS en milieu HCl 1M.

V.1. Gravimétrie :

V.1.1. Effet de la concentration à 25°C :

L'étude de l'action inhibitrice des tensioactifs anioniques synthétisés sur la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu HCl 1M par gravimétrie est effectuée sur des échantillons de forme rectangulaire (3cm × 2,5cm × 0,1cm), immergés dans 100 cm³ d'une solution HCl 1M, en absence et en présence de l'inhibiteur pendant une durée de deux heures à 25°C.

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

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

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

Les résultats de l'étude comparative portés dans le **tableau V.1** permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion jusqu'à une valeur maximale à la concentration de 2 g/l. On remarque également que le GOS donne la meilleure efficacité (97,55%).

Tableau V.1 : vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de GOS, KES et SLS pour la corrosion de l'alliage d'aluminium dans HCl 1N pendant 2 heures à 25°C.

	GOS		KES		SLS	
	W (mg/cm ² .h)	E%	W (mg/cm ² .h)	E%	W (mg/cm ² .h)	E%
0	2,13		2,13		2,13	
0,2	0,42	80,39	0,66	68,86	1,11	48,01
0,4	0,18	91,36	0,40	81,20	0,70	67,29
0,6	0,14	93,30	0,20	90,48	0,57	73,22
0,8	0,11	94,83	0,20	90,43	0,41	80,72
1	0,06	97,17	0,17	92,07	0,34	83,98
2	0,05	97,55	0,07	96,93	0,16	92,49

Les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion W et l'efficacité inhibitrice E% de l'alliage d'aluminium en milieu HCl 1M, lors de l'ajout des inhibiteurs synthétisés à différentes concentrations sont représentés dans les figures V.1 et V.2

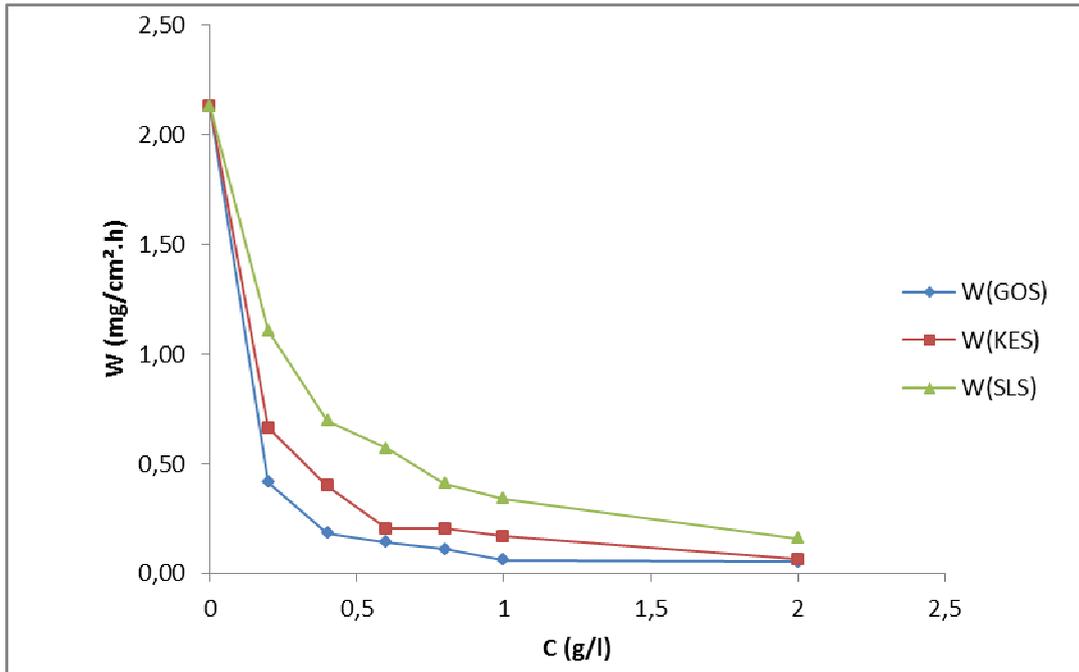


Figure V.1 : variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 25°C

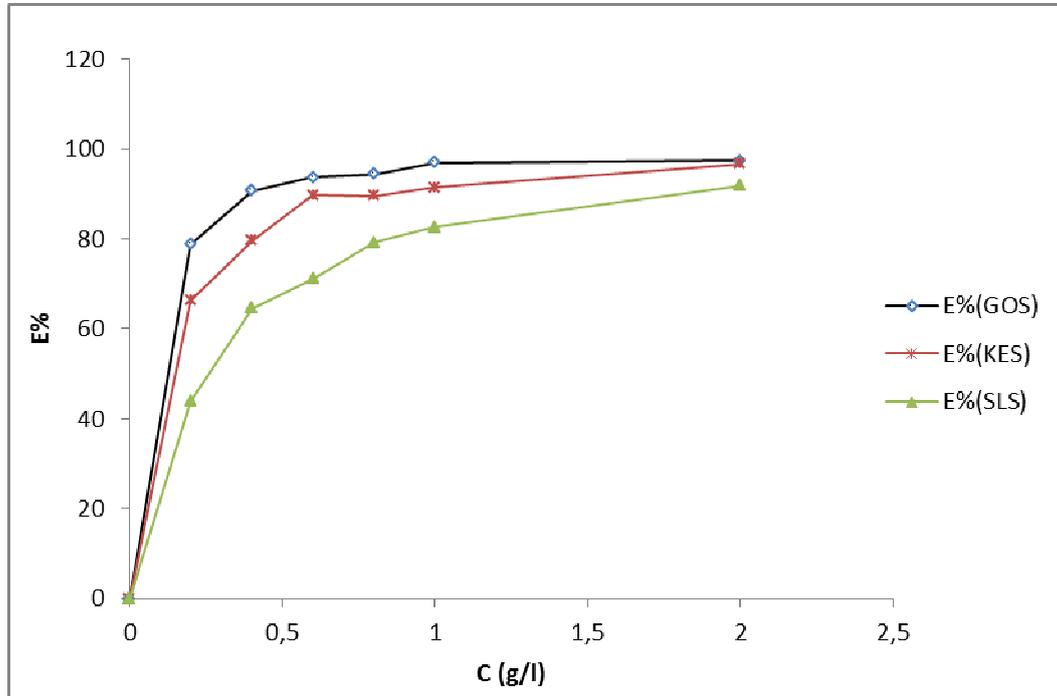


Figure V.2 variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 25°C

L'examen de ces courbes nous permet de noter que la vitesse de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1M diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Et par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale en présence de GOS .

V.1.2 :L'effet du temps d'immersion :

Compte tenu de l'importance du temps d'immersion, nous avons tracé les courbes de perte de masse en fonction du temps d'immersion (figureV.3). Le choix de la concentration 2g/l est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité est maximale ; nous pouvons remarquer que la perte de masse (Pm) de l'alliage d'aluminium sans addition de l'inhibiteur augmente avec le temps d'immersion mais la perte de masse de l'aluminium avec l'addition de l'inhibiteur augmente avec une façon négligeable devant la première, ce qui explique que l'effet inhibiteur de nos tensioactifs diminuant la vitesse des réactions de dissolution.

Tableau V.2 : représente la variation de la perte de masse en fonction de temps d'immersion par unité de surface à 25°C

Temps (h)	Pm (HCl) mg/cm ²	Pm (KES 2g/l) mg/cm ²
0,5	0,87	0,039
1	0,723	0,089
2	3,02	0,294
3	9,327	0,777
4	20,876	1,268

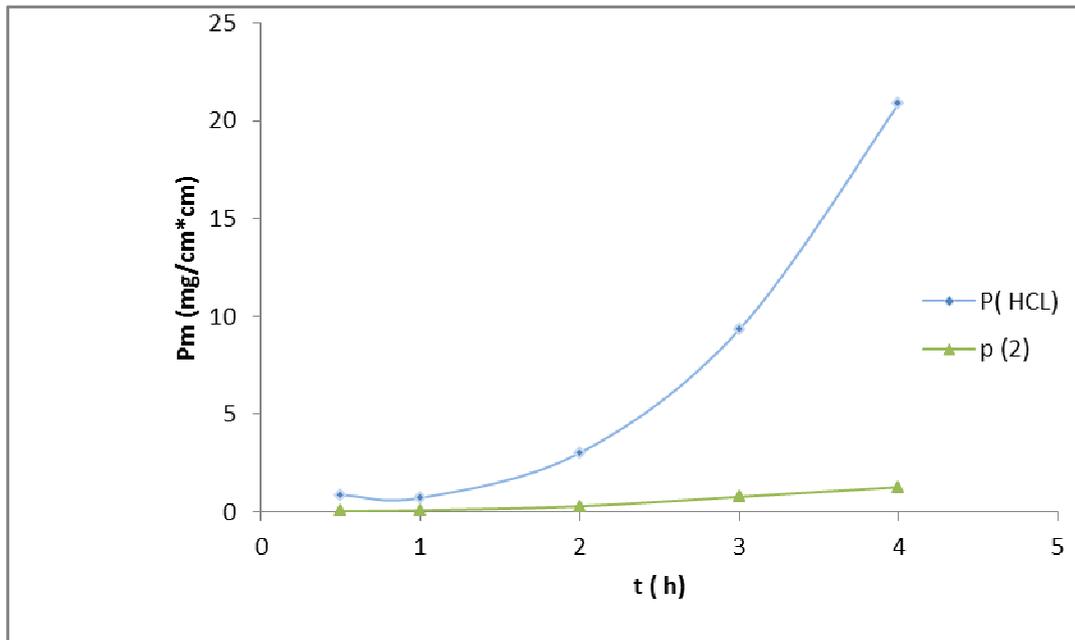


Figure V.3 : variation de perte de masse de KES de 2 g/l en fonction du temps d'immersion à 25°C

V.1.3 : L'effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

L'étude de l'action inhibitrice est étudiée sur l'alliage d'aluminium 2017 dans le milieu acide 1M à différentes températures (288-328K°) par la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.3 et les figures V.4, 5 (variation de W et E en fonction de T). Ces résultats montrent que la vitesse de corrosion augmente au fur et à mesure que la température augmente, en absence et en présence des inhibiteurs et aussi que le pouvoir protecteur des inhibiteurs testés diminue avec l'augmentation de la température.

Le tableau V.3 : Effet de la température sur la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu HCl 1M pour la concentration 2g/l en inhibiteur

T (K°)	HCl	GOS		KES		SLS	
	W	W	E	W	E	W	E
288	0,61	0,01	98,65	0,02	97,26	0,05	92,48
298	2,13	0,03	98,41	0,08	96,46	0,18	91,63
308	16,27	0,56	96,53	0,99	93,90	2,29	85,92
318	35,45	3,76	89,38	5,12	85,57	25,85	27,06
328	50,68	19,38	61,77	31,40	38,05	38,00	25,02

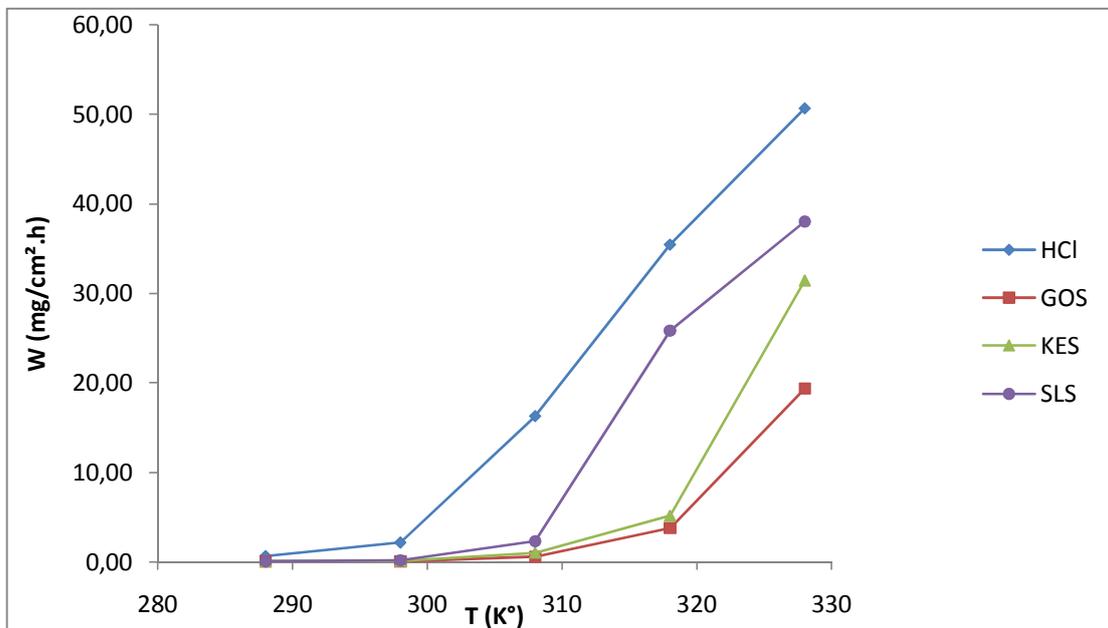


Figure V.4 : Effet de la température sur la vitesse de la corrosion

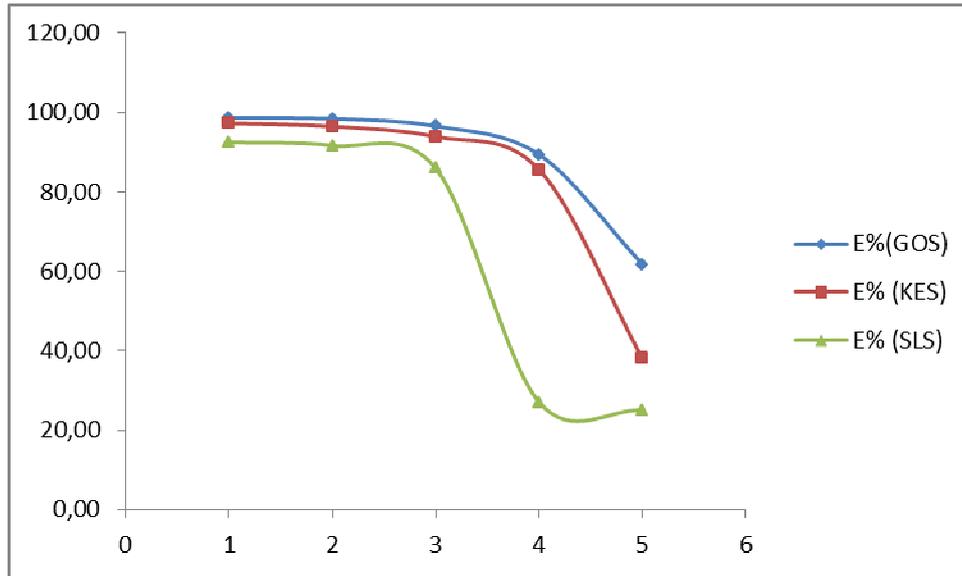


Figure V .5: variation d'E% en fonction de la température

V.2: 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 FigureV.6 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'aluminium en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteurs a une concentration de 1g/l. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau (V.6).

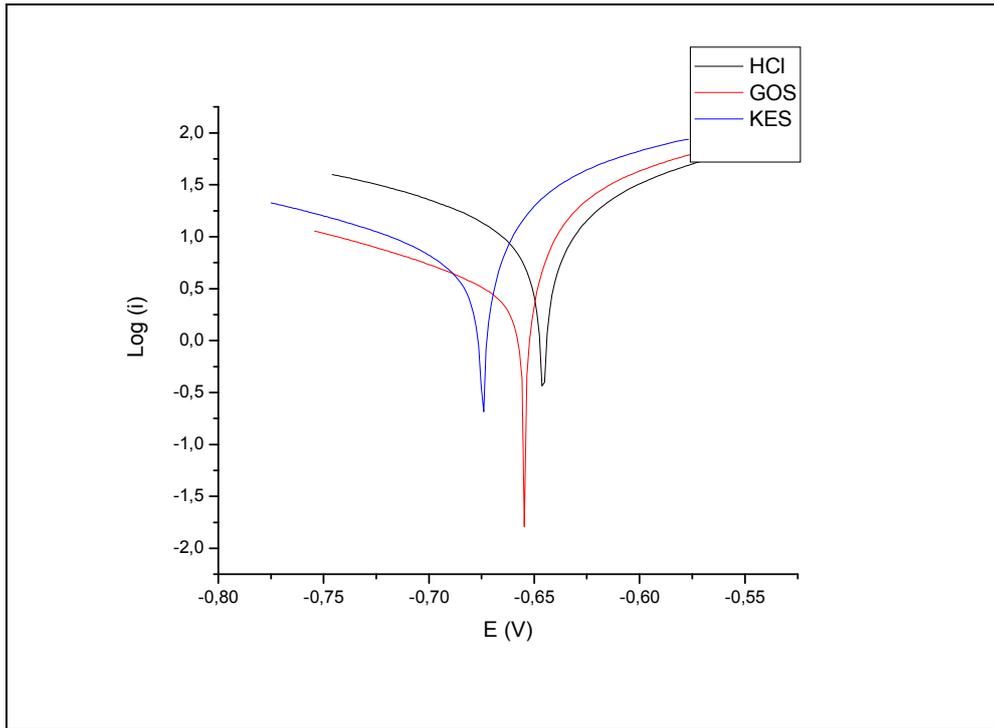


Figure V.6 : courbe de polarisation anodique et cathodique de l'alliage d'aluminium dans HCl 1M.

Tableau V.4 : représente les paramètres électrochimiques.

solution	E (i=0)	Rp (ohm×cm ²)	Icorr (mA/cm ²)	Ba(Mv)	Bc (Mv)	corrosion (mm/ans)	E%
HCl	-645,7	1,65	13,44	119,6	-211,1	157,2	
GOS (1g/l)	-655,4	4,32	3,123	323	-173,9	36,52	76,76
KES (1g/l)	-674,6	2,61	6,0694	48,8	-181	70,98	54,84

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de GOS et KES se traduit systématiquement par une diminution de densité courant de corrosion (Icorr) ce qui montre que nos inhibiteurs donnent une efficacité importante dans HCl 1M, cette efficacité a été déterminée en utilisant la formule :

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

Ou 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.

L'efficacité inhibitrice déterminée, par les courbes de polarisation est plus faible que celle déterminée par perte de poids, cette différence est due simplement à la courte durée d'immersion dans le cas de la polarisation (30 min) ; en effet il y a formation d'un film protecteur plus important dans le cas de la gravimétrie dans le temps d'immersion et de 2h ce qui explique l'écart entre les valeurs obtenues.

V.3. Paramètres thermodynamiques :

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium a été effectuée par gravimétrie. Cette étude permet la détermination des énergies d'activation E_a du processus de corrosion et par conséquent, nous renseigner sur le mécanisme d'inhibition.

L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice révèle différentes interprétations dans la littérature.

* Selon l'action de la température, Radovici [38] classe les inhibiteurs en trois groupes:

1- Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température. La valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue est plus grande que celle obtenue en absence de l'inhibiteur.

2- Inhibiteurs, dont l'efficacité ne change pas avec la variation de la température. La valeur d'activation E_a ne change pas en présence ou en absence de l'inhibiteur.

3-Inhibiteurs, dont l'efficacité inhibitrice augmente avec l'élévation de la température. La valeur d'activation E_a obtenue diminue par rapport à celle en absence de l'inhibition.

Le 1er groupe des inhibiteurs est souvent interprété par la formation d'un film adsorptif de caractère physique (électrostatique). Par contre dans le cas du 3ème groupe des inhibiteurs; l'adsorption chimique des molécules organiques à la surface de métal est la plus probable [39].

Le logarithme du taux de corrosion en fonction de la température absolue donne les lignes droites (figure V.7) en accord avec l'équation d'Arrhenius :

$$\ln w = A - E_a / RT$$

Où w est le taux de corrosion, A est le facteur constant de fréquence et E_a est l'énergie d'activation apparente. Où w est le taux de corrosion, A est le facteur constant de fréquence et E_a est l'énergie d'activation apparente.

Les valeurs des énergies d'activations E_a sont calculées et sont égales à 92,30 ; 159,02 ; 151,64 et 145,14 KJ. Mol^{-1} en absence et en présence d'inhibiteurs (TA(a), TA(b) et TA(c) à 2 g/l respectivement).

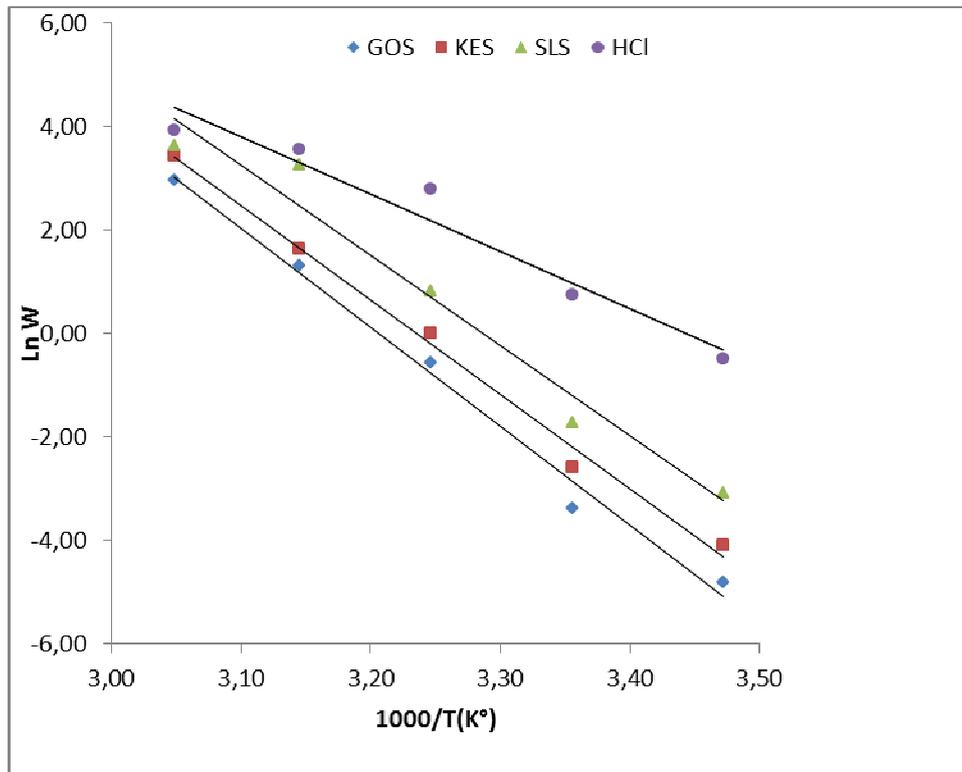


Figure V.7 : variation de logarithme de la vitesse en fonction de la Température.

L'augmentation des valeurs de E_a en présence des inhibiteurs due à une physisorption de ces inhibiteurs GOS, KES et SLS sur la surface de l'alliage d'aluminium.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (4) permet de déterminer l'enthalpie et L'entropie d'activation selon l'équation suivante [40] :

$$W = \frac{RT}{N h} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔH° est l'enthalpie d'activation et ΔS° est l'entropie d'activation. La variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(-\Delta H^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S^\circ/R)$ [41]. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH° et ΔS° . Les valeurs des enthalpies ΔH° et des entropies ΔS° sont données dans le tableau (V.5).

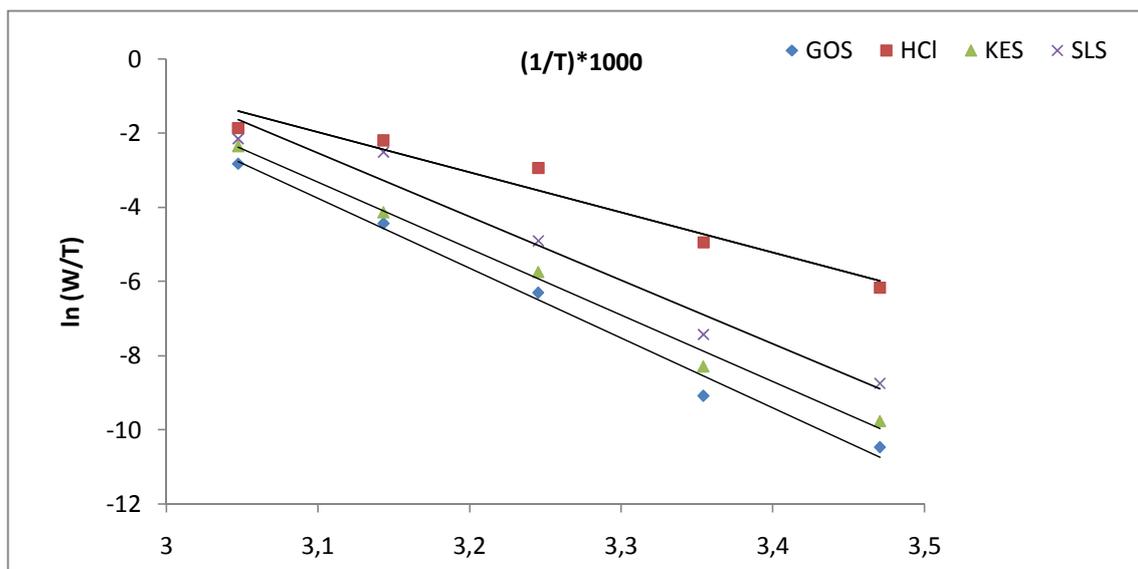


Figure V.8 : Variation de Ln (W/T) en fonction de l'inverse de la température.

Tableau V.5. Enthalpie ΔH° et entropie ΔS° d'activation pour l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des inhibiteurs.

inhibiteurs	ΔH (KJ / mol)	ΔS (J/ mol)
HCl	-89,7	64
GOS	-156,5	256
KES	-149,1	237
SLS	-142,6	223

Les signes négatifs des enthalpies ΔH° reflètent la nature exothermique du processus de dissolution de l'aluminium. Les valeurs élevées et positives de l'entropie ΔS° impliquent qu'il y a augmentation du désordre lors de la transformation.

V.4. 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 (θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudiée (15-55 °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 puisque il s'satisfaisait les critères recherchés.

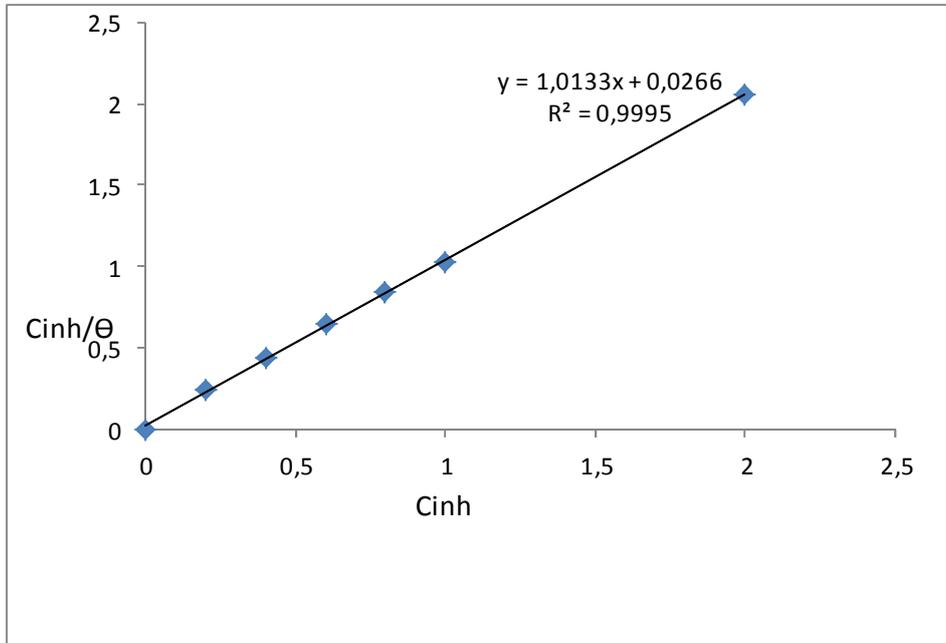


Figure V.9 : : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'alliage d'aluminium dans HCl 1M en présence de GOS à 25°C

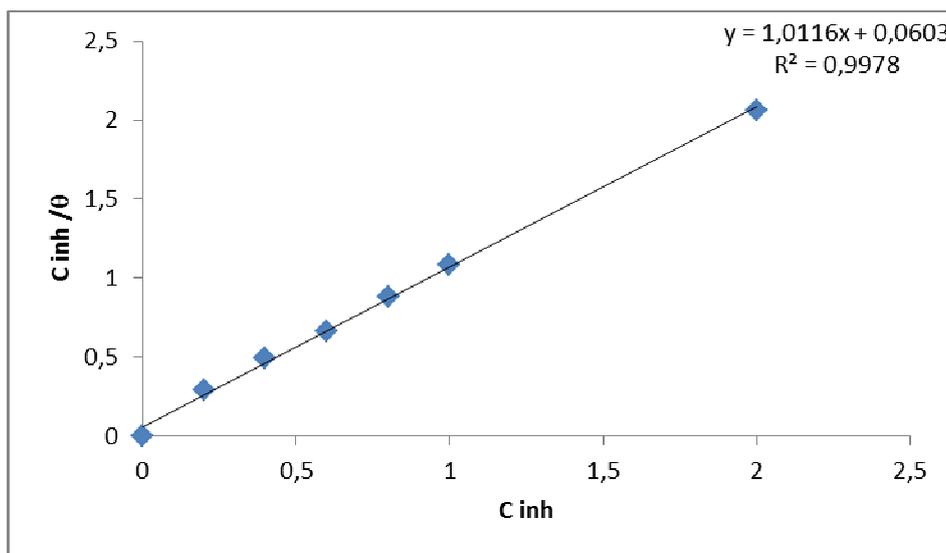


Figure V.10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'alliage d'aluminium dans HCl 1M en présence de KES à 25°C

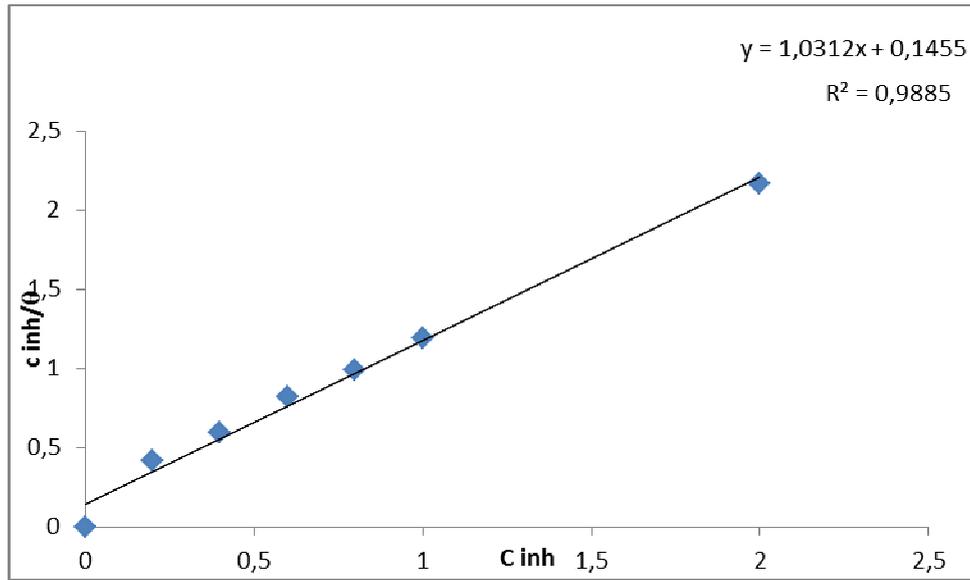


Figure V.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'alliage d'aluminium dans HCl 1M en présence de SLS à 25°C

La courbe C_{inh} / θ en fonction de la concentration est linéaire pour les 3 inhibiteurs (figure V.9, 10 et 11), cela montre que l'adsorption de ces substances organiques sur la surface de l'alliage d'aluminium en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.