

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par

HAROUNE Badiaa & KAIM Samra

Thème

Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs

Soutenu le : 04 Juillet 2019

Devant le jury composé de :

M ^{me} ALIOUANE Nabila	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} CHERCHOUR Nabila	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} AOUDIA Kahina	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur
M ^{me} BRINIS Naima	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Co-Encadreur

Année universitaire : 2018/2019

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

Remerciements

*Avant tout, Dieu merci de nous avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail. Au terme duquel, on tient à exprimer nos remerciements à **M^{me} AOUDIA Kahina**, de nous avoir honorée en acceptant de diriger ce travail, et qui nous a accordé le soutien et l'aide durant les différentes étapes, ainsi que pour ces précieuses orientations.*

*Nous voulons également remercier notre Co-Encadreur **M^{me} BRINIS Naima** pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec ses critiques minutieuses et ses précieuses orientations.*

*On tient également à remercier vivement **M^{me} ALIOUANE Nabila**, et **M^{me} CHERCHOUR Nabila** pour avoir consacrées leurs temps précieux à lire et à évaluer ce travail.*

*Nous remercions également tous les membres du laboratoire, les techniciens, les ingénieurs et les doctorants, plus particulièrement **Laldja** et **Naima SAIT** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

On tient également à associer à ce travail tous nos collègues de promotion nos enseignants qu'on a le plaisir de côtoyer pendant cette période de formation à l'Université de Bejaia.

Enfin nos remerciements sont adressés plus particulièrement à nos familles et nos amies qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous supporter tout au long des années.

Merci à tous, que dieu vous protège.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à :

Nos parents en témoignage de tout notre amour,

Tous les membres de nos familles,

Nos collègues et amis,

Et à tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.

Badiaa & Samra

Liste des abréviations et symboles

Liste des abréviations et symboles

Abréviations	Significations
Ba	Droite de Tafel anodiques
Bc	Droite de Tafel cathodiques
Ec	Potentiel d'équilibre de la réaction cathodique
Ea	Potentiel d'équilibre de la réaction anodique
i_{corr}	Courant de corrosion en absence de polysavon
i'_{corr}	Courant de corrosion en présence de polysavon
E_{corr}	Potentiel de corrosion
pH	Potentiel à hydrogène
η	Efficacité inhibitrice
e^-	Électron
rd	Radian
ER	Électrode de référence
CE	Contre électrode
ET	Électrode de travail
EDT	Électrode tournante à disque
Red	Réducteur
Ox	Oxydant
CCl₄	Tétrachlorure de carbone
CO₂	Dioxyde de Carbone
SO₂	Dioxyde de sulfate
H₂S	Hydrogène sulfuré
CO	Monoxyde du carbone
Hg	Mercure
H₂	Dihydrogène
Fe	Fer
O₂	Dioxygène
Fe (OH) ₂	L'hydroxyde ferreux
Fe₂O ₃	Oxyde ferreux
FeO	Oxyde ferrique
Cl	Chlore

Liste des abréviations et symboles

NaOH	Hydroxyde de sodium
MV	Methylviologen
NaCl	Chlorure de sodium
Ca	Calcium
KCl	Chlorure de potassium
K₂SO₄	Sulfate de potassium
Zn	Zinc
c.m.c	Concentration micellaire critique
IMMM	L'institut des Molécules et Matériaux du Mans
CMS	Chlorométhylstyrène
P.N.B	Produit Nationale Brut
ISO	Organisation internationale de normalisation
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
OCP	Open Circuit Potentiel
Z	L'impédance électrochimique
R_p	Résistance de polarisation

Liste des figures

Chapitre I : Revus bibliographiques

Figure	Légende	Page
I.1	Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.	5
I.2	Corrosion électrochimique dite humide.	7
I.3	a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.	9
I.4	La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée	10
I.5	Corrosion par piqûres.	10
I.6	Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique.	11
I.7	Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn).	11
I.8	Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.	12
I.9	Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.	12
I.10	Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion.	13
I.11	Corrosion galvanique.	13
I.12	Corrosion sous contrainte.	14
I.13	Corrosion inter-granulaire.	14
I.14	Corrosion filiforme.	15
I.15	Diagramme de pourbaix du fer à 25°C.	16
I.16	Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du Fer en Solutions aérées.	18
I.17	Classification des inhibiteurs de corrosion.	22
I.18	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	23
I.19	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	24

Listes des figures et tableaux

I.20	Représentation schématique d'un tensioactif.	27
I.21	Représentation schématique des polysavons.	28
I.22	Représentation schématique du polysavon XCn.	29
I.23	Schéma des deux méthodes de synthèse des polymères amphiphiles cationiques.	30
I.24	Schéma de synthèse en 2 étapes des polysavons XCn.	31
I.25	Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl et MV, 20°C.	31

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

Figure	Légende	Page
II.1	Photo d'un montage de la cellule électrochimique.	38
II.2	Schéma de l'électrode à disque (EDT).	39
II.3	Écoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT.	40
II.4	Schéma de principe d'une électrode au calomel saturée (ECS).	40
II.5	Dispositifs expérimentaux de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.	41
II.6	Montage expérimental pour les mesures électrochimiques. Courbe (I - E), Chronoampérométrie et SIE.	42
II.7	Photo du composé organique type polysavons 80C12.	43
II.8	Courbe Log i en fonction de potentiel E et droite de Tafel (Échelle semi-Log).	48
II.9	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	50
II.10	Schéma représentant les signaux E(t) et I(t).	50
II.11	Diagramme de Nyquist.	52
II.12	Diagramme de Bode.	52

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie III.1 : Comportement électrochimique de l'acier en milieux chlorures et sulfates

Figure	Légende	Page
III.1	Photos récapitulatives des états des solutions 10 g/L 80C12/NaCl(a) 20 mM , (b) 25 mM et (c) 35mM gel turbide.	57
III.2	Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl, 20°C.	58
III.3	Photo de l'état de la solution 10 g/L 80C12/ K ₂ SO ₄ à 20 mM .	58
III.4	Évolution du potentiel d'abandon d'une électrode en acier à différentes concentrations (20, 25, 35 et 100mM), (a) NaCl et (b) K ₂ SO ₄ .	59
III.5	Courbes de polarisation cathodiques et anodiques tracées sur une électrode d'acier en solution, (a)NaCl et (b) K ₂ SO ₄ , à 100tr/min.	61
III.6	Courbes intensité-potentiel tracées sur une électrode d'acier en solution (a) 20 mM NaCl et (b) 20 mM K ₂ SO ₄ pour différentes vitesses d'agitations de l'électrode.	64
III.7	Courant limite de diffusion obtenu sur une électrode tournante d'acier en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\Omega^{1/2}$ de l'électrode. Solutions 20mM NaCl et 20mM K ₂ SO ₄ , b) Courant limite de l'oxydation du Fe.	65
III.8	Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl (20mM M), après différents temps d'immersion à 100 et 1000tr/mn.	67
III.9	État de surface d'une l'électrode en acier. a) avant immersion ; b) après 24 heures d'immersion dans une solution [NaCl]=20mM à 100 tr/mn ; c) après 24 heures d'immersion dans une solution [NaCl]=20mM à 1000tr/mn.	69
III.10	Figure III.10 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracé au potentiel de corrosion d'une électrode en acier, immergée durant 20 minutes dans le milieu : a) NaCl et b) K ₂ SO ₄ à différentes concentrations, la vitesse d'agitation est de 100 tr/mn.	70
III.11	. Figure III.11 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracé au potentiel de corrosion d'une électrode en acier, immergée durant 20 minutes dans le milieu : a) NaCl et b) K ₂ SO ₄ à deux vitesses d'agitation de 100 et 1000 tr/mn.	71

Listes des figures et tableaux

III.12	Figure III.12 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion d'une électrode d'acier, immergée dans le milieu 20mM NaCl pour différents temps d'immersion à 100 tr/mn, a) Dans toute la gamme de fréquences étudiée, b) en hautes fréquences.	72
---------------	--	-----------

Partie III. 2 : Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux agressifs au moyen d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique

III.13	Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl (20, 25 et 35mM) en présence et en absence de 10g/l 80C12, après 20 minutes de maintien au potentiel de corrosion à 100 et 1000tr/mn.	74
III.14	Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl 20mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à 100 tr/mn.	76
III.15	Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl 20mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à 1000 tr/mn.	77
III.16	Figure III.16 : photos des électrodes d'acier immergées dans différents milieux pendant 6h et 24h d'immersion à 100 et 1000 tr/mn. a) [NaCl]= 20mM à 100 tr/mn, pendant 6h d'immersion ; b) [NaCl]= 20mM + 10g/l 80C12 à 100 tr/mn, mn pendant 6h d'immersion ; c) [NaCl]= 20mM à 1000 tr/mn pendant 24h d'immersion ; d) [NaCl]= 20mM + 10g/l 80C12 à 1000 tr/mn, pendant 24h d'immersion.	79
III.17	Diagrammes d'impédance tracé au potentiel de corrosion à une vitesse de rotation de l'électrode de 100 tr/mn en milieu 20 mM NaCl + 10 g/l 80C12, Amplitude 10 mV.	79

Liste des tableaux

Chapitre I : Revus bibliographiques

Tableau	Légende	Page
I.1	Facteurs principaux de la corrosion.	19

Chapitre III : Résultats et discussions

Partie III. 1 : Comportement électrochimique de l'acier en milieux chlorures et sulfates

Tableau	Légende	Page
III.1	Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures et sulfates. Pour une vitesse d'agitation de l'électrode de travail égale à 100 tr/mn.	63
III.2	Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures et sulfates. Pour une vitesse d'agitation de l'électrode de travail égale à 1000 tr/mn.	63
III.3	Valeurs du coefficient de diffusion déduit de la pente des droites de Levich et figure III.7 calculé à partir de l'équation de Levich.	66
III.4	Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures [20mM NaCl] pour différents temps d'immersion. Pour deux vitesses d'agitation de l'électrode de travail 100 et 1000 tr/mn.	68

Partie III. 2 : Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux agressifs au moyen d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique

III.5	Variation en fonction de la concentration en NaCl des divers paramètres tirés des courbes courant-potentiel à 100 et 1000 tr/mn, en présence et en absence d'inhibiteur.	75
III.6	Paramètres électrochimiques du fer en milieu NaCl (20mM) en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différents temps d'immersions. À 100 tr/mn.	77
III.7	Paramètres électrochimiques du fer en milieu NaCl (20mM) en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différents temps d'immersions. À 1000 tr/mn.	78

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1.introduction : corrosion et protection.....4

I.2.généralités sur la corrosion de fer et moyens de protection5

 I.2.1. Définition5

 I.2.2. Type de la corrosion.....5

 I.2.2.1. Corrosion chimique.....6

 I.2.2.2. Corrosion électrochimique6

 I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne)8

 I.2.3. Forme de la corrosion9

 I.2.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)9

 I.2.3.2. Corrosion localisés9

 a) Corrosion par piqûres10

 b) Corrosion sélective11

 c) Corrosion caverneuse12

 d) Corrosion par érosion12

 e) Corrosion galvanique13

 f) Corrosion sous contrainte14

 g) Corrosion intergranulaire14

 h) Corrosion filiforme.....15

 I.2.4. Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode15

 I.2.5. Effet de divers paramètres sur la corrosion.....15

 I.2.5.1. Effet de la température15

 I.2.5.2. Influence de pH.....15

 I.2.5.3. Régime hydrodynamique17

 I.2.5.4. Salinité18

 I.2.5.5. Influence de l'oxygène.....18

I. 3. Rappels théoriques sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion20

 I.3.1. Introduction20

 I.3.2. Origine et historique20

Table des matières

I.3.3. Définition et propriétés	20
I.3.4. Le degré (Pouvoir) d'inhibition	21
I.3.5. Les classes d'inhibiteurs	22
I.3.5.1. Nature des molécules inhibitrices	22
I.3.5.1.1. Les inhibiteurs organiques	22
I.3.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	22
I.3.5.2. Mécanismes d'action électrochimique.....	23
I.3.5.3. Mécanismes d'action inter-faciale	23
I.3.6. Mécanismes d'inhibition	24
I.3.7. Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion.....	25
I.3.8. Utilisations industrielles des inhibiteurs	25
I.3.9. Efficacité inhibitrice d'un polysavon (80C12) : composé réducteur de frottement hydrodynamique.....	26
I.3.9.1. Introduction	26
I.3.9.2. Définition	27
I.3.9.3. Auto-assemblage de composés amphiphiles.....	27
I.3.9.4. Structure chimique, nomenclature et synthèse.....	28
I.3.9.5. Comportement en solution	29
I.3.9.6. Synthèse des polysavons XCn	29

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

II.1. Introduction.	38
II.2. Dispositif expérimental	38
II.2.1. Cellule électrochimique.....	38
II.2.1.1 Électrode de travail	39
II.2.1.2 Électrode de référence (ER).....	40
II.2.1.3 Contre électrode (CE)	41
II.2.2. Montages expérimentaux pour les mesures électrochimiques.....	41
II.3. Milieu d'étude.....	42
II.4. Méthode d'étude électrochimique	43
II.4.1. Chronopotentiométrie	43
II.4.2. La voltamètre (Courbe courant-potentiel)	44

II.4.2.1. Droites de Tafel	47
II.4.2.2. Détermination de la vitesse de corrosion.....	49
II.4.3. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	49
II.4.3.1. Principe	49
II.4.3.2. Représentation graphique	51

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction	55
--------------------	----

Partie III.1

Comportement électrochimique de l'acier en milieux chlorures et sulfates

III.1. Introduction	57
III.2. Choix des concentrations en ions agressifs	57
III.3. Résultats obtenus sur le comportement de l'acier en milieu NaCl et K ₂ SO ₄	59
III.3.1. Courbe chronopotentiométrique	59
III.3.2. Courbes de polarisation.....	60
III.3.2.1. Influence de la concentration en anions agressifs (chlorures et sulfates) .	60
III.3.2.2. Influence de la vitesse de rotation	64
III.3.3.3. Influence du temps d'immersion.....	67
III.3.3. Mesures d'impédance électrochimique : Étude de la corrosion de l'acier.....	69
III.3.3.1. Influence de la vitesse de rotation	70
III.3.3.2. Influence du temps d'immersion	71

Partie III.2

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux agressifs au moyen d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique

III.1. Introduction	73
III.2. Résultats obtenus sur le comportement de l'acier en milieu NaCl en présence de 10g/l 80C12	73
III.2.1. Tracé des courbes de polarisation : influence de la concentration en chlorure.....	73
III.2.1.1. Influence du temps d'immersion.....	76
III.2.2. Mesures d'impédance électrochimique	79
Conclusion.....	89
Conclusion générale	83

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux hautement recommandés pour plusieurs activités industriels, sont malheureusement le siège de la corrosion lorsqu'ils sont en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La corrosion était toujours un grand problème mondial qui touche non seulement les secteurs industriels mais aussi les individus étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

Du point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations [1]. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques [2]. Afin de lutter contre cette dégradation, diverses générations de systèmes de protections ont été mises au point et parmi les plus utilisées, la protection par inhibiteurs de corrosion qui a pris un essor considérable. En effet, l'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion dans différents milieux. Pour être efficace, un inhibiteur doit interagir avec des sites de réaction anodiques ou cathodiques pour retarder l'oxydation et réduire la réaction de corrosion et empêcher le transport d'espèces corrosives sur la surface métallique [3].

Les objectifs initiaux de cette étude est la mise en évidence du phénomène de corrosion de l'acier en milieu agressifs tel que le chlorure de sodium et le sulfate de potassium et mettre à profit les propriétés inhibitrices d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique (C.R.F.H) pour démontrer son rôle sur l'inhibition de la corrosion de l'acier sous conditions d'écoulement laminaire [4,5]. Nous avons donc opté pour une formulation à base d'un polysavon de type tête, qui réunit à la fois les avantages des polymères et des tensioactifs. Il s'avère d'après une étude récente que ce type de polysavon, une fois dispersé dans l'eau conduit à des micelles cylindriques branchées par auto-assemblage et à des gels [6].

Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres :

Le premier chapitre constitue des généralités permettant d'apporter des notions fondamentales définissant la corrosion de l'acier et les inhibiteurs de corrosion.

Le second chapitre sera consacré à la présentation de différentes méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail.

Le troisième chapitre présente l'étude du comportement électrochimique de l'acier en milieu NaCl et K₂SO₄ en absence et en présence du polysavon (80C12), pour montrer le rôle de ce dernier sur la protection de l'acier contre la corrosion en présence d'ions agressifs à savoir les chlorures et les sulfates.

En fin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail termine cette étude.

Références bibliographiques

- [1] : I. BOURECHOUCHE, S. BOURDJAH, « Contribution à la résolution du problème de corrosion de la partie supérieure du dock flottant de l'e.r.e.n.a.v de Bejaia », mémoire de Master, Université A. Mira Bejaia, (2012).
- [2] : M. FAUSTIN, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [3] : Y. BELLOUL, C. DJOUDER, « Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l'inhibition de la corrosion du cuivre », Mémoire de Fin d'études, Université A. Mira Bejaia, (2018).
- [4] : L. CHAAL, « Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts », thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia, (2005).
- [5] : C. DESLOUIS, « Étude par une méthode électrochimique du transport de matière dans un liquide en écoulement turbulent. Application à la réduction de la traînée hydrodynamique », Thèse de doctorat, Université de Paris 6, (1975).
- [6] : M. TALANTIKITE, « Caractérisation structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traînes », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2017).

Chapitre I :
Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique**I.1.Introduction**

Les métaux, à l'exception des métaux précieux tels que l'or et le platine, que l'on trouve à l'état naturel sont toujours extraits de minerais, les métaux ont donc toujours tendance à évoluer vers un état stable, qui correspond à leur état d'origine, c'est-à-dire à leur forme oxydée [1]. Autrement dit ils sont exposés à un phénomène dit « la corrosion ».

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [2].

Les aciers sont largement employés pour les structures industrielles, ils sont souvent employés dans les stations de pompages et les conduites d'eau qui se corrodent au contact des eaux naturelles surtout dans le sud. L'eau naturelle contient du chlorure de sodium et de sulfate de sodium qui malheureusement, constituent le plus souvent des milieux agressifs pour l'acier. Leur résistance à la corrosion dépend fortement d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les contraintes qui lui sont imposées... [3].

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion [4], l'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [2].

Le but de ce chapitre consiste à rappeler les données bibliographiques nécessaires pour positionner le contexte de notre étude. On y décrira tout d'abord le phénomène de corrosion en particulier la corrosion de l'acier. On introduira ensuite les notions sur les inhibiteurs de corrosion notamment l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs.

I.2. Généralités sur la corrosion du fer et moyens de protections**I.2.1. Définition**

D'après la norme internationale **ISO 8044 (1999)**, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [5]. Ou encore comme une réaction interrassiale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [6,7].

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (Figure I.1).



Figure I.1 : photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

I.2.2. Type de la corrosion

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O_2 , CO , etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable [6]. Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer trois types de corrosion :

I.2.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolytique ou sur action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2) [8,9]. Dans ce cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. On peut cependant citer l'exemple d'une corrosion chimique par une phase liquide [10] comme l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4). Il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [11]. Ce type de corrosion est généralement rencontré dans les industries produisant ou utilisant les acides [12].

I.2.2.2. Corrosion électrochimique

Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique [13] qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs [8,14] elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [15]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique [11], de ce fait, un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [8,14].

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher (Figure I.2) :

- ✓ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux,
- ✓ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...),
- ✓ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même,
- ✓ **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même [16].

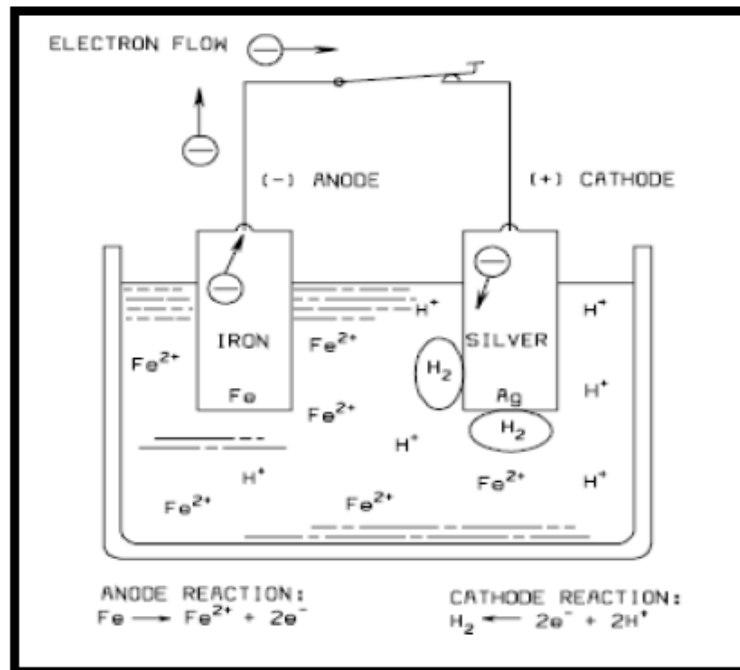


Figure I.2: corrosion électrochimique dite humide [16].

▪ Mécanisme de la corrosion électrochimique de fer

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) [17] :



Avec : **Red** est la forme réduite,

Oxⁿ⁺ est la forme oxydée.

La corrosion électrochimique de fer peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



Quand le fer se corrodé, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique) [18].

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante : (processus appelé dépolariation)



En ajoutant les équations (I.2) et (I.4) qui font intervenir la réaction :



On obtient l'équation (I.6)



L'hydroxyde ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l' O_2 doit diffuser. Le pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturé est d'environ 9.5. La couleur de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique [18] :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturé a un pH presque neutre [19].

I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique [10]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique et est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [12].

I.2.3. Forme de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [20] :

- ❖ La corrosion uniforme,
- ❖ La corrosion localisée [21].

I.2.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (figure I. 3) [22], Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [23]. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très couteux [24].

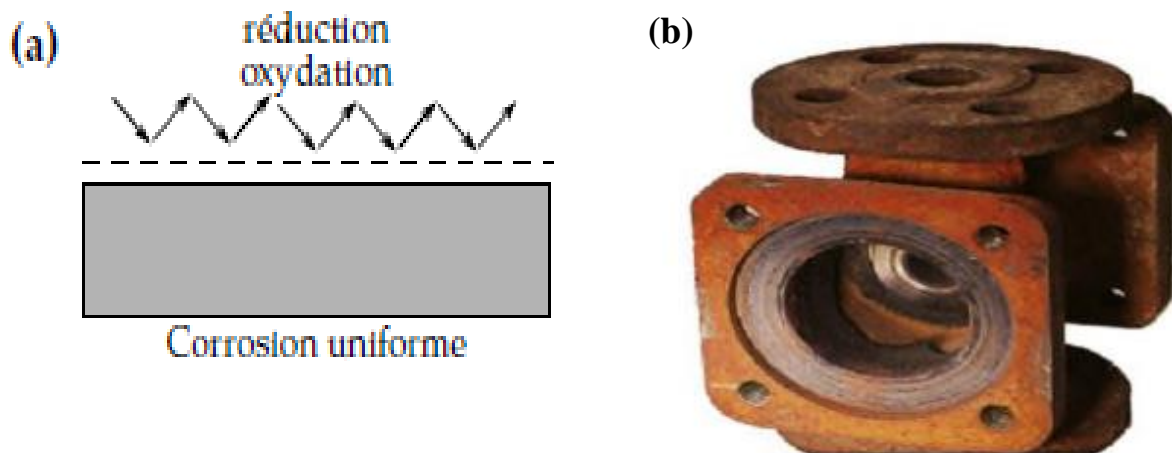


Figure I.3. a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme [25], b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [26]

I.2.3.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Figure I.4), elle peut avoir plusieurs formes [27,28], De façon globale, Si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [7].

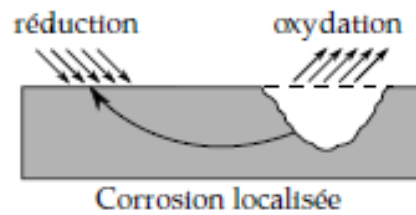


Figure I.4 : La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [25].

Les différentes formes de la corrosion localisée incluent :

a) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure I.5) [29]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces [22]. Le phénomène de piqûration, de nature stochastique, est souvent difficile à prédire. Sa cinétique peut être élevée. La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées [30].

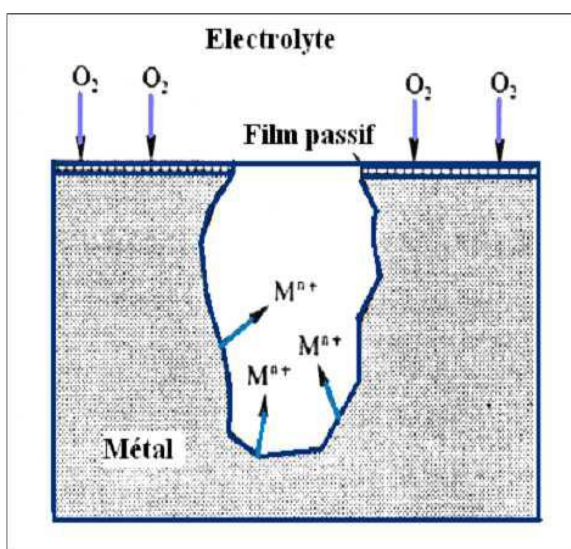


Figure I.5 : Corrosion par piqûres [31].

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématisée sur la figure I.6. Il existe des formes étroites et profondes figure. I.6(a), des piqûres cavernes figure. I.6(b) ou des formes hémisphériques figure. I.6(c), souvent décrites dans la littérature [32, 33].



Figure I.6 : Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernue (c) hémisphérique [34].

b) Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [20]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons [24].

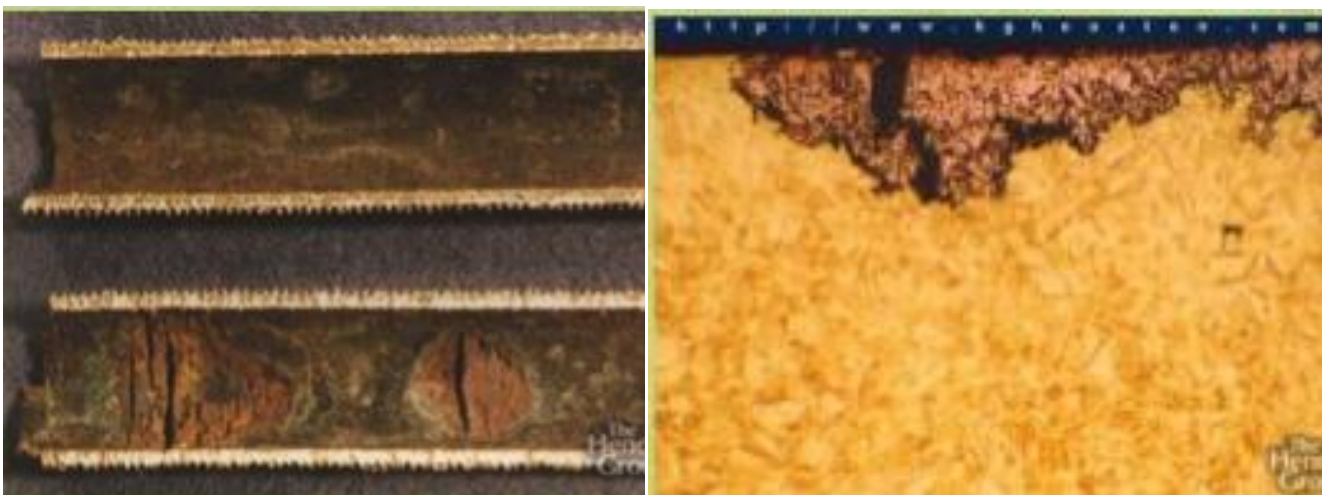


Figure I.7: Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [35].

c) Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [36]. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [5]. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc....[1].



Figure I.8: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [35].

d) Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) [20], Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Voir la figure I.9 [36].



Figure I.9: Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [35].

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [36] et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la figure I.10[20].

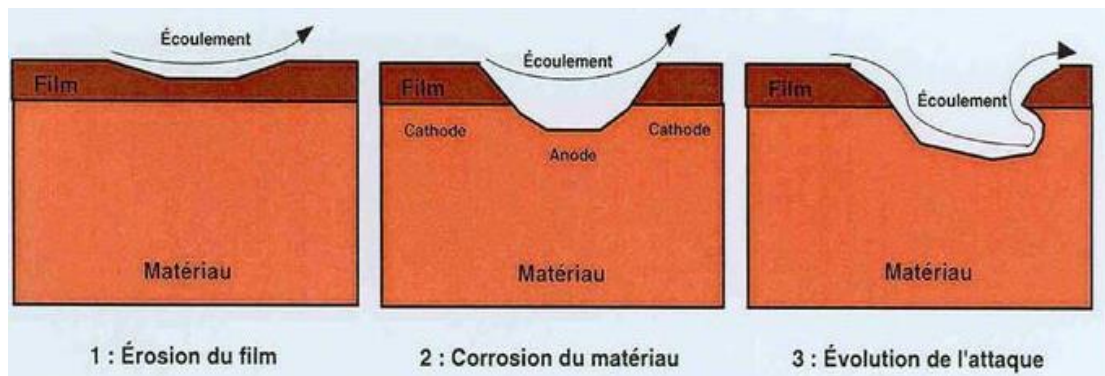


Figure I.10: Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [26].

e) Corrosion galvanique

Dite aussi corrosion bimétallique c'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [23,26,36] (Figure I.11). Cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des installations. Par exemple, des erreurs de montage de la statue de la liberté occasionne l'accès d'eau a des dispositifs constitués d'alliages cuivreux et d'acier au carbone dont la corrosion s'est trouvée accélérée de façon importante par contact avec les alliages cuivreux [24].

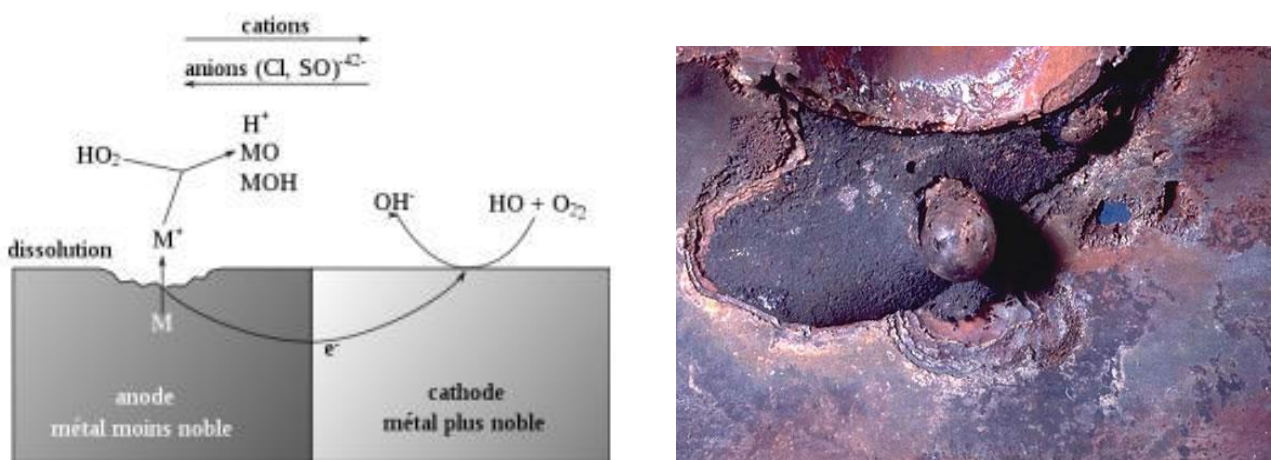


Figure I.11 : Corrosion galvanique [5].

f) Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [22].

Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres :

- ✓ La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C ;
- ✓ Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- ✓ La corrosivité du milieu : présence de Cl^- , H_2S ou milieux caustiques NaOH , les milieux chlorurés et meilleurs même dans les milieux H_2S [1].

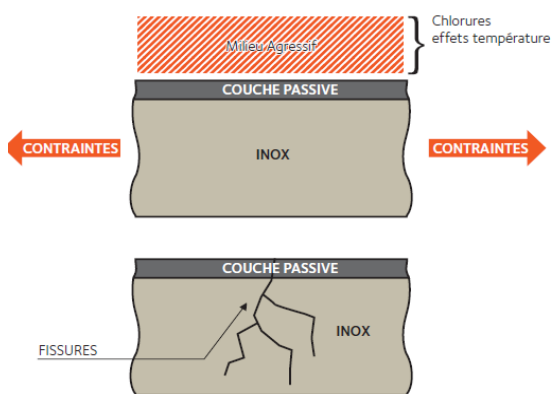


Figure I.12 : Corrosion sous contrainte

g) Corrosion intergranulaire

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [37].

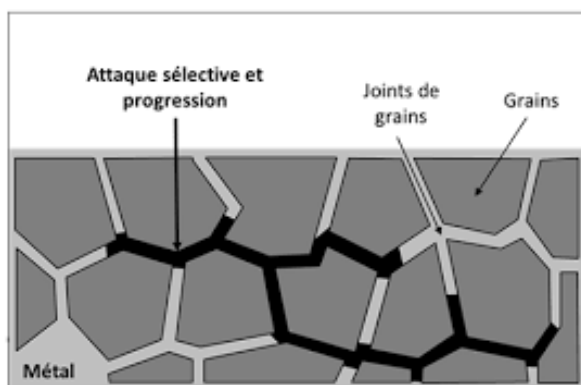


Figure I.13 : Corrosion inter-granulaire

h) La corrosion filiforme

Corrosion qui se produit dans certains revêtements sous forme de filaments filiformes distribués aléatoirement comme la peinture par exemple (Figure.I.14) [38].



Figure I.14 : corrosion filiforme.

I.2.4. Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode

La condition nécessaire pour provoquer la corrosion d'un métal donné, est d'avoir un système accepteur (subissant une réduction), capable d'échanger des électrons avec le système donneur d'électrons (le métal) qui subit une oxydation anodique. Autrement dit, si la tension d'équilibre du premier système est supérieure à celle du second, la corrosion de ce dernier est thermodynamiquement possible.

Donc pour qu'un métal se corrode, il est nécessaire (en absence de courant extérieur) qu'il existe dans la solution, un constituant oxydant tel que le potentiel d'équilibre E_c de la réaction cathodique soit plus élevé que le potentiel d'équilibre E_a de la réaction anodique de dissolution du métal. La condition de corrosion est donc : $E_c > E_a$ [21].

I.2.5. Effet de divers paramètres sur la corrosion**I.2.5.1. Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [39].

I.2.5.2. Influence du pH

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques sont dues au pH de la solution. POURBAIX a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou stable vis à vis du réactif. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [40,41].

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

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

Ces réactions sont représentées par des droites d'équilibre dans les diagrammes de POURBAIX **E-pH** et divisent le plan en domaines où seule une espèce donnée est thermodynamiquement stable [42].

Selon l'état et la nature de l'espèce considérée on distinguera 3 domaines :

- ✓ Les domaines de corrosion (espèce stable : ion, solide poreux)
- ✓ Les domaines de passivité (espèce stable : solide isolant)
- ✓ Les domaines d'immunité (espèce stable pure).

La représentation du diagramme de corrosion du fer est donnée par la figure I.15 [43].

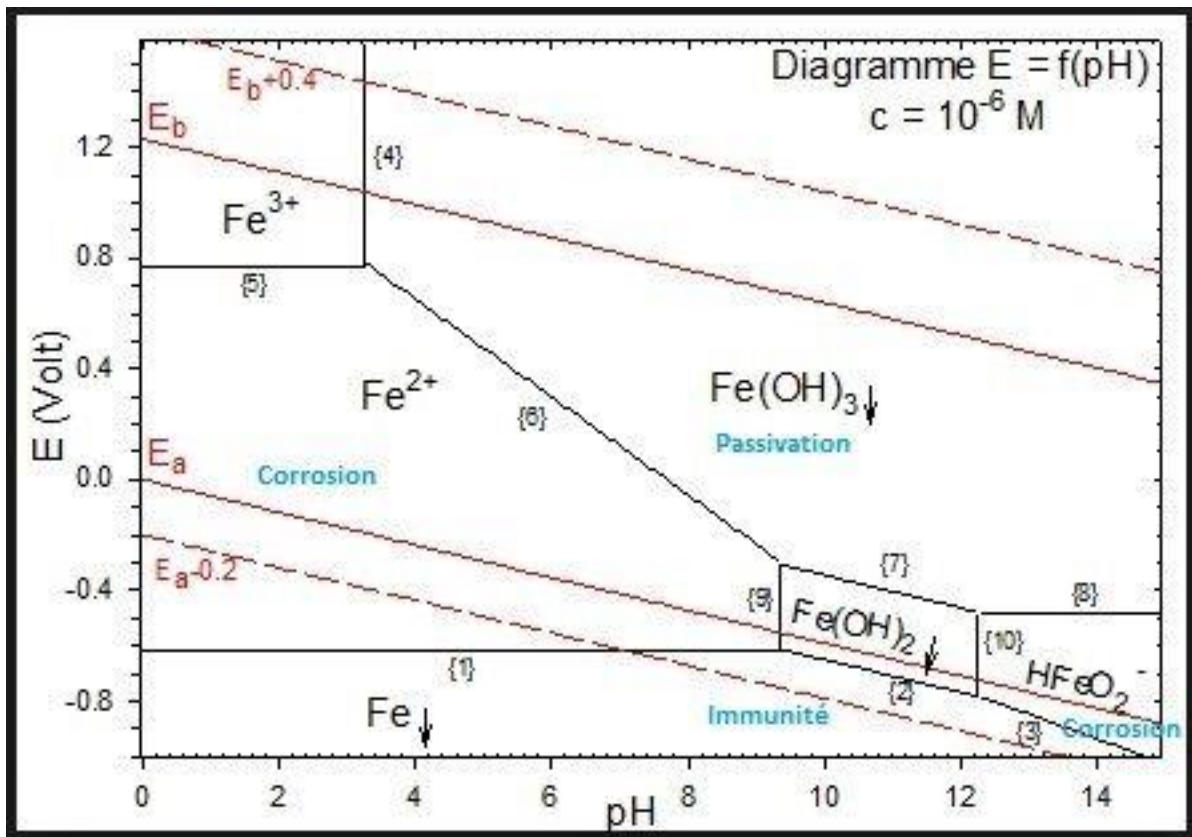


Figure I.15 : Diagramme de pourbaix du fer à 25°C [43].

Rappelons que l'on définit habituellement trois états déterminant la tendance à la corrosion d'une combinaison métal / solution aqueuse :

- ✓ Immunité : la corrosion est thermodynamiquement impossible ;
- ✓ Corrosion : la corrosion est thermodynamiquement possible, et se déroule sans interférences ;
- ✓ Passivation : la corrosion est thermodynamiquement possible, mais la vitesse de corrosion est réduite, voire bloquée par des processus qui la freinent. [3].

Lors de nos expériences, le pH de l'eau en équilibre avec l'air est de 6,7 à température ambiante. On se trouve donc dans le domaine où il y a possible corrosion du fer et où il y a formation de Fe^{2+} . Le couple mis en jeu, dans nos conditions, est donc Fe/Fe^{2+} . Les équations mises en jeu dans ces conditions sont [44] :



L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort. Le fer va donc réagir avec l'eau. À partir des demi-équations électroniques, nous obtenons l'équation bilan :



Cette équation montre qu'il faut deux molécules d'eau pour oxyder un atome de fer en ions Fe^{2+} . Ces ions sont solubles dans l'eau. La corrosion en milieu aqueux conduit donc à un passage du fer en solution.

I.2.5.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de la matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [45].

I.2.5.4. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité électrique du milieu aqueux [46].

La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins telle que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [39].

L'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans l'eau saturée en oxygène à température ambiante est représentée sur la figure I.16. La vitesse de corrosion augmente rapidement avec la concentration pour atteindre un maximum à 3%, puis elle décroît. Cette dernière devenant inférieure à celle mesurée dans l'eau distillée quand la saturation est atteinte et cela est expliqué par la diminution de la solubilité de l'oxygène. La présence de sels peut donc causer d'énormes dégâts aux installations industrielles [47].

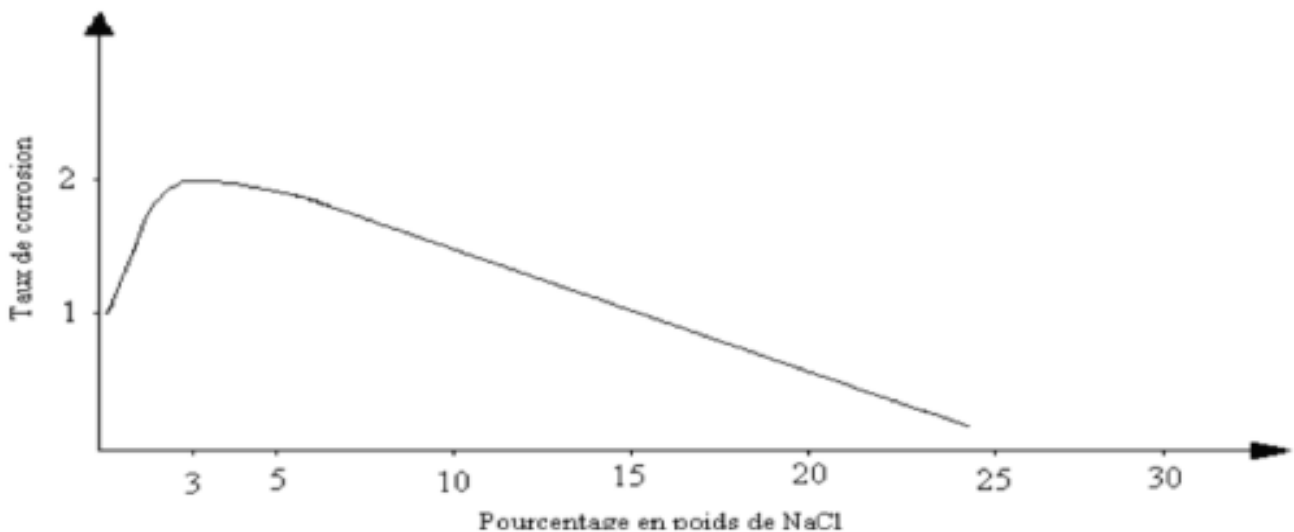


Figure I.16 : Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du Fer en Solutions aérées.

I.2.5.5. Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois

physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ à 20°C pour une salinité de 35 %. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ [48].

La présence d'oxygène dissout dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est plongée 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 [48].

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau I.1).

Tableau I. 1 : Facteurs principaux de la corrosion [49,50].

Le milieu (environnement)	Le matériau (métal)	Facteurs dépendant du temps	Facteurs définissant les conditions d'emploi
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentration du réactif ▪ Teneur en oxygène ▪ Ph du milieu ▪ Température ▪ Pression ▪ Présence de solutés ▪ Le pouvoir oxydant 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Composition de l'alliage ▪ Procédés d'élaboration ▪ Structure et microstructure ▪ Impuretés ▪ Traitement thermique et mécanique ▪ Les contraintes appliquées ou résiduelles... 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vieillessement ; ▪ Tensions mécaniques ▪ Modification des revêtements protecteurs 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ État de surface ▪ Forme des pièces ▪ Emplois des inhibiteurs ▪ Procédées d'assemblage

I. 3. Rappels théoriques sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion**I.3.1. Introduction :**

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux et une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion, c'est-à-dire des substances qui, ajoutées en très faible quantité au milieu corrosif, réduisent, voire stoppent, l'attaque du métal [51].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [52].

I.3.2. Origine et historique

Tout comme bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme un mécanisme à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant sur la matière de celles-ci, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on dénombre moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. De nombreux articles ont été ensuite rédigés ; traitant entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des raffineries de pétrole... Ces articles publiés dans la période 1945-1954 témoignent du grand développement technologique en matière de procédés d'inhibition. Depuis, un nombre croissant d'ouvrages ou d'articles traitant de ce domaine de la science des matériaux a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [53].

I.3.3. Définition et propriétés

La définition d'un inhibiteur selon la norme 18044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [4].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées. Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- ❖ Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico- chimiques du milieu ou du métal,
- ❖ Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants ;
- ❖ Être soluble et dispersible dans le milieu ;
- ❖ Être efficace à faible concentration ;
- ❖ Respecter les normes de non-toxicité ;
- ❖ Être peu onéreux [54].

I.3.4. Le degré (Pouvoir) d'inhibition

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le degré d'inhibition R , ou rendement d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur [55]. Le rendement d'inhibition s'exprime selon l'équation suivante :

$$R = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} * 100 \quad (\text{Eq.I.1})$$

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

Le taux de corrosion s'exprime également selon l'équation suivante [55] :

$$\text{Taux de corrosion} \left(\mu \frac{\text{m}}{\text{an}} \right) = \frac{0,129 I_{\text{corr}} EW}{dA} \quad (\text{Eq.I.2})$$

Avec :

I_{corr} : la densité du courant de corrosion [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$],

A : la surface d'acier exposé [cm^2],

EW ou W/n : poids équivalent [g],

d : masse volumique [g/cm^3].

I.3.5. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure I.17) :

- ✓ Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- ✓ Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film)).
- ✓ Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) [44].

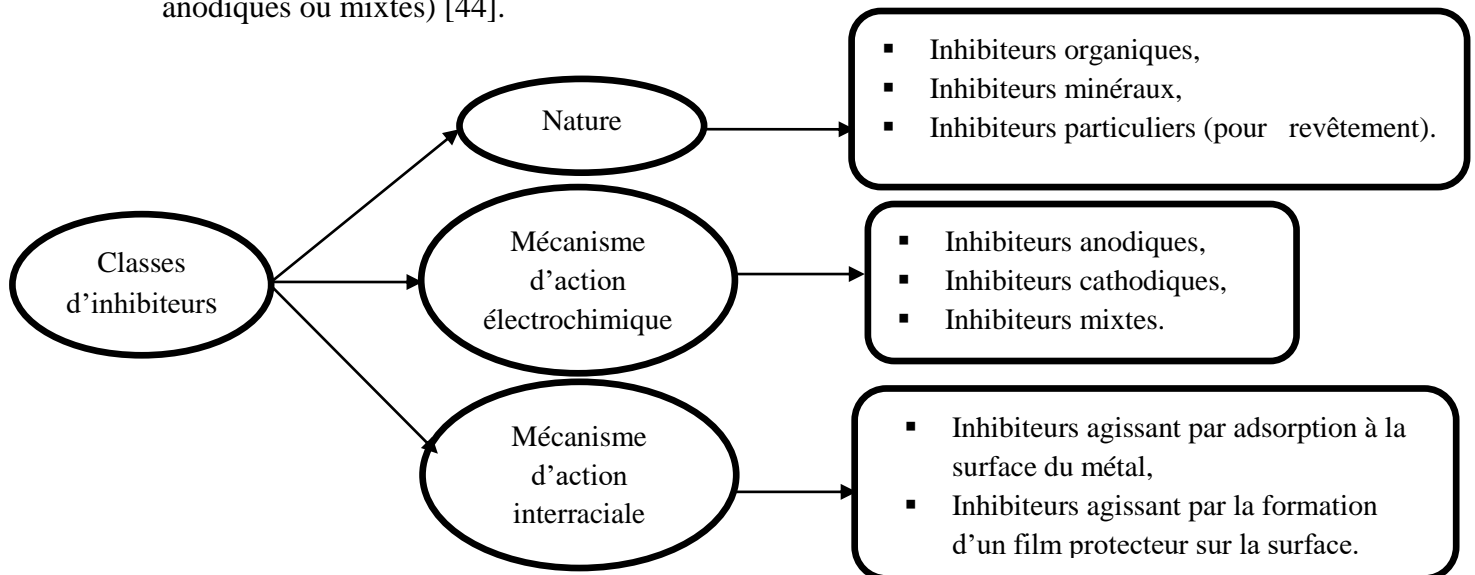


Figure I.17. Classification des inhibiteurs de corrosion [4].

I.3.5.1. Nature des molécules inhibitrices

I.3.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile pour des raisons de propriété industrielle.[57]

I.3.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO^{4n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ... [58,59]

I.3.5.2. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés) [52].

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [2] (Figure I.18).

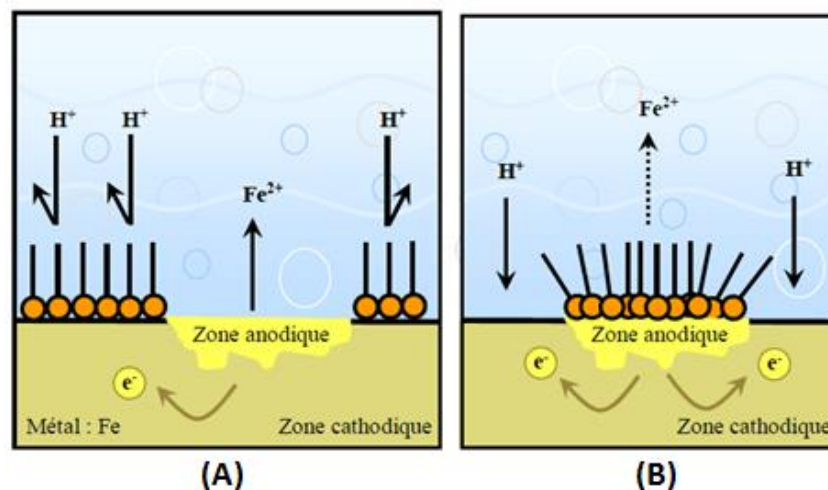


Figure.I.18 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [60].

I.3.5.3. Mécanismes d'action inter-faciale

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption qui est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [61]. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité [4] (Figure I.19). Soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat. Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat

corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

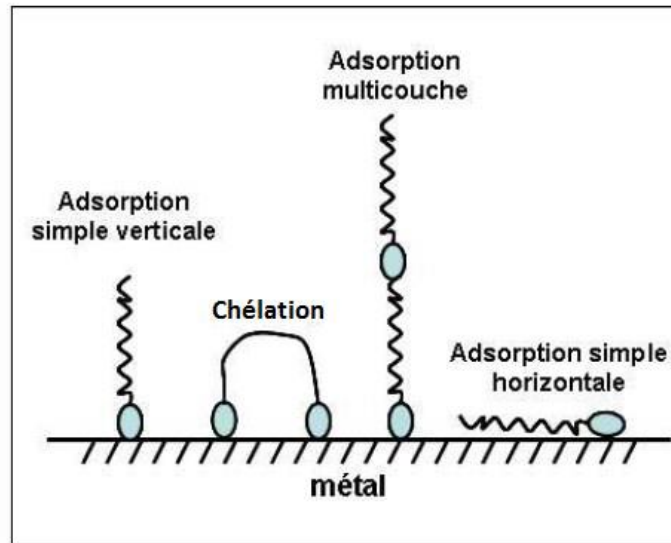


Figure I.19: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [2].

I.3.6. Mécanismes d'inhibition

Les différentes réactions matériau/électrolyte peuvent être inhibées par plusieurs façons dont les plus importantes sont [62] :

- L'adsorption : pour ce type d'action, l'inhibiteur est le plus souvent une molécule organique assez volumineuse comportant un groupe polaire qui s'adsorbe à la surface du métal à protéger et ralentit soit la réaction de dissolution du métal, dans ce cas nous avons un inhibiteur anodique soit la réaction de réduction des oxydants, dans ce cas nous avons un inhibiteur cathodique. L'action de l'inhibiteur peut également être mixte.
- La passivation : lorsqu'un métal a une zone de comportement passif, on ajoute une substance oxydante qui favorise la formation de la couche protectrice passive.
- L'élimination de l'oxydant : dans ce cas on ajoute une substance qui consomme l'oxygène dissous dans le milieu agressif.
- La précipitation : l'inhibiteur précipite à la surface du métal, crée une barrière de diffusion pour l'oxygène et gêne également la diffusion des ions métalliques dissous vers la solution et, de ce fait, augmente la surtension anodique. Il est très malaisé de faire la distinction entre ces deux derniers mécanismes lors d'essais pratiques car la nature des couches superficielles formées est souvent très difficile à déterminer [51].

I.3.7. Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion

Il existe quelques méthodes pour évaluation l'action des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion des métaux. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

- La méthode de la perte de poids ;
- Mesure du potentiel de corrosion ;
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel ;
- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion ;
- La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- Dosage du métal dissous par absorption atomique [6].

I.3.8. Utilisations industrielles des inhibiteurs

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. À tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [2].

I.3.9. Efficacité inhibitrice d'un polysavon (80C12) : composé réducteur de frottement hydrodynamique**I.3.9.1. Introduction**

On peut modifier significativement le comportement d'un fluide newtonien sous écoulement par ajout de faibles quantités d'additifs tels que les polymères à haut poids moléculaire, les fibres ou les tensioactifs. Il a été montré que certains systèmes s'auto-assemblent en milieu aqueux pouvant ainsi rendre la solution viscoélastique et conduire conjointement au phénomène de réduction de frottement hydrodynamique. Ce phénomène se produit lorsqu'on injecte de très faibles quantités de certains additifs dans la couche limite turbulente entre une paroi et un fluide en mouvement relatif.

Ces mêmes travaux ont montré que le fait de réduire le frottement, implique une diminution de la vitesse de cisaillement pariétal. La réduction de frottement s'accompagne également de la réduction du transport de matière. Ceci peut se traduire alors par la diminution de la vitesse de corrosion dans la mesure où le processus cathodique régissant la vitesse de corrosion, comme la réduction de l'oxygène dissous en milieux aqueux, est lui-même atténué [63,64]. En effet, ces composés ont la propriété de s'adsorber aux interfaces. C'est cette dernière propriété qui est responsable de l'effet inhibiteur de corrosion manifesté par certains de ces composés [65].

Récemment, une étude a montré qu'un polysavon (80C12) composé d'un squelette polystyrène auquel sont liées des amines tertiaires portant des chaînes alkyles de 12 carbones forme des micelles dans l'eau dont la forme est cylindrique. Une étude du transfert de masse sur une électrode à disque tournant et des mesures rhéologiques ont permis de mettre en évidence le caractère viscoélastique des solutions de polysavon, ce caractère viscoélastique est responsable du phénomène de réduction de frottement hydrodynamique recherché [66].

L'objectif principal de ce travail de recherche est d'examiner le rôle du polysavon 80C12 dans la réduction de la corrosion et ainsi montrer une synergie, si possible entre l'inhibition de la corrosion des métaux et la réduction de frottement hydrodynamique. Ce thème faisait partie d'un travail de recherche initié par le Dr. K. AOUDIA à la suite d'un mémoire de master intitulé : Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l'inhibition de la corrosion du cuivre », réalisée par Y. BELLOUL et C. DJOUDER. Ces auteurs ont montré que l'adjonction dans le milieu d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique (80C12) est un remède efficace pour lutter contre la corrosion susceptible de se produire sur des surfaces métalliques en cuivre en milieu acide [67].

Durant ce travail, nous allons présenter un travail traitant de la corrosion électrochimique de l'acier en milieux agressifs. Ensuite nous allons étudier le rôle d'une nouvelle formulation de composés réducteurs de frottement hydrodynamique à base d'un polysavon (80C12) vis-à-vis du

comportement de l'acier en milieu sulfate et chlorure. À travers cette étude, nous allons tenter de montrer l'importance de l'utilisation du polysavon (80C12) pour lutter contre le phénomène de corrosion.

I.3.9.2. Définition

Les polysavons sont des polymères amphiphiles composés d'unités de répétition dont la structure chimique est assimilable à un tensioactif monomère. Le concept de polysavons a été rapporté par Laschewsky[68]. Une des principales caractéristiques des polysavons est leur capacité à s'agréger de façon intramoléculaire, contrairement à la majorité des composés amphiphiles qui s'auto-assemblent uniquement de façon intermoléculaire [69].

I.3.9.3. Auto-assemblage de composés amphiphiles

Les molécules amphiphiles se composent d'au moins deux parties, l'une est soluble dans un solvant sélectif (lyophile) et l'autre est insoluble (lyophobe). Dans l'eau, on parle de groupes hydrophile et hydrophobe. Les tensioactifs moléculaires (Figure I.20) sont considérés comme des molécules amphiphiles [70], composées de groupements polaire et apolaire [69]. La structure chimique des polysavons combine les caractéristiques d'un polymère et celles d'un tensioactif monomère « classique ».

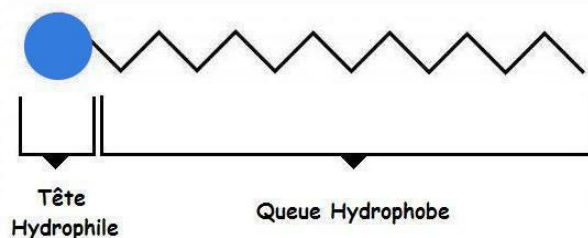


Figure I.20: Représentation schématique d'un tensioactif [69].

À très faible concentration, ces espèces sont libres (non associées), on parle d'unimères.

Au-dessus d'une certaine concentration, nommée concentration micellaire critique (CMC), les unimères s'agrégent pour former des micelles. Les interactions hydrophobes conduisent à l'empilement des groupements hydrophobes, afin de minimiser les contacts avec l'eau. Les groupes polaires forment une interface avec le solvant. La répulsion entre les têtes hydrophiles, à la surface de la micelle, limite le nombre d'agrégation des micelles. La compétition entre les forces attractives et répulsives définit la taille et la forme des auto-assemblages. Il existe plusieurs morphologies comme les micelles sphériques, cylindriques, vésiculaires et les membranes lamellaires. Ces différentes morphologies présentent divers avantages et sont adaptées à plusieurs champs

d'application. D'un point de vue rhéologique, chaque morphologie montre des propriétés caractéristiques. Par exemple, la transition micelle sphérique vers cylindrique induit une augmentation importante de la viscosité du fluide [71].

I.3.9.4. Structure chimique, nomenclature et synthèse

Il existe plusieurs stratégies de synthèse permettant d'obtenir des polysavons :

- La polymérisation de tensioactifs possédant un site polymérisable (surfmers). La polymérisation peut se faire dans un solvant non sélectif, ce qui est difficile dans le cas d'un surfer ionique, ou directement dans l'eau, on parle alors de polymérisation en phase micellaire.
- La polycondensation ou polyaddition de réactifs non amphiphiles qui forment un fragment tensioactif après réaction. Cette stratégie est particulièrement utilisée pour les polysavons de type « chaîne principale »
- La modification chimique d'un polymère précurseur, soit par greffage d'un fragment tensioactif sur un site réactif du polymère, soit par réaction d'un réactif hydrophobe sur un polymère hydrophile ou vice versa.

Le type de géométrie des polysavons, la densité en greffons tensioactifs, la structure chimique et la nature du squelette polymère impactent considérablement le comportement en solution des polysavons. Dans la plupart des cas, les polysavons sont chargés et peuvent être considérés comme des polyélectrolytes avec de multiples greffons hydrophobes [72].

Selon la position du point d'attache des fragments tensioactifs sur la chaîne principale du polymère, plusieurs types de géométrie peuvent être obtenus (Figure I.21) :

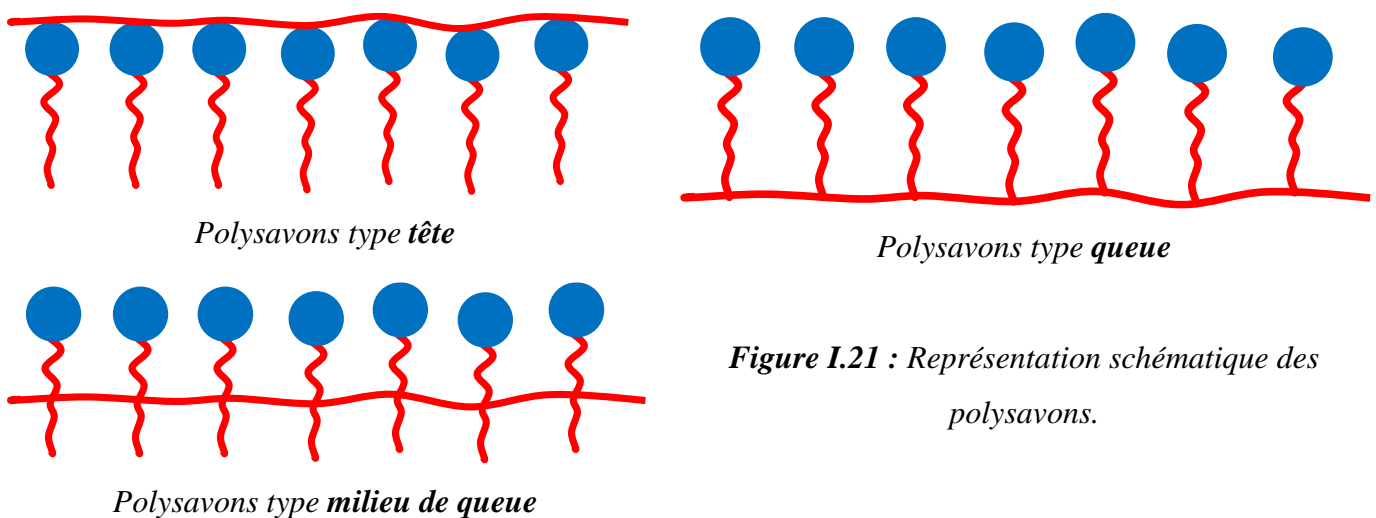


Figure I.21 : Représentation schématique des polysavons.

I.3.9.5. Comportement en solution

Lors de leur mise en solution dans l'eau, les greffons hydrophobes des polysavons s'agrègent pour former des microdomaines hydrophobes, quelle que soit leur concentration, les polysavons n'ont donc pas de (c.m.c.). Cet effet polysavon est néanmoins observé pour des chaînes alkyles dont la taille est au minimum C8. Cependant, les polysavons ne sont pas tous solubles dans l'eau, leur solubilité dépend de la répartition des charges le long du squelette polymère, *i.e.* du type de géométrie.

Les polysavons de type « tête », dont les têtes polaires sont « collées » au squelette polymère, sont généralement insolubles dans l'eau. En effet, la compétition entre la courbure à l'interface et la conformation de la chaîne polymère impose des contraintes trop importantes. Ainsi, lors de la dispersion dans l'eau, certains groupes polaires se retrouvent piégés dans le cœur hydrophobe, ce qui empêche la stabilisation de l'interface de l'agrégat.

Pour diminuer ces contraintes, l'ajout d'un espaceur entre soit les têtes polaires et le polymère soit les unités tensioactives est possible [69].

I.3.9.6. Synthèse des polysavons XC_n

Plusieurs travaux ont permis de développer une méthode de synthèses « simple » permettant d'obtenir des polysavons de type « tête ». Le copolymère amphiphile cationique en peigne obtenu peut être considéré comme une chaîne polystyrène sur laquelle sont greffés des tensioactifs, un ammonium quaternaire portant une chaîne alkyle grasse. Nous nommerons ce polysavon de type « tête » XC_n, où X et n correspondent respectivement à la densité de greffage et à la longueur de la chaîne alkyle pendante.

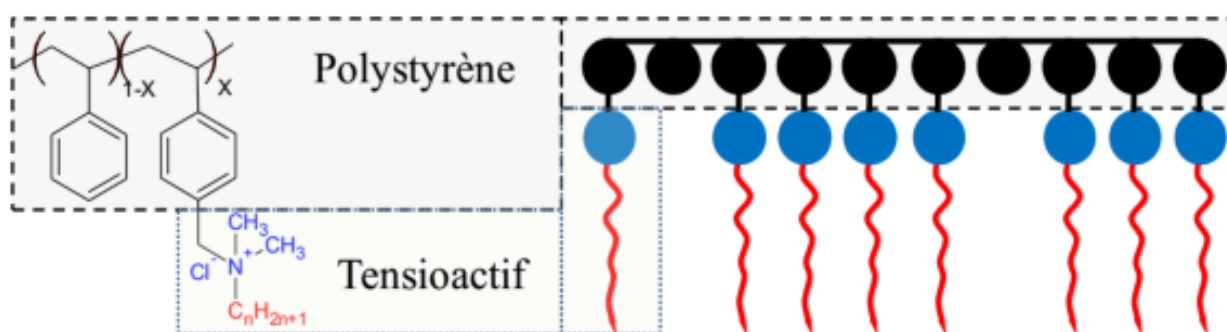


Figure I.22 : Représentation schématique du polysavon XC_n [69].

Contrairement à la majorité des polysavons de type « tête » les polysavons XC_n sont solubles dans l'eau pour X compris entre 35 et 80 % molaire. De plus, ces travaux ont montré que ces polymères s'auto-assemblent pour former des cylindres (X 65-80 % mole) [69].

Deux voies de synthèse sensiblement différentes mais complémentaires pour obtenir ces polymères ont été mises au point et expérimentées avec succès. La première voie consiste en la préparation de polymères précurseurs puis à la quaternisation de ces derniers. La seconde voie peut être vue comme l'inverse de la première car elle débute par la réaction de quaternisation de monomères précurseurs suivie ensuite de leur polymérisation. Le chemin réactionnel de chacune de ces deux méthodes est résumé sur la figure I.23 [73].

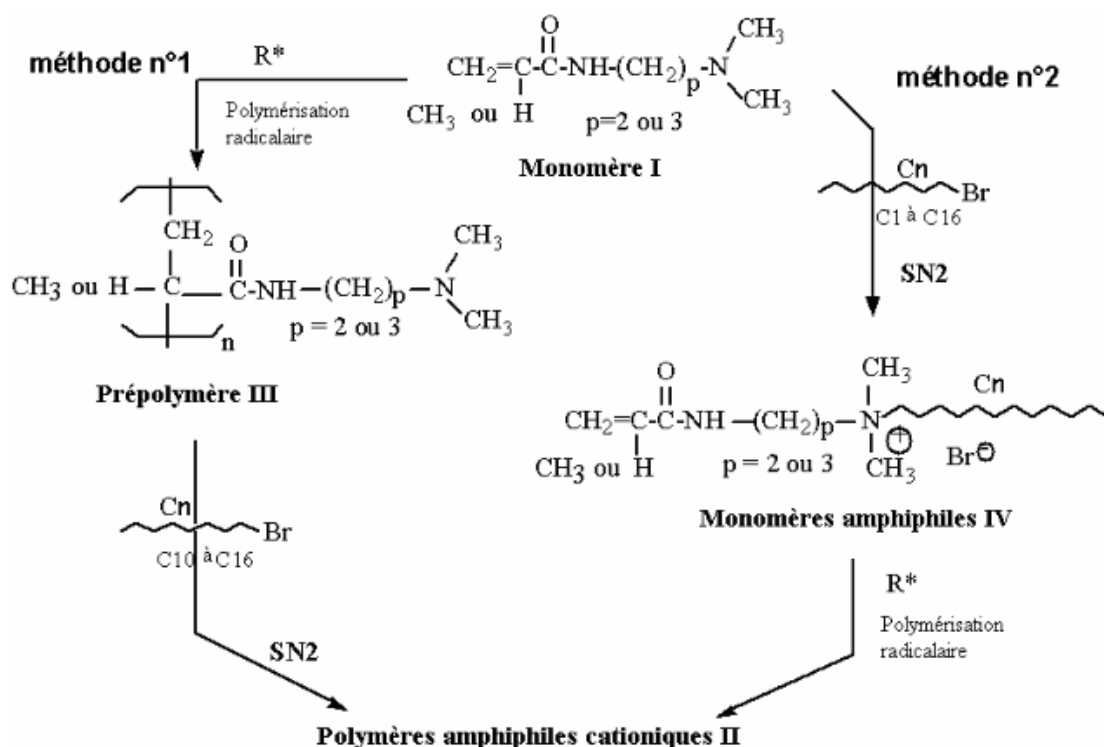


Figure I.23 : Schéma des deux méthodes de synthèse des polymères amphiphiles cationiques.

Dans ce travail le polysavon 80C12 utilisé a été synthétisé à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM). Le protocole de synthèse utilisé permet d'obtenir un polysavon 80C12 dont les propriétés d'autoassemblages dans l'eau conduit à des micelles cylindriques branchées et à des gels. La stratégie de synthèse développée comporte deux étapes (Figure I.24). Dans une première étape, le styrène et le chlorométhylstyrène (CMS) sont copolymérisés par voie radicalaire dans un solvant non sélectif, ce qui permet d'éviter les problèmes de réticulation en diluant les centres actifs. Le produit de cette étape est noté copoX, avec X la fraction molaire des unités CMS. Dans une seconde étape, les unités CMS sont quaternisées par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle de 12, 16 ou 18 carbones. L'utilisation de styrène comme comonomère permet de contrôler la densité de greffage (X), et évite de laisser des unités CMS dont la stabilité peut poser problème [74].

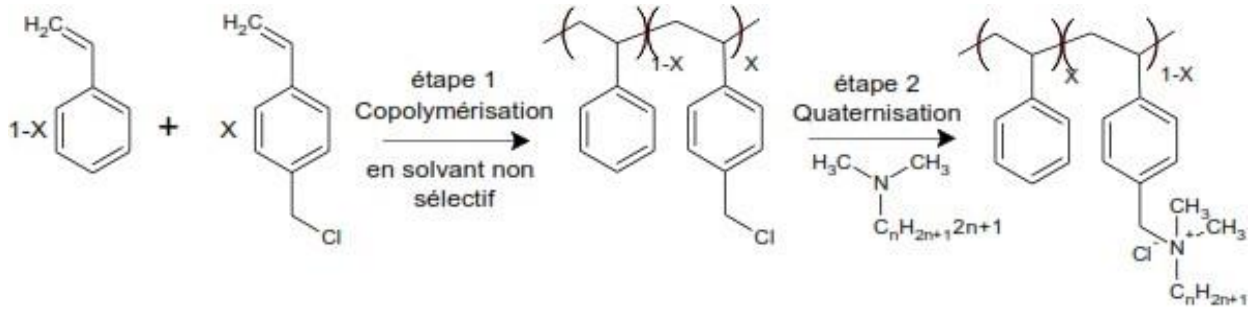


Figure 1.24 : Schéma de synthèse en 2 étapes des polysavons XCn.

Tous les auteurs qui se sont intéressés aux propriétés rhéologiques et réductrices de frottement des solutions affirment que seule la forme cylindrique des micelles peut induire le phénomène de réduction de frottement. On s'est donc intéressé aux propriétés rhéologiques et structurales des systèmes 80Cn en particulier le 80C12 qui est les seuls capables de former des micelles cylindriques. En effet, F. Dutertre [69] et M. Talantikit [74] ont rapporté des diagrammes d'états du 80C12 pour rendre compte de l'aspect des solutions à 20°C, en fonction de la concentration en polymère (C) et de la concentration en sel (Cs). Les solutions sont préparées selon le protocole décrit dans le chapitre « matériels et méthodes ».

Le diagramme d'état à température ambiante pour des solutions de 80C12 à 10 g/L auxquelles ont été ajoutées différentes quantités de KCl et du Methylviologen (MV), de manière à visualiser l'impact de l'ajout de ces électrolytes est représenté sur la figure I.25.

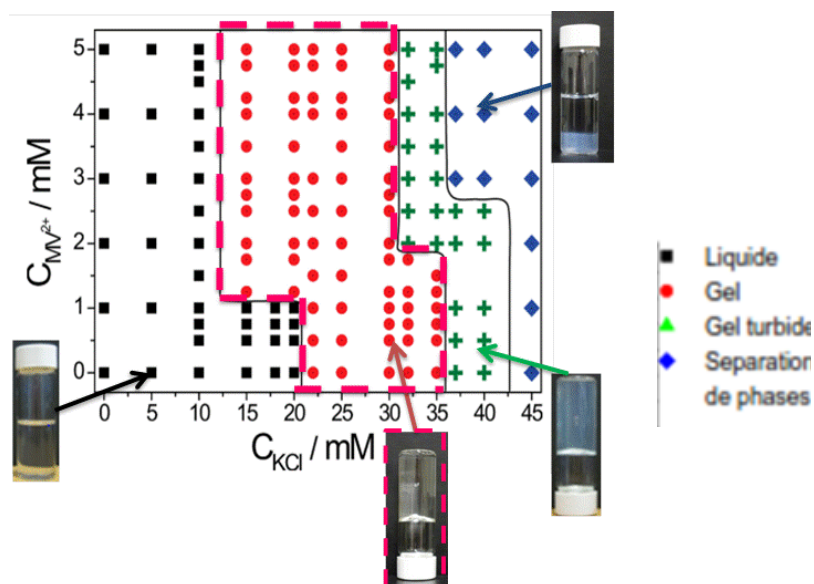


Figure I.25 : Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl et MV, 20°C.

Les observations macroscopiques des solutions de 80C12 dans l'eau laissent apparaître 4 états distincts (Figure.I.25) que l'on définit comme suit :

- Liquide : Les liquides sont peu visqueux et semblables au solvant.
- Réseau : L'échantillon ne coule pas de façon spontanée sous son propre poids.
- Réseau turbide : Ils ont le même aspect que les « gels », mais présentent une turbidité visible à l'œil nu.
- Séparation de phase : Une phase dense en polymère sédimente et une phase similaire au liquide surnage [69].

Références bibliographiques

- [1] : STAINLESS EUROPE, « l'acier inoxydable et la corrosion », FR-93212, Arcelor Mittal la Plaine Saint Denis -Paris (2010).
- [2] : M. FAUSTIN, « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [3]:K.DOB, «Étude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone en milieu Aqueux, Influence des traitements thermiques», mémoire de Magister, Université 20 août 1955-Skikda (2012).
- [4] : I. BOUALI, « Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Université de Lorraine, Nancy, France (2018).
- [5] : A. MAILLET, « interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats a 10 ans de contact », Thèse de doctorat, L'université de Poitiers, (2012).
- [6] : D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (TM volume 12), Edition presses polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [7] : K. E. HEUSLER, D. LANDOLT, S. TRASATTI, « Electrochemical corrosion nomenclature », Pure and Appl. Chem. Vol. 61, 1989, p.19.
- [8] : R. MEHIBIL, « Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de Magister ; Université de Skikda (2008).
- [9] : D. NADIR, R. RABAH ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; Livre Edition : 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [10] : F. BOUMEGUET ; D. IABBASSEN, « Étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », Mémoire de fin d'études, Université A. MIRA – BEJAIA, (2017).
- [11] : J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, Métallurgie Générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [12] : A. HABCHI, « Étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20% » Master académique ; Université Kasdi Merbah Ouargla (2013).
- [13] : A. DJENNEL BAROUD ; H. BOUKABOUYA, « Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine : Application à l'inhibition de la corrosion des aciers », mémoire de Master université Dr Moulay Tahar-Saïda, (2017).
- [14] : S. BENZAADA. Cours de corrosion ; Livre en ligne.
-

- [15] : B. SUTTER, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, (1998).
- [16] : Jacques L., Protection contre la corrosion, Techniques de l'ingénieur, France, 1990.
- [17] : B. MESSAOUDI « Étude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de doctorat, Université de Sétif, Algérie (2003).
- [18] : S. SAADOUNE, « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », mémoire de Magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [19] : A. CHEKKAT ; « Étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. École militaire polytechnique, Alger (2006).
- [20] : N. BOUAMAMA ,S. MADENE, «Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin», Mémoire de fin d'études, Université A. MIRA-BEJAIA, (2015).
- [21] : N. AKILAL, « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de magister, Université A. MIRA – BEJAIA, (2004).
- [22] : M. SERGHINI IDRISSE, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V Rabat, Maroc (2016).
- [23] : S.KHERRAF, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister, Université de Skikda (2008).
- [24] : J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRÉCHET, P. COMBRADE, « MÉTALLURGIE. Du minerai au matériau », Dunod, 2e édition, Paris, 2002, p. 959.
- [25] : D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997).
- [26] : A. Col, M. COLOMBIÉ, MATÉRIAUX MÉTALLIQUES, « Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse ». Dunod, 2010.
- [27] : J.C. SCULLY, « Corrosion. Protection. Principes fondamentaux », MASSON Paris Milan Barcelone, 1995, p. 93.
- [28]: B.F. BROWN, A. AGRAWAL, « Localised Corrosion », eds. R. W. Staehle, NACE, Houston, Texas, 1974.
- [29] : C. NARGEL, « CORROSION DE L'ALUMINIUM », DUNOD, Paris, 1999, p. 92.
- [30] : C. F. PEREZ BROKATE, « Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires », thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, paris-France (2016).

- [31] : P. MARCUS and V. MAURICE, « Comparaison of Atomic Structures of Passive Films on Chromium and on Ferritic Stainless Steels », Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces CNRS-URA, Paris (1997).
- [32]: J. NEWMAN, D. N. HANSON, et K. Vetter, "Potential distribution in a corroding pit," *ElectrochimicaActa***22**, 829–831 (1977).
- [33]: R. M. PIDAPARTIET R. K. PATEL, "Investigation of a single pit/defect evolution during the corrosion process," *Corrosion Science* **52**, 3150– 3153 (2010).
- [34]: D. Di CAPRIO, C. VAUTRIN-UL, J. STAFIEJ, J. SAUNIER, A. Chaussé, D. Féron, et J. P. Badiali, "Morphology of corroded surfaces: Contribution of cellular automaton modelling," *Corrosion Science* **53**, 418–425 (2011).
- [35] : M. KHALED, « L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés », Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009, pages 12-13.
- [36] : A. MANSRI, « Composites à base de copolymères et de bentonite pour la coagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion », thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf, Oran (2016).
- [37] : L. DOCROS, « Le soudage manuel à l'arc électrique », Edition J. –B. Baillièere et Fils, Paris, 1971, p. 5.
- [38]: R. BABOIAN, "NACE Corrosion Engineer's Reference Book", NACE International the corrosion society, Houston, (2002).
- [39]: S. PAYAN, Thèse Doctorat, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », Université de Bordeaux (2001).
- [40]: I. LACOME, Thèse de doctorat INP Toulouse; (1994).
- [41]:E. S. IVANOV, «Inhibitors for Métal Corrosion in Acid Media, Metallurgy», Mscow, (Russia), (1986).
- [42]: J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y.BRÉCHET, P. COMBRADE, "Métallurgie – Du minerais au matériau, Cinquième partie: La corrosion", Ed. Masson, Paris, (1998).
- [43]: MAURICE BERNARD, « Cours de chimie minérale », Edition Dunod.
- [44]: S. LAPUERTA, « Étude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons », thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon-I(2005).
- [45]: A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, AND M. CHRISTOV, "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33–58, Jan. 2003.

- [46] : H. MAHFOUD, « inhibition de la corrosion de l'acier (A 516 Gr-70) par l'extrait de la plante *La miumflexuosum*T en dans l'acide chloridrique », Mémoire de Master, université Larbi Tebessi, Tébessa (2016).
- [47] : H.UHLIG,«corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).
- [48] : N. LEBOZEC, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Thèse Doctorat, Université de Bretagne Occidentale (2000).
- [49] : « Corrosion et inhibition des puits et collectes », Technip 1981, Paris, page 1.
- [50] : N. EL AMINE, Thèse de Doctorat Sciences, Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [51] : CLERC CLAUDE, « Étude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazol », Ingénieurs et architectes suisses n° 14, 109 (1983).
- [52] : A.FIALA, « synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition Application a la protection du cuivre en milieux Acides», Université Mentouri, Constantine (2007).
- [53] : E. HAMMER NORMAN, NACE (1973), 28-41
- [54] : I. GUENFOUD née BELFILALI , « Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique », Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen(2014).
- [55] : M. ALLAM , « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique »,mémoire de Master , Université Dr Moulay Tahar ,Saïda (2017).
- [56] : H. BRINIS,« synthèse et caractérisation d'u, inhibiteur pour la protection des conduites en acier au carbone :application aux circuits de refroidissement »,thèse de doctorat ,université Badji Mokhtar, Annaba(2014).
- [57]: J. BAPTISTE CAMBON, « Élaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD», Thèse de doctorat, l'Université Paul Sabatier – Toulouse III , Paris-France (2012).
- [58]: I.L. ROZENFELD, « Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments » Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [59]: C.C. NATHAN, «Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium»Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [60]: E. SCHASCHL. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.

- [61]: A. D. MC NAUGHT and A. WILKINSON, "adsorption," in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, vol. 62, Research Triangle Park, NC: IUPAC, 1990, p. 2171.
- [62] : VUQUANGKINH « Corrosion et protection des matériaux métalliques » coopération avec le vietnam.
- [63]: L. CHAAL, C. DESLOUIS, A. PAILLERET, B. SAIDANI; « On the mitigation of erosion–corrosion of copper by a drag-reducing cationic surfactant in turbulent flow conditions using a rotating cage”; *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7786 .
- [64]: Z. LIN, L. C. CHOU, B. LU, Y. ZHENG, H. T. DAVIS, L. E. SCRIVEN, Y. TALMON, J. L. ZAKIN; « Experimental studies on drag reduction and rheology of mixed cationic surfactants with different alkyl chain lengths »; *Rheol. Acta*, 39 (2000) 354.
- [65]: C. DESLOUIS; “Microscopic aspects of surfactants action on flow induced corrosion”; *Electrochim. Acta*, 48(2003) 3279].
- [66]: M. TALANTIKITE, K. AOUDIA, L. BENYAHIA, L. CHAAL, C. CHASSENIEUX, C. DESLOUIS, C. GAILLARD, B. SAIDANI, « Structural, Viscoelastic, and Electrochemical Characteristics of Self Assembled Amphiphilic Comblike Copolymers in Aqueous Solutions », *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, 2017, 121 (4), pp.867 - 875.
- [67] : Y.BELLOUL , C. DJOUDER , « Propriétés protectrices d’un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l’inhibition de la corrosion du cuivre », *Mémoire de Fin d’études*, Université A. Mira Bejaia, (2018).
- [68]: S. J. CANDAU, R. ODA, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 183–185, 5.
- [69] : F. DUTERTRE, « Structures et propriétés rhéologiques d’auto-assemblages de copolymères amphiphiles cationiques en peigne », thèse de doctorat, l’Université du Maine, France (2014).
- [70]: K. HOLMBERG, B. JÖNSSON, B. KRONBERG, B. LINDMAN, "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", John Wiley & Sons, Ltd, 2003, p. i.
- [71]: J. YANG, «Viscoelastic wormlike micelles and their applications » *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2002, 7, 276.
- [72] : I. ILIOPOULOS, « Association between hydrophobic polyelectrolytes and surfactants » *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1998, 3, 493
- [73] : F. BEZZAOUCHA, « Nouveaux polyamphiphiles cationiques : synthèse et étude de leur organisation en milieu aqueux et aux interfaces en relation avec leur structure », thèse de doctorat, université de lorraine, (2008).
- [74] : M. TALANTIKITE, « Caractérisation structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de trains », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2017).
-

Chapitre II :

Mise en œuvre expérimentale

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

II.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal [1]. Ce chapitre expose les méthodes électrochimiques utilisées lors de l'étude du problème de corrosion de l'acier dans une solution contenant des ions agressifs (chlorures et sulfates). La première partie, relative aux procédures expérimentales, est consacrée tout d'abord à un descriptif du principe de fonctionnement des différents appareils. Dans la suite de cette partie, sont présentées les solutions électrolytiques. La deuxième partie est consacrée aux méthodes d'études électrochimiques, stationnaires et non stationnaires.

II.2. Dispositif expérimental

II.2.1. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes électriques des réactions chimiques. Elle est composée de 2 électrodes (conducteurs métalliques) et une électrode de référence en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et d'un circuit externe. La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre (pyrex) et a une contenance de 100 mL. Dans la cellule, trois électrodes sont introduites, à savoir, l'électrode de travail (le substrat), l'électrode de référence et la contre électrode. Les électrodes sont introduites et maintenues à température ambiante et en atmosphère aérée. Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

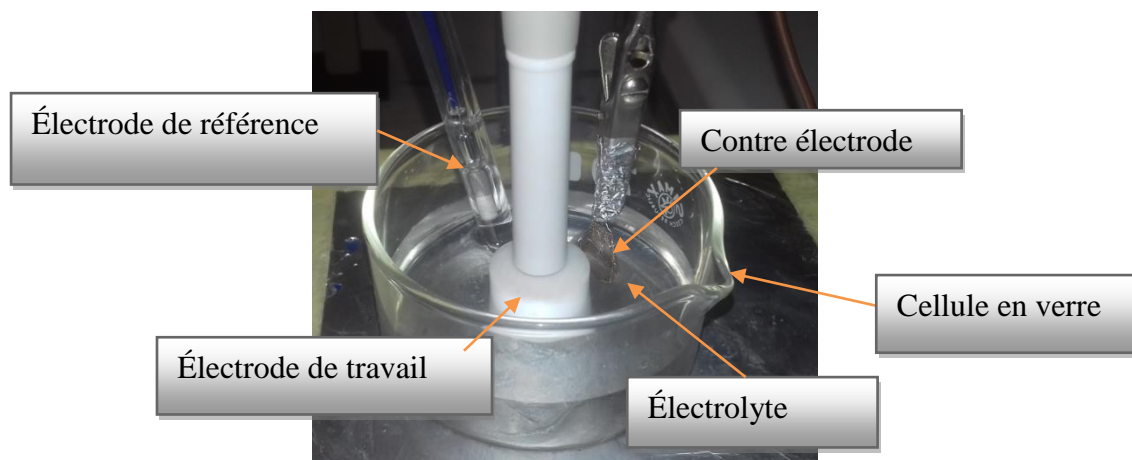


Figure II.1. Photo d'un montage de la cellule électrochimique.

II.2.1.1 Électrode de travail

C'est une électrode tournante à disque (EDT) en fer, reliée à une unité d'asservissement de vitesse de type, RADIOMETER, dont la vitesse de rotation est comprise entre 0 et 5000 tours par minute "r.p.m" (Figure II.2).

L'électrode est composée d'un cylindre en fer de surface active = 0.785 cm^2 , le cylindre est inséré en force au centre d'un embout de Téflon (PolyTétraFluoroEthylène). L'électrode est nettoyée par un polissage par papier abrasif à base de carbure de silicium (SiC) Grit 1000 puis 1200 ensuite rincée à l'eau distillée et essuyée avec du papier absorbant bien propre. L'électrode est sensée posséder la même surface active à chaque fois.



Figure II. 2. : Schéma de l'électrode à disque (EDT) [2].

Ce type d'électrode présente l'avantage de pouvoir réaliser une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode et permet de maintenir un transport reproductible de matière à sa surface et donc connaître exactement les conditions hydrodynamiques. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale (Figure II.3). L'électrode à disque tournant permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.

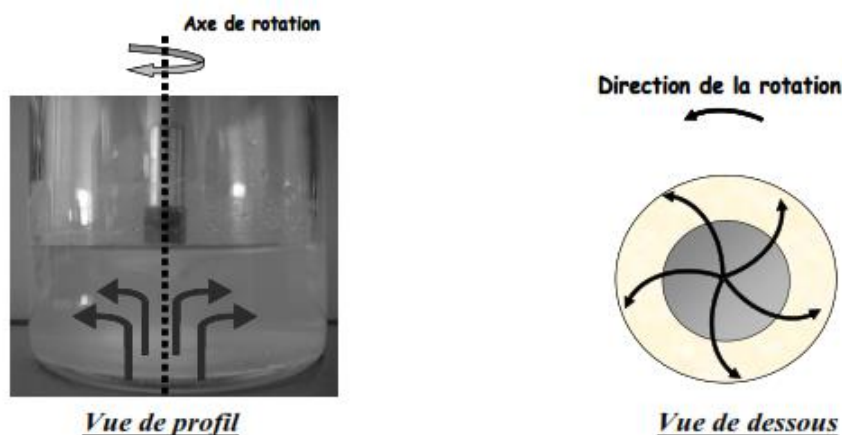


Figure II.3 : Écoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT [3].

II.2.1.2 Électrode de référence (ER)

C'est une électrode qui possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Les électrodes de références que nous avons utilisées pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) en milieu NaCl et (ESS) en milieu K_2SO_4 . Elle doit être placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique (Figure.II.4).

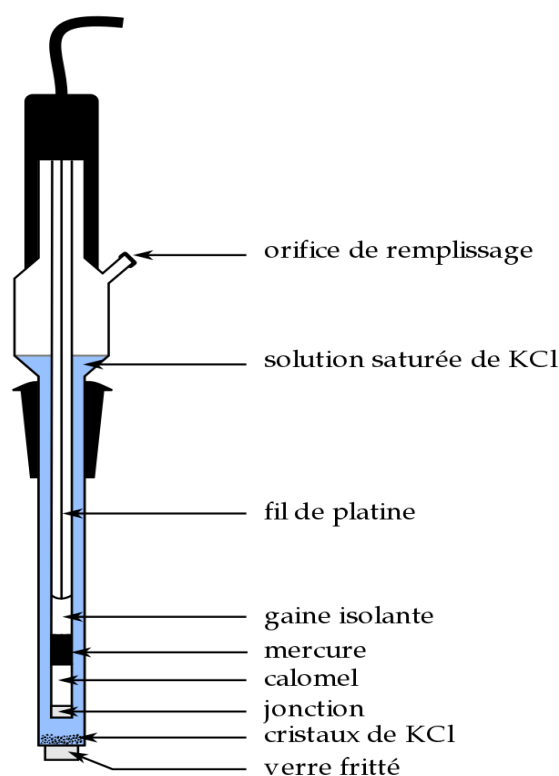


Figure II.4. Schéma de principe d'une électrode au calomel saturée (ECS).

II.2.1.3 Contre électrode (CE)

Aussi appelée électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine circulaire (métal inerte), son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule d'électrolyte (montage électrochimique à trois électrodes). Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes de champ électrique très concentré au voisinage d'électrode de travail.

II.2.2. Montages expérimentaux pour les mesures électrochimiques

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées avec deux potentiostats. Le premier montage (Figure II.5) est constitué d'un système d'asservissement PGP201 potentiostat/galvanostat de marque RADIOMETER COPENHAGEN. Ce potentiostat est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 1 permettant le traitement des données pour établir les relations entre le potentiel, le courant et le temps, dans le but de déterminer les différents paramètres électrochimiques.

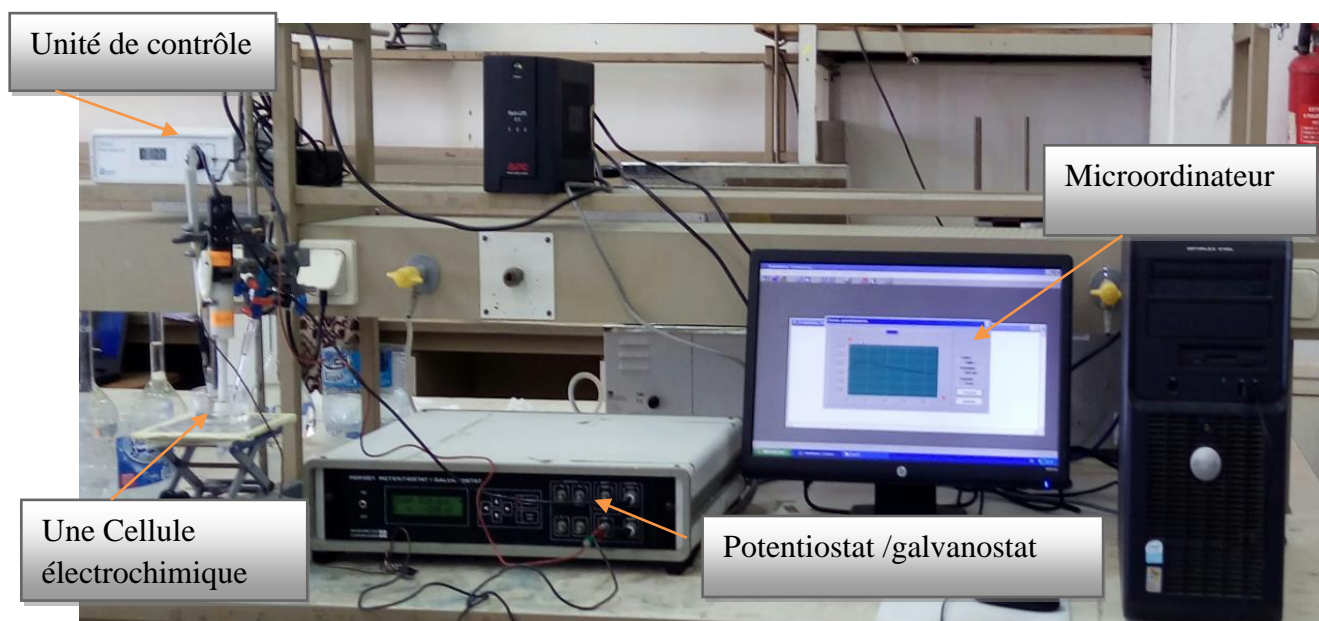


Figure. II.5. Dispositifs expérimentaux de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Le seconde Montage comporte une cellule à trois électrodes reliées à un Potentiostat/ Galvanostat de marque AUTOLAB (PGSTAT30), commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance (SIE). Cet appareil est piloté par un ordinateur. Le schéma du dispositif expérimental décrit précédemment est présenté et détaillé sur la figure II.6.



Figure II.6. Montage expérimental pour les mesures électrochimiques. Courbe (I - E), Chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

II.3. Milieu d'étude

Les tests de corrosion sont réalisés dans les solutions suivantes :

- ✓ Des solutions de chlorure de sodium (NaCl) (20 mM, 25mM, 35mM et 0,1M) préparées par dilution de NaCl concentré 0.1M dans l'eau distillée et constituant le milieu corrosif.
- ✓ Des solutions de sulfate de potassium (K_2SO_4) (20 mM, 25mM ,35mM et 0,1M) préparées par dilution de K_2SO_4 concentré 0.1M dans l'eau distillée.

L'inhibiteur étudié est un polysavon nommés 80C12. Il a été synthétisé à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) France et est constitué d'un squelette polystyrène auquel sont liées des amines tertiaires. Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans les solutions de NaCl et K_2SO_4 à une concentration de 10g/l. Nous avons choisi de travailler à cette concentration car des travaux récents [4,5] ont montré que 10g/l en 80C12 une fois dispersé dans l'eau conduit à des micelles cylindriques branchées par auto-assemblage et à des gels présentant des propriétés viscoélastiques.

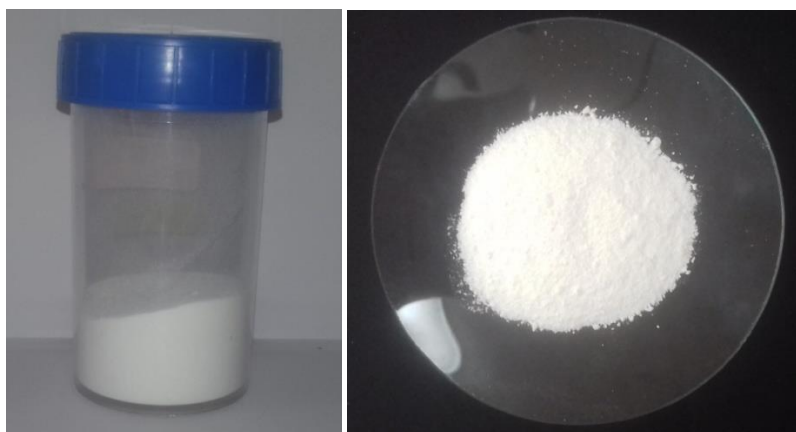


Figure II.7. Photo du composé organique type polysavons 80C12.

II. 4. Méthode d'étude électrochimique

Dans ce travail on a utilisé différentes méthodes expérimentales. L'aspect quantitatif de ces méthodes (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,) permet d'accéder à des vitesses de réactions et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité de film, ...) [6]. Les principales méthodes utilisées dans cette étude sont :

- ✓ Chronopotentiométrie ;
- ✓ Voltamétrie linéaire (courbe de polarisation) ;
- ✓ Spectroscopie d'impédance électrochimique.

II.4.1. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est l'une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié au cours du temps à un courant nul pour observer l'évolution naturelle de l'électrode dans un milieu donné. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion (E_{corr}) [2]. Il représente la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte, Cependant, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence.

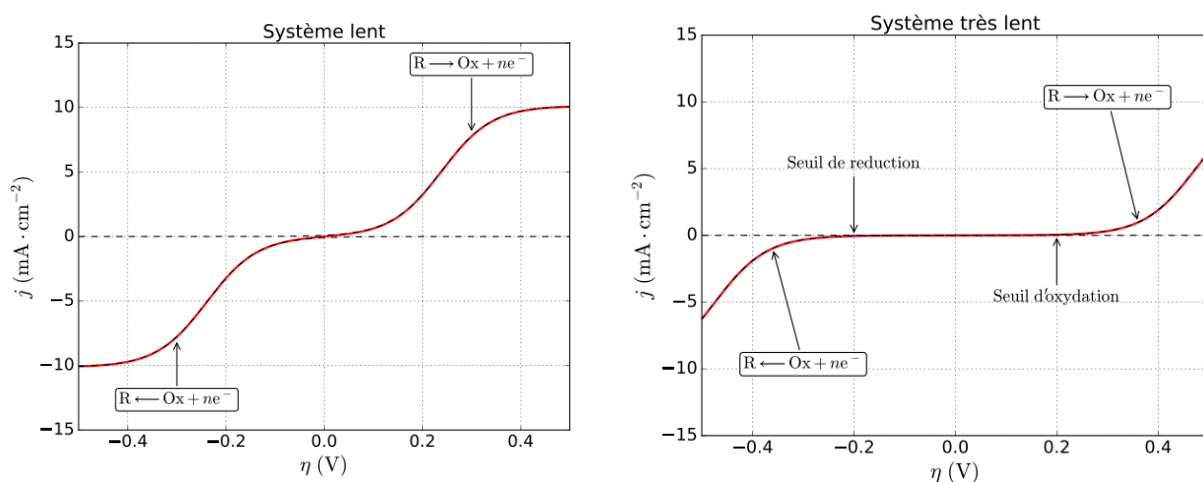
Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température [7].

Le suivi du potentiel de corrosion nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par apport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu agressif, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives. Au contraire, si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique E_{corr} se déplace vers des valeurs plus positives. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel [6].

II.4.2. La voltammétrie (Courbe courant-potentiel)

Une courbe courant-potentiel permet d'étudier, pour un système constitué d'une électrode de travail et d'un électrolyte donné, la cinétique globale du système. Celle-ci résulte à la fois de la cinétique de la réaction électrochimique (appelée aussi cinétique du transfert de charge) et de la cinétique du transport de matière dans l'électrolyte. La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Si le système est très lent, un seuil de surtension est nécessaire pour déclencher un courant d'oxydation ou de réducteur. Ce phénomène de seuil est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode, c'est-à-dire à la lenteur de la réaction électrochimique.



Contrairement au cas des systèmes rapides, il n'existe pas de domaine de potentiel où les réactions de réduction et d'oxydation se produisent simultanément. Lorsque le courant est positif, seule la réaction d'oxydation se produit, celle de réduction ayant une vitesse

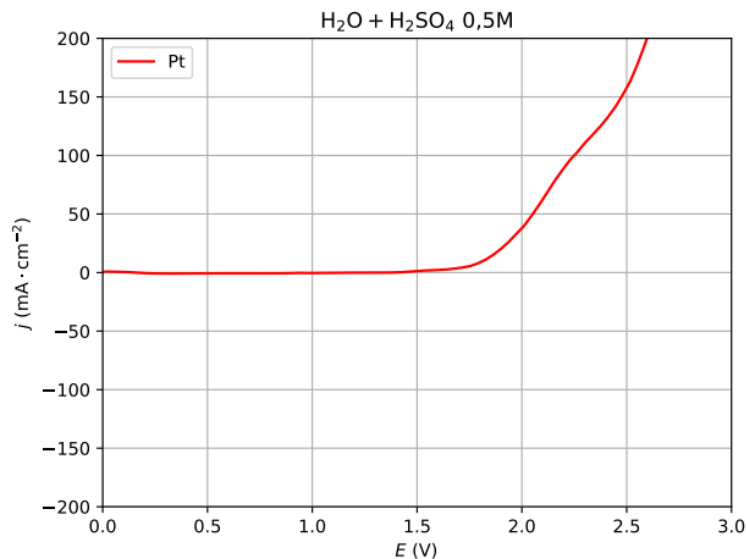
négligeable. Lorsque le courant est négatif, seule la réaction de réduction se produit, celle d'oxydation ayant une vitesse négligeable.

On considère le cas d'un électrolyte liquide dont le solvant est l'eau. L'eau peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction.

La réaction d'oxydation de l'eau est :



Pour tracer une courbe courant-potentiel de l'eau, il faut ajouter des ions pour augmenter la conductivité de l'eau. La courbe ci-dessous est obtenue avec une solution d'acide sulfurique de concentration 0,5 mol/ L. L'électrode de travail est en platine.



On voit que le courant d'oxydation apparaît pour un potentiel d'environ 1,7 V, largement au-dessus du potentiel standard apparent. Cela montre que l'oxydation de l'eau (sur le platine) est très lente.

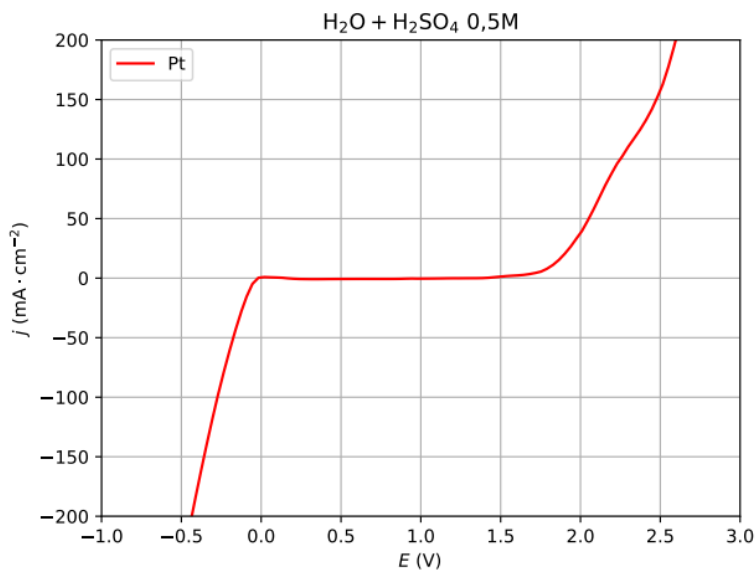
L'eau est aussi réduite selon la réaction :



Où



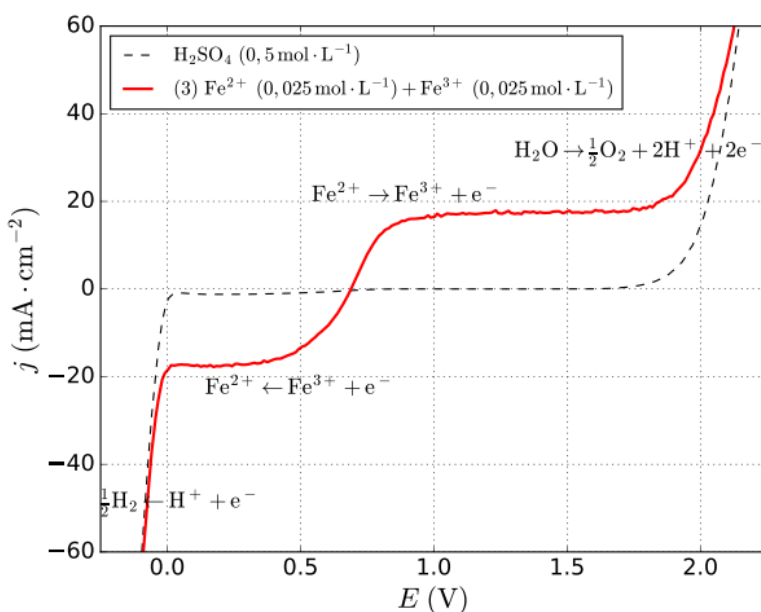
Voyons la courbe courant-potentiel complète obtenue avec une électrode de travail en platine dans la solution d'acide sulfurique (pH=0) :



Le courant apparaît dès que le potentiel est inférieur à 0 V, ce qui montre que la réduction de l'eau est rapide sur l'électrode de platine.

Le domaine d'électroactivité de l'électrolyte support est le domaine de potentiel dans lequel il est possible d'étudier une réaction électrochimique. Dans le cas de l'eau avec l'acide sulfurique pour sel de fond, sur une électrode de platine, le domaine d'électroactivité va de 0V à 1,7 V. Le domaine d'électroactivité peut dépendre du solvant, du sel de fond, du matériau des électrodes et du pH.

Voici par exemple la courbe courant-potentiel du couple Fe³⁺/Fe²⁺ sur une électrode de platine plongée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.



Le potentiel standard de ce couple (0,68 V) est bien dans le domaine d'électroactivité de l'électrolyte. Il s'agit d'un couple rapide sur l'électrode de platine. Le potentiel de Nernst de

ce couple lorsque les deux ions sont en égales concentrations est 0,68 V. Pour un potentiel supérieur à cette valeur, un courant d'oxydation apparaît, dû principalement à l'oxydation de Fe^{2+} puis l'intensité atteint la limite de diffusion. Vers 1,7 V, l'oxydation de l'eau apparaît ; l'intensité du courant de cette oxydation s'ajoute à celle d'oxydation de l'ion Fe^{2+} , qui continue à se dérouler. Sur la courbe courant potentiel de l'électrolyte support (solution aqueuse d'acide sulfurique), on remarque la présence d'un petit courant de réduction pour un potentiel inférieur à 0,6 V. Il s'agit de la réduction du dioxygène dissous dans l'eau. Ce courant est ici relativement faible mais il peut devenir gênant lorsqu'on souhaite tracer une courbe à très faible courant. Il peut être alors nécessaire de procéder dans un compartiment rempli d'azote afin de réduire la concentration d'oxygène dans l'eau [8].

II.4.2.1 Droites de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution du à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante : Avec $\eta \gg 0$ dans le domaine anodique :

$$I = I_{corr} \cdot \exp [\alpha n F (E - E_{corr}) / RT] \tag{Eq.II.1}$$

$$\ln I = \ln I_{corr} + [\alpha n F (E - E_{corr}) / RT] \tag{Eq.II.2}$$

Et on obtient alors :

$$E - E_{corr} = (\ln I - \ln I_{corr}) RT / \alpha n F \tag{Eq.II.3}$$

On remarque une relation linéaire qu'on peut écrire sous la forme

$$\eta = \alpha + \beta \cdot \log I \tag{Eq.II.4}$$

β_a : coefficient de Tafel anodique : pente anodique

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

(Eq.II.5)

β_c : coefficient de Tafel cathodique : pente cathodique

$$\beta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} = -2,3RT(1 - \alpha) \tag{Eq.II.6}$$

$$\beta = i_o \cdot \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_o \cdot \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \tag{Eq.II.7}$$

i_o : densité de courant d'échange.

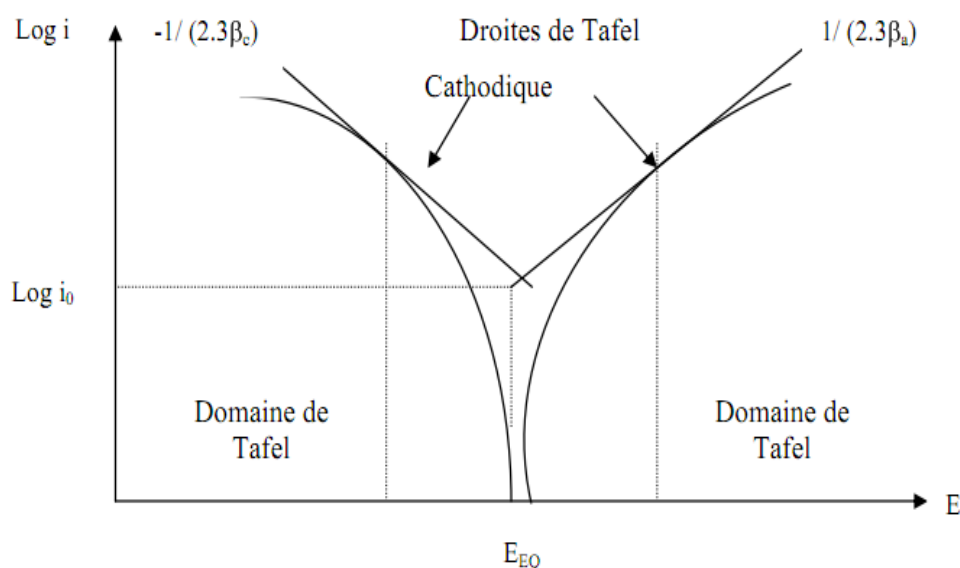


Figure II.8: Courbe $\text{Log } i$ en fonction de potentiel E et droite de Tafel (Échelle semi-Log) [9].

La figure II.8 illustre la relation de Tafel. À partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives, non voisines de zéro.

En général, la zone de linéarité de la courbe de polarisation peut être observée pour des valeurs de surtensions (positives ou négatives) comprises entre 50 mV et 300 mV de chaque côté du potentiel de corrosion [10].

Les courbes $i = f(E)$ sont déterminées en appliquant un balayage de potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, et mesurer l'intensité du courant (la densité du courant) correspondante qui circule entre l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire pour chaque valeur de potentiel [1]. Le balayage du potentiel est réalisé par un potentiostat/galvanostat Radiometer (PGP201), relié à un ordinateur qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées grâce au logiciel VoltaMaser1. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, potentiodynamiques, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 1mV/s, après 20 minutes d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (bc) et anodiques (ba) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

II.4.2.2 Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation de la courbe intensité potentielle. La construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul ne peut être estimé directement.

Ainsi La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors exprimée à partir de I_{corr} (densité de courant en ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)) selon :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (\text{Eq.II.8})$$

Avec t : le temps (s)

M : la masse molaire du métal (g/mol)

n : nombre d'électron échanger dans la réaction d'oxydation du métal

F : La constante de FARADAY ($F= 96500$ Coulombs/ mol)

ρ : la masse volumique du métal (Kg/cm^3)

(Pour le fer : $M=55,845$ g/mol, $n=2$ et $\rho=7,86$ kg /cm³)

Les méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée [11].

II.4.3. La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Ce système peut être considéré comme étant une boîte noire qui réagit en envoyant un signal quand il est soumis à une perturbation [12].

II.4.3.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse...) d'une réaction globale lorsqu'ils ont des constantes de temps suffisamment différentes. Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de la courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérerons le cas d'une régulation en potentiel (mode potentiostatique) [13].

Cette méthode consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ΔE en fonction de la fréquence f (Figure II.9). Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel [14].

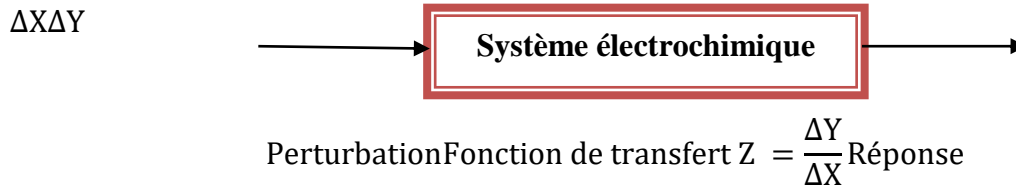


Figure II. 9 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [14].

La perturbation en potentiel peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \tag{Eq.II.9}$$

Où $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation où f représente la fréquence de modulation du système. Un signal d'excitation de faible amplitude dont la valeur maximum est à déterminer pour chaque système permet de rester sur un domaine linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé à la composante continue du courant et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel [14].

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \tag{Eq.II.10}$$

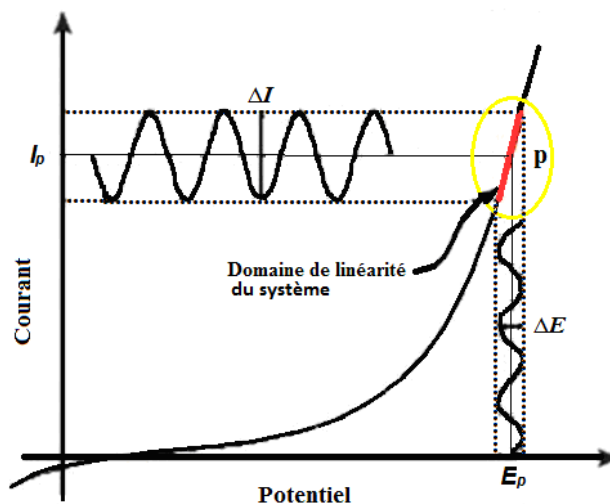


Figure II.10 : Schéma représentant les signaux $E(t)$ et $I(t)$ [14].

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$z(\omega) = \frac{|\Delta E|(\omega)}{|\Delta I|(\omega)} = |Z|e^{j\varphi} = |Z|\cos\varphi + j|Z|\sin\varphi \quad (\text{Eq.II.11})$$

Cette impédance $Z(\omega)$ peut s'écrire sous la forme d'un nombre complexe où apparaissent les parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j\text{Im}(Z(\omega)) \quad (\text{Eq.II.12})$$

Le module de l'impédance $|Z|$

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Le déphasage φ entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle, $\text{Re}(Z) = |Z| \cos \varphi$, et imaginaire, $\text{Im}(Z) = |Z| \sin \varphi$,

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) \quad (\text{Eq.II.14})$$

II.4.3.2. Représentation graphique

Il existe deux principaux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

- 1) La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repaire orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{\text{Re}}(\omega)$ pour les différentes fréquences (Figure.II.11).

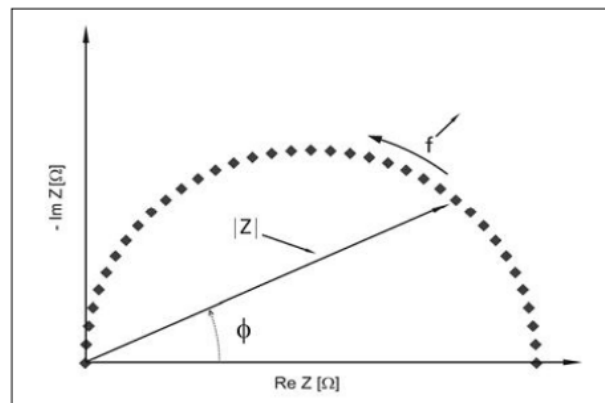


Figure II.11: Diagramme de Nyquist [12].

- 2) La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le logarithme du module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figre.II.12).

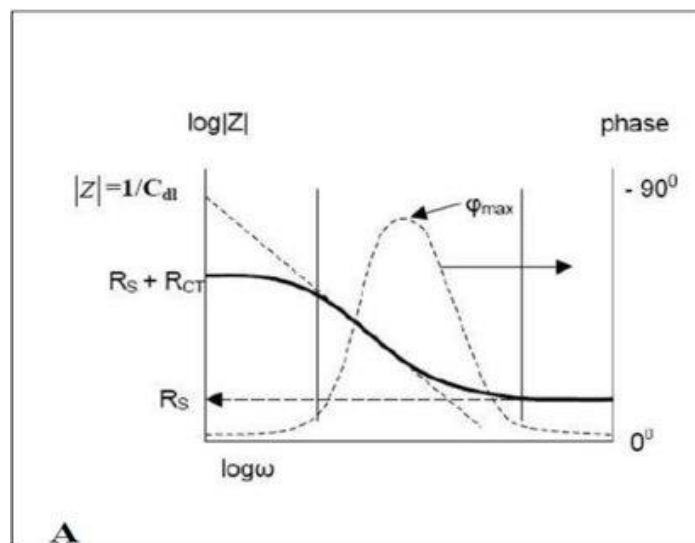


Figure II.12: Diagramme de Bode [12].

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [15].

Références bibliographiques

- [1] : H. MAHFOUD, « inhibition de la corrosion de l'acier (A 516 Gr-70) par l'extrait de la plante *Lamium flexuosum* Ten dans l'acide chloridrique », Mémoire de master, université Larbi Tebessi, Tébessa (2016).
- [2]: K. AOUDIA, «comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde préforme en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », Mémoire de magister, L'université Abderrahmane MIRA, Bejaïa (2009).
- [3]: Pascale BOMMERSBACH, « Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques », thèse de doctorat, École doctorale Matériaux de Lyon, 2005.
- [4]: F. DUTERTRE, C. GAILLARD, C. CHASSENIEUX, T. NICOLAI, Branched Wormlike Micelles Fomed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604-7612, (2015).
- [5]: M. TALANTIKITE, K. AOUDIA, L. BENYAHIA, L. CHAAL, C. CHASSENIEUX, C. DESLOUIS, C. GAILLARD, B. SAIDANI, « Structural, Viscoelastic, and Electrochemical Characteristics of SelfAssembled Amphiphilic Comblike Copolymers in Aqueous Solutions », *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, (2017), 121 (4), pp.867 - 875
- [6] : F. BOUMEGUET, D. IABBASSEN, « Étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », Mémoire de master, Université Abderrahmane Mira, Bejaïa, (2016).
- [7] : A. ZENDAOUI, « Étude des effets de substitution et de l'hyperpolarisabilité dans les clusters closo-hexaboranes et les carboranes appentés », thèse de Magister, université de Oum-El-Bouaghi (2005).
- [8] : Frédéric Legrand, Cinétique électrochimique, licence créative commons
- [9] : M. KHALED, « L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés », Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009, pages 12-13.
- [10] : B. TRÉMILLON et G. DURAND, Électrochimie lois régissant les processus, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des procédés, J 1 604

[11] : H. MARMI, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation de l'inhibitrice », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2017).

[12] : N. BOUAMAMA, S. MADENE, « Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », Mémoire de fin d'études, Université A. MIRA – BEJAIA, (2015).

[13] : V. NOBEL PUJOL, « Étude de mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures dans le béton », thèse de doctorat, université pierre et marie curie, paris 6-France (2004).

[14] : Z. KHIATI, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfates neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1, 2,4-triazole », thèse de doctorat l'université pierre et marie curie paris 6-France, (2013).

[15] : I. KIR, « Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux mémoire de master », Université d'el oued, (2014).

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans le monde industrialisé, l'utilisation de l'acier comme matériau de construction est grandement répandue. Un large domaine d'alliages disponibles permet d'obtenir des matériaux adaptés à chacun des usages. De plus, le coût compétitif de l'acier est aussi un facteur important qui encourage son utilisation, et ce, au détriment d'autres métaux tels l'aluminium ou l'acier inoxydable. Par contre, l'acier est un alliage qui est plus susceptible d'être dégradé par des phénomènes de corrosion. Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier subissent des pertes de leurs propriétés mécaniques initiales, ce qui peut avoir des conséquences catastrophiques. En effet, ces matériaux peuvent subir une dégradation significative dans différentes conditions. Par exemple, lorsqu'ils sont soumis à un environnement contenant certaines espèces spécifiques comme les chlorures, les sulfates ou les nitrates. La présence de ces ions, particulièrement les ions chlorures, au voisinage de l'armature compromet la stabilité du film passif et accélère la réaction de corrosion.

L'acier est un alliage métallique largement utilisé dans les industries notamment dans les secteurs de la construction et la fabrication des matériaux métalliques, en raison de ses propriétés mécaniques relativement bonnes, raison de plus est un alliage qui coûte moins cher et facile à élaborer, mais il présente l'inconvénient majeur d'être très sensible à la corrosion lorsqu'il est au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Compte tenu des risques de rupture de différentes structures exposées aux divers types d'endommagements, préjudiciables aux conditions de sécurité, à la protection de l'environnement, ou au coût de fonctionnement des installations, on comprend l'intérêt de développer des moyens capables de contrôler, de caractériser et de localiser sur site, ces phénomènes d'endommagements liés à la corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion dans ce genre de milieux. Pour être efficace, un inhibiteur doit interagir avec des sites de réaction anodiques ou cathodiques pour retarder l'oxydation et réduire la réaction de corrosion et empêcher le transport d'espèces corrosives sur la surface métallique.

L'originalité et la complexité de notre étude est la mise en évidence du phénomène de corrosion de l'acier en milieu sulfate/chlorure et de montrer le rôle d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique (C.R.F.H) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier sous conditions d'écoulement laminaire. Dans ce travail, nous avons opté pour une formulation à base d'un polysavon de type tête. Le choix de ce composé est basé sur des travaux antérieurs [1, 2] et nous venons de le justifier dans les chapitres précédents.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude électrochimique de la corrosion de l'acier dans un milieu aéré de sulfate et chlorure. L'étude de l'inhibition de cette corrosion au moyen d'un composé organique constitue la seconde partie de ce chapitre.

Partie III. 1

Chapitre III : Comportement électrochimique de l'acier en milieux chlorure et sulfate

III.1. Introduction

Afin de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par un composé réducteur de frottement à savoir un polysavon, il est important d'étudier le comportement du métal en l'absence d'inhibiteur.

Ce chapitre a pour but essentiel de présenter l'étude du comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier en présence d'ions agressifs tels que les chlorures et les sulfates. Nous allons réaliser cette étude par les méthodes électrochimiques déjà citées dans le chapitre II.

III.2. Choix des concentrations en ions agressifs

Avant de fixer la concentration en NaCl et K_2SO_4 à utiliser nous avons d'abord préparé des solutions de 80C12 à 10 g/L auxquelles on a ajouté différentes quantités de NaCl, et de K_2SO_4 de manière à visualiser l'impact de l'ajout de cet électrolyte sur le diagramme d'état du polymère à température ambiante.

L'observation à l'œil nu de l'état macroscopique des solutions préparées a permis de distinguer différents comportements. En effet, les solutions peuvent se présenter sous forme de liquides limpides, de gels limpides **(a)** figure III.1 ou turbides **(b)** et **(c)** figure III.1 ou même être biphasiques (référence aux photos rapportées sur la figure (III.1) : lorsque l'on ajoute NaCl au polymère, une transition sol/gel est mesurée à 20 mM en NaCl et une séparation de phase apparaît aux alentours de 40 mM.

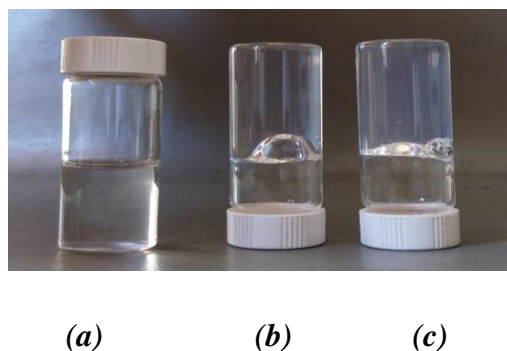


Figure III.1 : Photos récapitulatives des états des solutions 10 g/L 80C12/NaCl **(a)** 20 mM , **(b)** 25 mM et **(c)** 35mM gel turbide.

Ce résultat est identique à ce qui a été rapporté dans la littérature [1, 3, 4] pour ce même polymère en présence de sel (KCl et NaCl). Cela signifie que la nature chimique du cation n'a pas d'influence sur le diagramme d'état du 80C12 (Figure III.2).

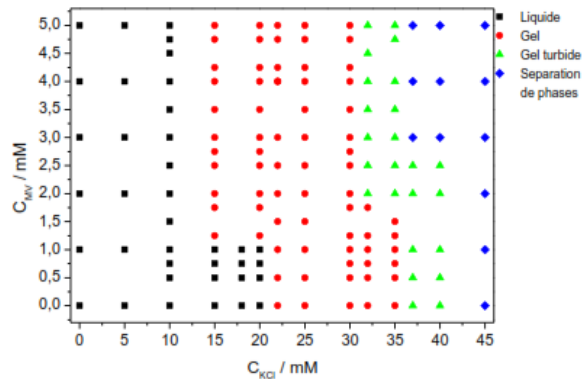


Figure III.2 : Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl, 20°C [3]

Ce diagramme d'état nous permet d'établir dans quel domaine de compositions 80C12/NaCl nous allons pouvoir travailler pour disposer d'échantillons présentant des propriétés viscoélastiques c'est-à-dire dans le domaine « gel ». Par conséquent, nous avons choisi de mettre en œuvre nos essais électrochimiques à des concentrations de 20mM, 25mM et 35mM en NaCl.

De la même manière on a préparé des solutions de 80C12 à 10 g/L auxquelles on a ajouté différentes quantités de K_2SO_4 , de manière à visualiser l'impact de l'ajout de cet électrolyte sur le diagramme d'état du polymère à température ambiante. Lorsque l'on ajoute K_2SO_4 au polymère, une séparation de phase apparaît quel que soit la concentration (10mM, 20, 25 et 35mM) de sel ajoutée (Figure III.3).



Figure III.3 : Photo de l'état de la solution 10 g/L 80C12/ K_2SO_4 à 20 mM .

III. 3. Résultats obtenus sur le comportement de l'acier en milieu NaCl et K₂SO₄

III.3.1. Courbe chronopotentiométrique

La mesure du potentiel à circuit ouvert OCP (Open Circuit Potential), consiste à mesurer le potentiel de l'acier immergé dans un électrolyte au cours du temps. La mesure de ce potentiel OCP permet également de connaître d'une part, une première idée sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif. Et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédances.

La figure III.4 présente l'évolution du potentiel libre de l'acier dans les solutions aérées de NaCl et K₂SO₄ à différentes concentrations : 20, 25, 35 et 100 mM à température ambiante. La vitesse d'agitation de l'électrode de travail est de 100tr /min, a courant nulle. Nous avons également opté pour une immersion d'une heure, le temps suffisant pour évaluer la stabilisation de potentiel.

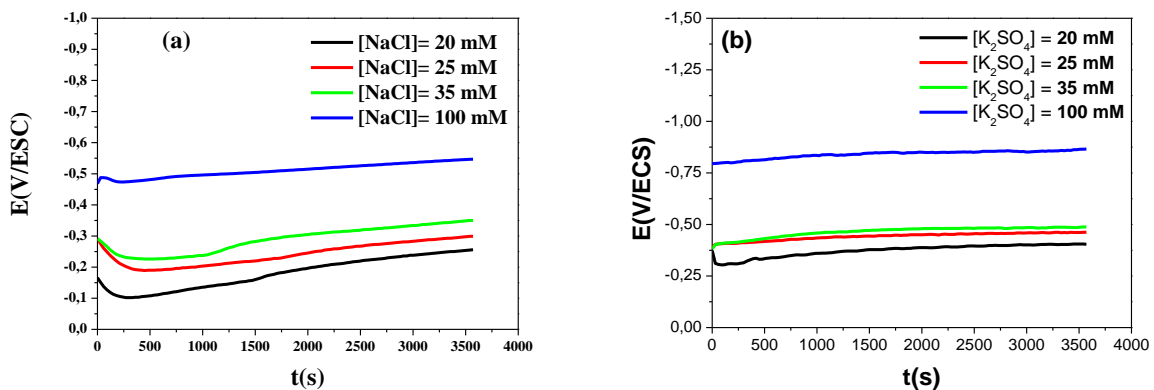


Figure III.4 : Évolution du potentiel d'abandon d'une électrode en acier à différentes concentrations (20, 25, 35 et 100 mM), (a) NaCl et (b) K₂SO₄.

Pour le NaCl, les courbes obtenues montrent une évolution progressive du potentiel vers des valeurs plus positives, avant d'atteindre la valeur quasi-stationnaire $E = -200$ mV/ECS à 20 mM et de -510 mV/ECS à 100 mM au bout de 20 minutes. Un déplacement du potentiel vers le sens positif peut être associé à une accélération de la réaction de réduction.

L'évolution du potentiel est généralement attribuée à la modification de l'état de surface de l'échantillon. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce aux produits de corrosion.

Ainsi le potentiel de corrosion augmente pendant les 20 premières minutes puis se stabilise à la valeur de -460 mV/ECS pour le K_2SO_4 à 20mM et de -540 mV/ECS pour le K_2SO_4 à 100mM.

Si l'on se réfère aux travaux de la littérature [5,6], on suppose que ce phénomène de corrosion est dû au déroulement simultané, à l'interface électrode/électrolyte des deux réactions d'oxydation du fer en ions ferreux et de la réduction de l'oxygène dissous à la surface électrode/électrolyte. Le potentiel d'abandon mesuré devrait donc se situer entre les tensions thermodynamiques des deux couples redox impliqués à savoir Fe^{2+}/Fe et O_2/OH^- .

Le temps de maintien de 20 minutes au potentiel de corrosion avant toute mesure est indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante du potentiel, qui est nécessaire pour le tracé ultérieur de courbes de polarisation.

III.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont tracées en utilisant la méthode potentiocinétique. Cette méthode consiste à appliquer un potentiel variable à une électrode de travail (métallique) par rapport à une électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode métallique et une troisième électrode appelée électrode auxiliaire (platine). La courbe de polarisation est tracée à partir d'un potentiel cathodique de -1.0 V jusqu'à un potentiel anodique de +1.0 V avec une vitesse de 1 mV/sec. Les valeurs sont directement enregistrées par l'ordinateur. La courbe de polarisation est tracée directement pour un balayage complet de -1.0 V à +1.0 V.

III.3.2.1. Influence de la concentration en anions agressifs (chlorures et sulfates)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la concentration en chlorures et sulfates sur le comportement de l'acier en milieu aqueux. Pour ce faire, différentes quantités en NaCl et en K_2SO_4 ont été ajoutées au milieu d'étude.

Les courbes anodique et cathodique de l'acier obtenues après un maintien de 20 minutes à une vitesse de rotation de 100 tr/mn au potentiel de corrosion, en présence des différentes concentrations en Cl^- et SO_4^{2-} sont regroupées sur la figure III.5.

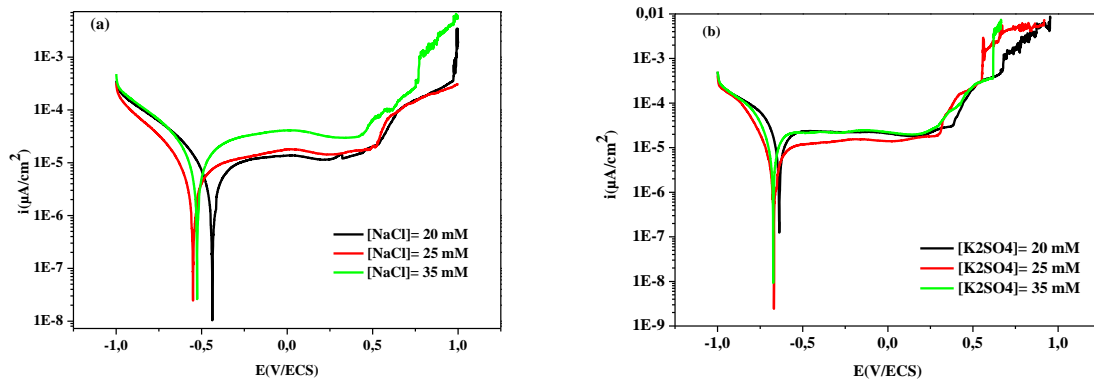
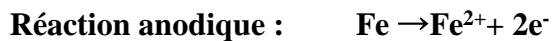


Figure III.5: Courbes de polarisation cathodiques et anodiques tracées sur une électrode d'acier en solution, (a) NaCl et (b) K₂SO₄, à 100tr/min.

D'après la Figure III.5, nous avons remarqués l'apparition d'un palier de diffusion dans le domaine anodique.

En générale, les réactions anodique et cathodique d'acier dans une solution sont caractérisées par l'oxydation d'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon :



L'oxygène dissous diffuse vers la surface ou il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui sous l'effet de l'oxydation se transforme en oxyde de fer. Lorsque la concentration en ions chlorures est inférieure à celle des ions hydroxydes, il y a formation d'hydroxyde ferreux stable par contre, lorsqu'elle est supérieure, l'hydroxyde formé est instable, il se forme un composé intermédiaire qui est la rouille verte [7]. En effet, dans le cas de la corrosion induite par les chlorures, la réaction débute lorsque la concentration en chlorures près du métal atteint un seuil critique.

Les travaux récents suggèrent que la concentration critique est influencée par la qualité de l'acier (acier standard, acier avec époxy, acier inoxydable). De plus pour tout type d'acier, la concentration critique varie significativement selon les auteurs [8].

Les principaux effets de chlorures sur la corrosion d'acier sont :

- a) Les chlorures sont adsorbés dans la couche protectrice d'oxyde.

b) Le fer oxydé réagit en complexe soluble

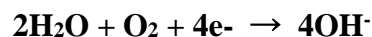


c) Le complexe réagit avec l'humidité pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Une des formes principales de corrosion provoquées par l'ion chlorure est la corrosion par piqûres. La migration des ions chlorures vers le fond d'une piqûre, sous l'effet du champ électrique augmente la concentration d'anions agressifs dans la cavité. C'est un phénomène autocatalytique, une fois formée la piqûre crée des conditions favorables à sa croissance [9].

Le même comportement a été observé dans le cas de K_2SO_4 , les sulfates jouent le rôle de la dissolution du substrat l'acier. En parallèle à la dissolution, la réaction cathodique de l'acier dans cette solution est caractérisée par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon :



L'exploitation des tracés des courbes de Tafel correspondantes nous ont permis de déterminer les différents paramètres électrochimiques (le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R) et la vitesse de corrosion (V_{corr}), à deux vitesses de rotation de 100 tr/min et 1000 tr/min (Tableau III.1 et III.2).

La vitesse d'attaque V_{corr} , exprimée en épaisseur de matériau dissous par unité de temps, est reliée au courant de corrosion i_{corr} par la relation (Eq.II.8) :

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho}$$

Tableau III.1 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures et sulfates. Pour une vitesse d'agitation de l'électrode de travail égale à 100 tr/mn

[C] (mM)	NaCl				K ₂ SO ₄			
	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	R _p (kOhm.cm ²)	V _{corr} (μm/an)	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	R _p (kOhm.cm ²)	V _{corr} (μm/an)
20	-443,451	1,562	6,50	1,8	-627,856	0,708	39,452	0,8
25	-444,917	2,57	6,26	2,9	-657,576	1,013	37,458	1,17
35	-454,670	3,006	5,63	3,4	-671,813	1,565	15,097	1,8
100	-490,028	3,285	0,278	3,8	-685,022	1,678	5,254	1,9

Tableau III.2 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures et sulfates. Pour une vitesse d'agitation de l'électrode de travail égale à 1000 tr/mn

[C] (mM)	NaCl				K ₂ SO ₄			
	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	R _p (kOhm.cm ²)	V _{corr} (μm/an)	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (μA/cm ²)	R _p (kOhm.cm ²)	V _{corr} (μm/an)
20	-396,426	2,278	6,365	2,6	-637,029	0,219	14,481	0,25
25	-436,992	2,793	4,212	3,2	-667,983	1,606	11,724	1,82
35	-528,665	4,363	0,190	5	-670,329	2,116	7,184	2,45
100	-550,545	5,808	0,099	6,7	-673,690	2,408	1,985	2,79

Nous remarquons un déplacement du potentiel de corrosion vers une valeur plus négative, avec une augmentation du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion si la concentration est forte. Ces résultats montrent aussi que les conditions hydrodynamiques entraînent une influence sur la vitesse de corrosion de notre métal. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode provoque une augmentation significative de la vitesse de corrosion.

III.3.2.2. Influence de la vitesse de rotation

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques relatives à une électrode d'acier en milieu NaCl et K₂SO₄ (20, 25, 35 et 100mM), sont enregistrées pour différentes vitesses de rotation (Figure III.6). Ces courbes ont été obtenues après un maintien de 20 minutes au potentiel de corrosion.

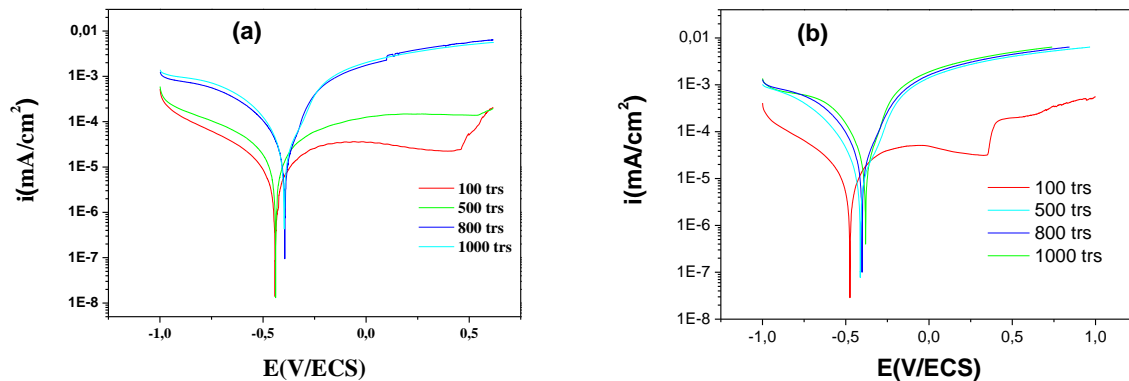


Figure III.6 : Courbes intensité-potentiel tracées sur une électrode d'acier en solution

(a) 20 mM NaCl et (b) 20 mM K₂SO₄ pour différentes vitesses d'agitations de l'électrode.

Nous remarquons qu'au voisinage du potentiel libre, la cinétique est indépendante du transport de matière. Un léger déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques est enregistré avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

Par ailleurs, le palier de diffusion de l'oxygène dissous est bien défini pour toutes les valeurs étudiées de vitesse de rotation puisque les valeurs de courant restent sensiblement constantes dans un large domaine de potentiels, de -0,5 V à -1 V. La hauteur du palier de diffusion augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous ; la hauteur du palier correspondrait au courant limite de diffusion.

Du côté anodique, on remarque une dissolution active du métal caractérisée par une augmentation importante du courant avec l'augmentation du potentiel. Le palier de diffusion caractérisé par l'oxydation de l'acier est aussi bien défini pour toutes les valeurs étudiées de vitesse de rotation, sa hauteur augmente avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Un comportement similaire est obtenu pour les autres concentrations en NaCl et K₂SO₄ à savoir 25, 35 et 100mM.

Afin d'identifier le mécanisme de réduction, des courbes de Levich sont présentées. La valeur théorique du courant limite de diffusion i_l de O_2 est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de rotation $\Omega^{1/2}$ de l'électrode, obéissant à l'équation de Levich [2] :

$$I_l = 0,62. n.F.S. D^{2/3}. \nu^{-1/6} .\Omega^{1/2}.C_{\infty} = K.\Omega^{1/2} \quad (\text{Eq .III.1})$$

Avec :

n : nombre d'électrons échangés

F : Faraday 96500 (C/mol)

S : surface de l'électrode de travail (cm²)

D : coefficient de diffusion de l'espèce (cm².s⁻¹)

Ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail (rad.s⁻¹)

ν : viscosité cinématique du milieu (cm².s⁻¹)

C_{∞} : concentration de l'espèce en solution (mol.cm⁻³)

K : constante de Levich (A/ (rad/s)^{1/2})

Afin de vérifier le critère de Levich, les valeurs du courant limite de l'oxydation du fer, lues sur le palier de diffusion pour les différentes vitesses de rotation étudiées dans les deux milieux étudiés sont consignées sur la figure III.7.

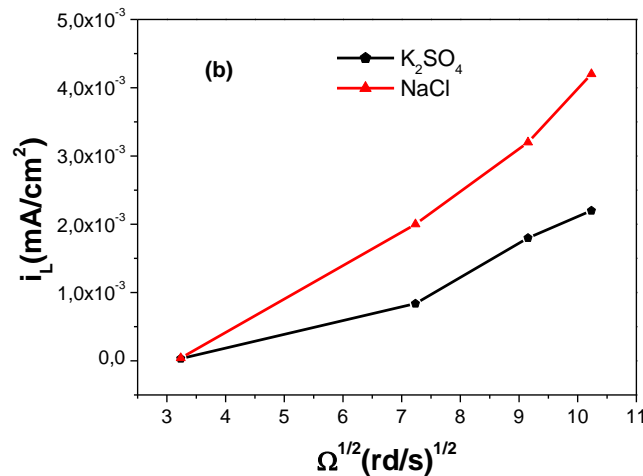


Figure III.7 : Courant limite de diffusion obtenu sur une électrode tournante d'acier en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\Omega^{1/2}$ de l'électrode.

Solutions 20mM NaCl et 20mM K₂SO₄, b) Courant limite de l'oxydation du Fe.

Nous avons rapporté sur la figure III.7 l'évolution du courant limite de diffusion mesuré en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode en acier dans un milieu sulfate ou chlorure.

Comme cela est prévisible pour une réaction électrochimique contrôlée par la diffusion, i_L augmente linéairement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode en présence des deux ions utilisés. La sensibilité du palier de diffusion coté cathodique aux conditions hydrodynamiques est donc en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous. Le contrôle par transfert de masse du processus Fe/Fe^{2+} à l'électrode est aussi bien confirmé.

D'après les travaux publiés relatifs à la corrosion du fer dans les milieux proches de la neutralité, on constate qu'il est le plus souvent de règle de considérer l'égalité entre la densité de courant limite de diffusion et la densité de courant de corrosion [5,10].

De ces droites (figure III.7), nous avons pu déterminer la valeur du coefficient de diffusion du cation Fe^{2+} dans l'eau en présence des ions sulfates et chlorures. Nous avons déterminé la valeur du coefficient de diffusion en mesurant la pente de ces droites avec les valeurs des paramètres ci-dessous pour les deux milieux étudiés.

Pour effectuer le calcul de i_L , les valeurs numériques suivantes ont été adoptées :

Coté anodique : $n=2$, $F=96500$, $C=2.10^{-5}$ mole/cm³, $v=10^{-2}$ cm²/s [11].

Les valeurs du coefficient de diffusion correspondant aux différents mélanges étudiés de la figure III.7 ont été rapportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs du coefficient de diffusion déduit de la pente des droites de Levich figures III.7 et calculé à partir de l'équation de Levich

	Coté oxydation D (cm ² /s)
NaCl	1,05.10 ⁻⁵
K₂SO₄	4,42.10 ⁻⁶

L'extrapolation de la pente des droites de Levich expérimentales a donc permis d'estimer les valeurs du coefficient de diffusion des ions Fe^{2+} qui varie entre 10^{-6} et 10^{-5} cm²/s. Des valeurs du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (Fe^{2+}) du même ordre de grandeur, ont également été rapportées dans la littérature [12].

Pour la suite de notre étude, nous avons choisi deux vitesses, 100 tr/mn et 1000 tr/mn. Ces dernières assurent un contrôle purement diffusionnel et correspondent à un écoulement laminaire à la surface de l'électrode.

III.3.2.3. Influence du temps d'immersion

Les courbes de polarisation obtenus sur l'acier immergé dans les solutions NaCl (20mM) et pour différents temps d'immersion et à deux vitesses de rotation de 100 tr/mn et 1000 tr/mn sont représentés sur la figure III.8.

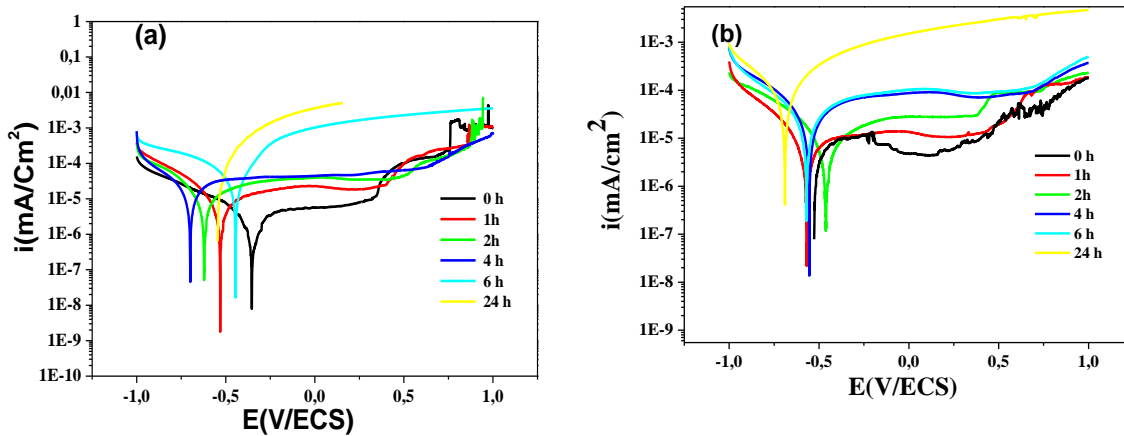


Figure III.8 : Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl (20mM M), après différents temps d'immersion à 100 et 1000tr/mn.

L'examen de ces courbes montre un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatif accompagné d'une augmentation du courant de corrosion à des temps d'immersion plus élevé. Le déplacement du potentiel d'abandon dans le sens négatif peut correspondre à une accélération de la réaction d'oxydation du métal.

L'exploitation de ces courbes permet en outre de déterminer certains paramètres cinétiques tels que le potentiel de corrosion E_{corr} , la densité de courant de corrosion i_{corr} , la résistance de polarisation R_p et la vitesse d'attaque de l'acier dans le milieu NaCl (20mM). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.4.

L'analyse des résultats obtenus (Tableau III.4) pour l'acier immergé dans une solution NaCl (20mM) montre que la présence des ions chlorure dans le temps fait augmenter l'intensité du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion. La diminution de la résistance de polarisation en fonction du temps témoigne de l'activation progressive de l'électrode. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion montre que la présence des chlorures fait augmenter la dissolution de cet acier dans ce milieu.

Nous faisons remarquer que les valeurs de la densité de courant de corrosion obtenues sont en accord avec celles citées dans la littérature [6,13]. Au vu de ces valeurs, nous pouvons confirmer une corrosion assez faible de l'acier dans ce milieu, par rapport au milieu plus chargé en chlorures.

Tableau III.4 : Caractéristiques électrochimiques relative à l'acier dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures [20mM NaCl] pour différents temps d'immersion. Pour deux vitesses d'agitation de l'électrode de travail 100 et 1000 tr/mn.

Temps (heurs)	100 tr/mn				1000 tr/mn			
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (kOhm)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (kOhm)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)
0	-460,645	2,736	11,295	3,2	-469,779	0,737	14,13	2.26
0,5	-523,549	1,381	13,853	1,6	-531,825	0,737	30,48	0,85
1	-566,146	2,149	12,867	2,4	-538,581	1,611	19,000	0,97
2	-445,605	6,459	3,16	8.6	-569,884	7,366	3,658	8,5
4	-526,884	7,366	3,658	3,5	-620,165	6,973	6,634	8
6	-670,86	8,638	2,120	10,02	-553,942	8,283	3,509	9,6
24	-523,110	9,37	1,61	12.86	-650,226	10,149	2,853	11,4

Nous avons également constaté qu'au-delà de 24h de maintien de l'électrode dans les différents milieux NaCl (20, 25 et 35mM), la surface de l'électrode de l'acier à 100 tr /min est uniformément recouverte d'une couche d'oxyde de couleur rougeâtre. Alors que sur les électrodes maintenues sous plus grande agitation la couche d'oxyde se forme mais pas de façon homogène (Figure III.9 a, b et c).

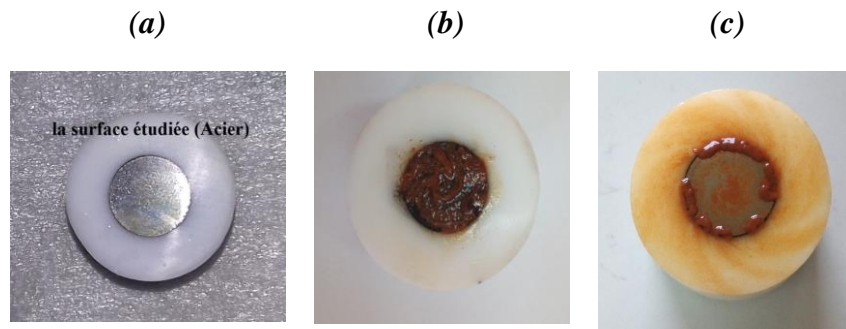


Figure III.9: État de surface d'une l'électrode en acier

a) avant immersion

b) après 24 heures d'immersion dans une solution $[NaCl]=20mM$ à 100 tr/mn,

c) après 24 heures d'immersion dans une solution $[NaCl]=20mM$ à 1000tr/mn.

En effet, nous constatons que les produits de corrosion se présentent sous forme de spirales (Figure III.19) dues au mouvement rotatif de l'électrode, lequel aspire l'électrolyte du fond de la cellule électrochimique vers le centre de l'électrode. Ce mouvement du liquide provoque une éjection en partie des produits de corrosion du centre de l'électrode vers ces bords.

III.3.3. Mesures d'impédance électrochimique : Étude de la corrosion de l'acier

Le principe de la méthode a déjà été exposé précédemment (II.4).

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés au potentiel d'abandon entre 100 kHz et 10 mHz avec 10 points par décade et une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global et la détermination d'un certain nombre de paramètres cinétiques.

III.3.3.1. Influence de la concentration en chlorures et sulfates

D'abord, nous présentons sur la figure III.10 l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier en milieu NaCl et K_2SO_4 à différentes concentrations au potentiel d'abandon, après 20 mn d'immersion de l'électrode à une vitesse de rotation de 100 tr/mn.

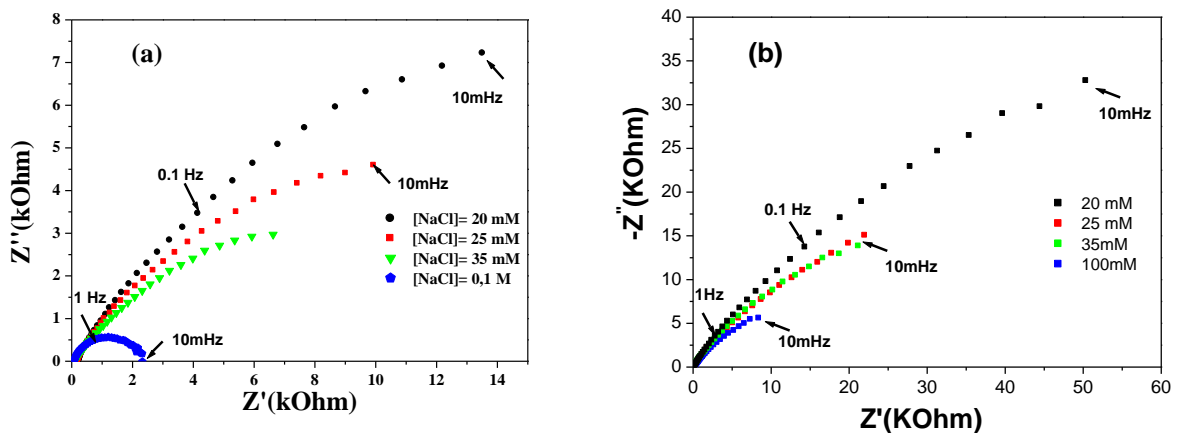


Figure III.10 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracé au potentiel de corrosion d'une électrode en acier, immergée durant 20 minutes dans le milieu :

a) NaCl et b) K₂SO₄ à différentes concentrations, la vitesse d'agitation est de 100 tr/mn.

Les diagrammes d'impédances électrochimiques tracés révèlent deux boucles plus ou moins bien définies, une boucle capacitive aux hautes fréquences et une deuxième boucle aux faibles valeurs de la fréquence. La première boucle capacitive est représentative du transfert de charge et la deuxième aux basses fréquences est attribuée au transport de matière à travers la couche de produit de corrosion.

Un effet très net de l'influence de la concentration en NaCl et K₂SO₄ est observé sur les boucles capacitives données par la représentation de Nyquist (Figure III.10). Ceci se traduit par une diminution importante des valeurs de la résistance de polarisation pour des concentrations de plus en plus élevées. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par les courbes de polarisation où l'on a confirmé un effet néfaste des ions chlorure et sulfate sur l'acier favorisant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion. Un résultat similaire est obtenu à une vitesse de rotation de l'électrode égale à 1000 tr/mn

III.3.3.2. Influence de la vitesse de rotation

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur l'acier immergé pendant 20 minutes dans la solution NaCl (20mM) et K₂SO₄ (0,1M) pour deux vitesses de rotation sont représentés sur la figure III.11.

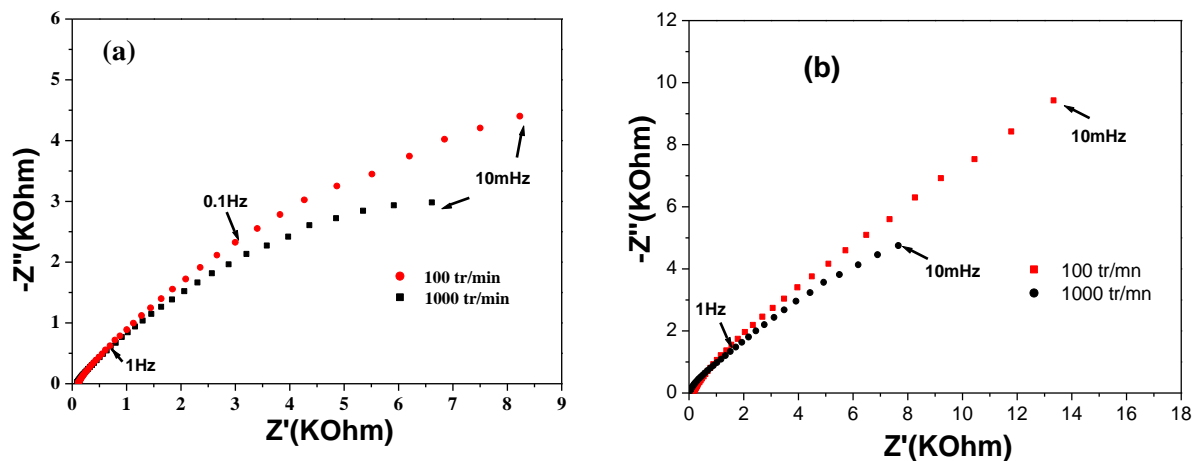


Figure III.11 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracé au potentiel de corrosion d'une électrode en acier, immergée durant 20 minutes dans le milieu :
 a) NaCl et b) K_2SO_4 à deux vitesses d'agitation de 100 et 1000 tr/mn.

Il est clairement montré sur les diagrammes d'impédances électrochimiques que le diamètre de l'impédance totale diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail. La diminution des valeurs des résistances de polarisation sont signes de l'activation de la corrosion avec l'augmentation de l'agitation et confirment les résultats obtenus par les courbes de polarisation.

III.3.3.3 Influence du temps d'immersion

Les diagrammes d'impédance électrochimique déterminés en régulation potentiostatique à différents temps d'immersion de l'électrode d'acier en milieu 20mM NaCl au potentiel de corrosion sont présentés sur la figure III.12.

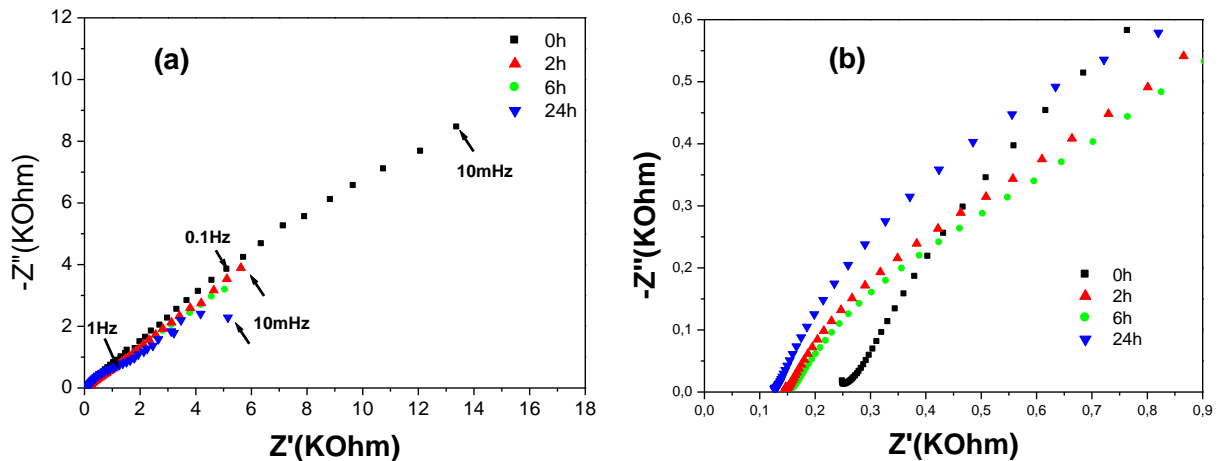


Figure III.12 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion d'une électrode d'acier, immergée dans le milieu 20mM NaCl pour différents temps d'immersion à 100 tr/mn.

a) Dans toute la gamme de fréquences étudiée, **b)** en hautes fréquences.

L'allure des diagrammes reste globalement la même pour les différents temps d'immersion, avec deux boucles plus ou moins bien définie : une boucle en basses fréquences qui peut caractériser un phénomène de diffusion où la dissolution du fer correspond à la réaction anodique et la réduction de l'oxygène constitue vraisemblablement la réaction cathodique. Une boucle en hautes fréquences qui peut être associée aux transferts électroniques ayant lieu à la surface métallique. Cependant, une couche de produits de corrosion étant formée dès 2 heures d'immersion, cette boucle peut également correspondre à l'impédance de cette couche de produits de corrosion.

L'examen de ces courbes montre que le diamètre de l'impédance totale diminue avec l'augmentation du temps d'immersion c'est-à-dire que les valeurs de R_p diminuent avec le temps, alors que les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_e diminuent légèrement, due à l'accumulation dans la solution des ions résultant de la dissolution du métal (Figure III.12 **b**).

Partie III. 2

Chapitre III : Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu agressifs au moyen d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique

III.1. Introduction

Après avoir tenté d'expliquer le comportement électrochimique de l'acier dans une solution de chlorure de sodium et de sulfate de potassium, en l'absence de l'inhibiteur, nous allons engager l'étude de l'inhibition de cette corrosion au moyen d'un composé organique.

L'inhibition de la corrosion des métaux par des composés réducteurs de frottement hydrodynamique, constitue un des axes de recherche du Laboratoire d'Électrochimie Corrosion et de Valorisation Énergétique. Des travaux ont montré les performances de ces formulations inhibitrices et nous encourage à explorer d'autres milieux avec de nouvelles formulations.

Dans cette étude, pour le milieu inhibiteur, notre choix s'est porté sur l'association d'un polysavon 80C12 à une concentration de 10 g/l. Selon de récents travaux [1,3], ce système présente une bonne efficacité de réduction de frottement hydrodynamique. Notre objectif est de tirer profit d'une synergie apportée par un tel composé dans l'inhibition de la corrosion de l'acier.

III.2. Résultats obtenus sur le comportement de l'acier en milieu NaCl en présence de 10g/l 80C12

Nous rappelons que notre objectif dans cette partie, est de caractériser l'effet inhibiteur d'un composé organique réducteur de trainé à savoir un polysavon 80C12 dans les conditions d'écoulement laminaire. Cette étude a été menée pour une concentration de 10g/l en 80C12 en présence de différentes concentrations en ions agressifs (chlorure).

III.2.1 Tracé des courbes de polarisation : influence de la concentration en chlorure

Les tracés ont été effectués selon un mode identique à celui décrit en l'absence d'inhibiteur.

La figure III.13 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique en absence et en présence du 80C12. Ces courbes ont été obtenues après 20 minutes d'immersion au potentiel de corrosion, la vitesse de rotation de l'électrode étant maintenue à 100 tr/mn puis à 1000 tr/mn.

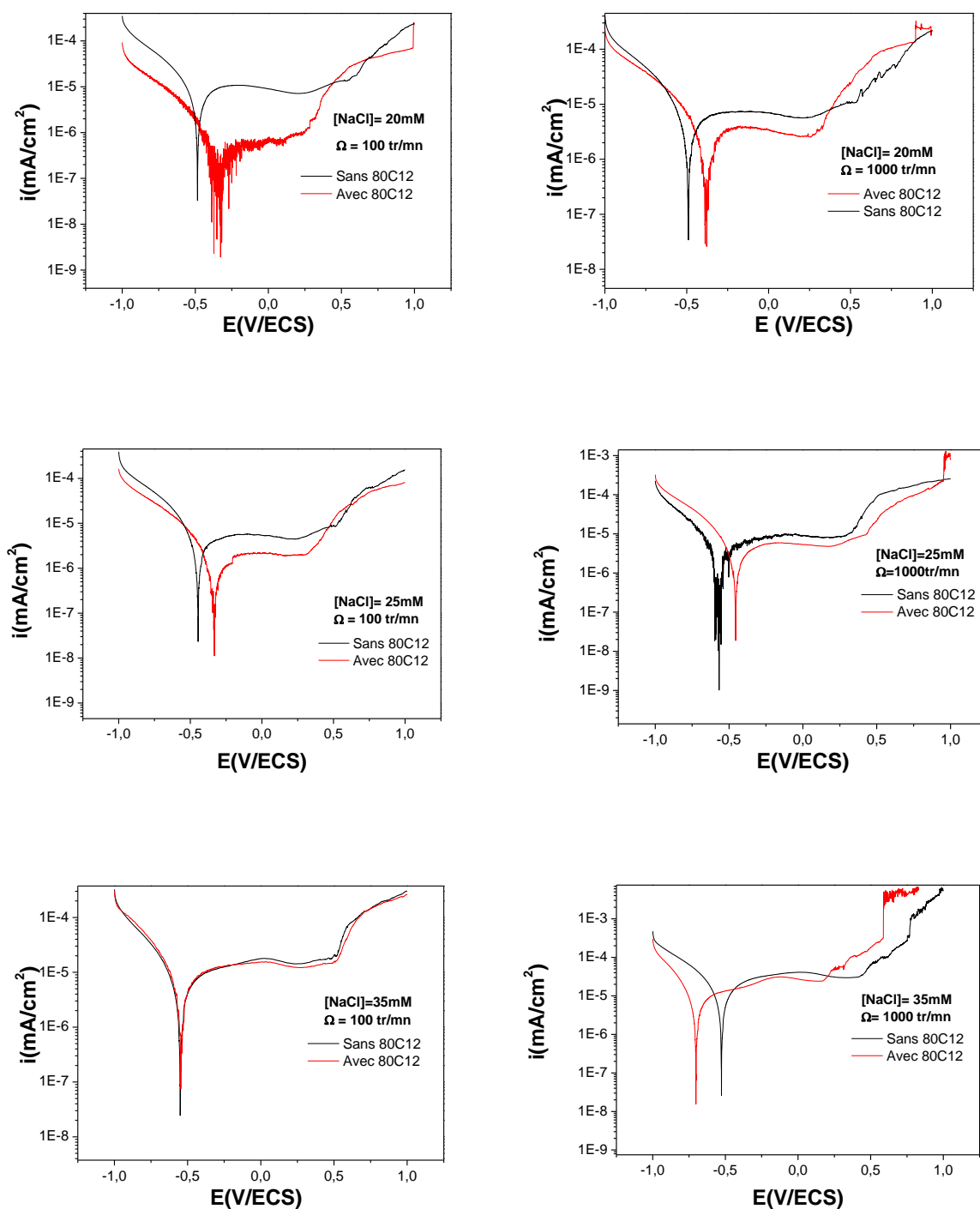


Figure III.13 : Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl (20, 25 et 35mM) en présence et en absence de 10g/l 80C12, après 20 minutes de maintien au potentiel de corrosion à 100 et 1000tr/mn.

À l'examen de ces courbes, il apparaît clairement que l'adjonction de l'inhibiteur au milieu entraîne une diminution importante du courant anodique et s'accompagne d'un déplacement

du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodique. Par ailleurs nous observons que les courbes cathodiques ne sont pas tellement affectées par la présence du 80C12, ce qui met en évidence le caractère anodique de ce dernier. Il est généralement observé qu'une évolution du potentiel dans le sens positif correspond à la formation d'une couche protectrice. Cela suggère donc la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption du polysavon.

Par ailleurs on constate aussi une influence significative de l'inhibiteur sur la courbe anodique correspondant à une concentration de 20 mM en NaCl à 100 tr/mn ainsi que la présence d'instabilités de forte amplitude en présence du polysavon. On peut attribuer ce phénomène au caractère viscoélastique de la solution par analogie avec le comportement trouvé pour les polymères à longue chaîne linéaire ou les tensioactifs cationiques [4,14,15]. Cependant, bien que les solutions à 25 et 35mM en NaCl d'aspect homogène mais légèrement troubles (figure III.2) semble assez visqueuse, on remarque l'absence d'instabilités, ce qui laisse penser que les solutions perdent leurs caractères viscoélastiques.

Dans le tableau III.5 sont consignés les différents paramètres obtenus par l'analyse des courbes I-E obtenus, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), pour les différents milieux étudiés, l'efficacité inhibitrice calculée à partir de la relation (Eq.II.8) relatifs à i_{corr} et i_{corr}' respectivement et enfin la vitesse instantanée de corrosion estimée en $\mu\text{m/an}$.

Tableau III.5 : Variation en fonction de la concentration en NaCl des divers paramètres tirés des courbes courant-potentiel à 100 et 1000 tr/mn, en présence et en absence d'inhibiteur.

	Sans 80 C12					Avec 80C12				
	Ω (tr/mn)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (kOhm.cm ²)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	E_{corr}' (mV/ECS)	i_{corr}' ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (kOhm.cm ²)	V_{corr}' ($\mu\text{m}/\text{an}$)	η (%)
[NaCl] 20mM	100	-443,45	1,562	6,50	1,8	-356,8	0,121	258,52	0,14	92.25
	1000	-396,4	2,278	6,36	2,6	-356,8	0,64	39,39	0,74	72
[NaCl] 25mM	100	-444,9	2,57	6,26	2,9	-333,51	0,44	74,16	0,51	83
	1000	-436,99	2,79	4,212	3,2	-374,97	1,38	24,11	1,6	50.5
[NaCl] 35mM	100	-454,67	3,00	5,63	3,4	-446,98	2,89	18,26	1,9	20,36
	1000	-528 ,66	4,36	0,190	5	-593,00	3,44	8,4	2,1	21.10

Il en ressort de l'examen comparé de ces résultats que la densité de courant de corrosion diminue, en présence de 10g/l en 80C12, abaissant ainsi la vitesse de corrosion du métal. Une meilleure efficacité inhibitrice d'environ 92.25% est obtenue pour une concentration de 20mM en NaCl à 100 tr/mn. Ces résultats montrent que l'inhibiteur perd de son efficacité en augmentant la concentration en chlorure, est cela est due au fait qu'en présence de plus de 20mM en NaCl les solutions en présence du 80C12 deviennent troubles, une séparation de phase apparaît. Les solutions perdent de ce fait le caractère viscoélastique qui est responsable du phénomène de réduction de frottement recherché.

III.2.1.1 Influence du temps d'immersion

Les figures III.14 et III.15 représentent le comportement voltampérométrique anodique et cathodique de l'acier après 6 heures et 24 heures d'immersion au potentiel de corrosion dans le milieu aéré, 20mM NaCl en présence et en absence de 10g/l 80C12 à 100 et 1000 tr/mn respectivement.

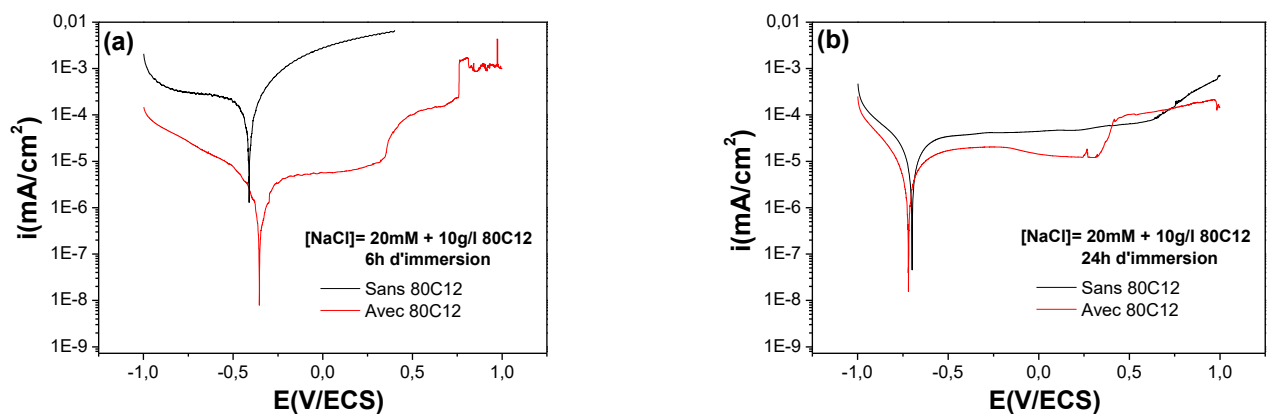


Figure III.14 : Courbes de Tafel relatives à une électrode d'acier, obtenues dans le milieu NaCl 20mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à 100 tr/mn.

a) après 6 heures d'immersion

b) après 24 heures d'immersion au potentiel de corrosion.

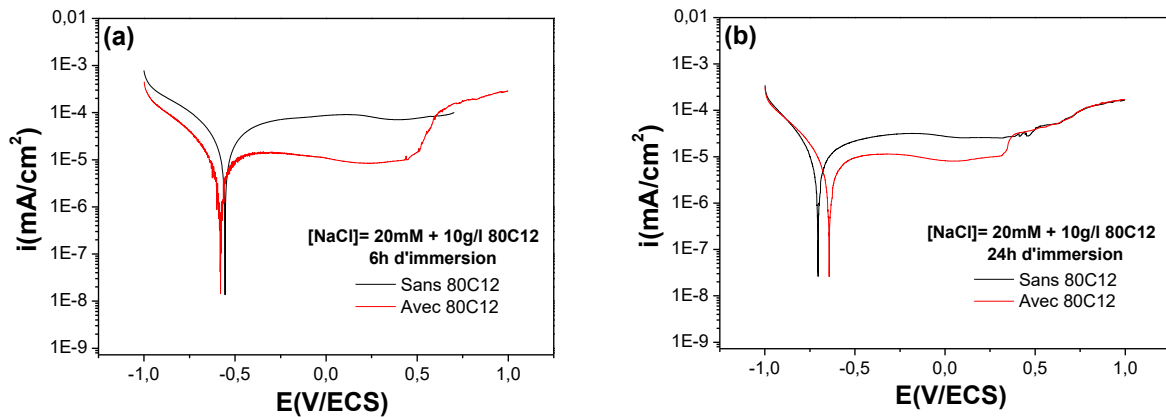


Figure III.15 : Courbes de Tafel relatives à une électrode d’acier, obtenues dans le milieu NaCl 20mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à 1000 tr/mn.

a) après 6 heures d’immersion

b) après 24 heures d’immersion au potentiel de corrosion.

Les courbes de polarisations obtenues ont montré que l’ajout du polysavon induit une diminution importante du courant anodique et s’accompagne d’un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques notamment après 6heures d’immersion dans 20mM NaCl à une vitesse de rotation de l’électrode de travail de 100 tr/mn (figure III.14 a).

Les paramètres électrochimiques ainsi que les efficacités inhibitrices de ce composé, tirés des courbes I-E ci-dessus pour différents temps d’immersion de l’acier, en milieu 20mM NaCl en présence et en absence de l’inhibiteur sont reportés dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III.6 : paramètres électrochimiques du fer en milieu NaCl (20mM) en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différents temps d’immersions. À 100 tr/mn.

Temps (heures)	Sans 80C12				Avec 80C12				η (%)
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (kOhm.cm ²)	V_{corr} ($\mu m/an$)	$E_{corr'}$ (mV/ECS)	$i_{corr'}$ ($\mu A/cm^2$)	R_p (kOhm.cm ²)	$V_{corr'}$ ($\mu m/an$)	
0	-460,645	2,736	11,295	3,2	-478,662	2,169	18,392	0,7	20,72
2	-445,605	6,459	3,16	8,6	-426,918	0,852	10,46	2,43	87
6	-670,86	8,638	2,120	10,02	-400,379	1,314	8,83	2,05	82,38
24	-523,110	9,37	1,61	12,86	-552,584	5,449	7,642	1,92	41,84

Tableau III.6 : paramètres électrochimiques du fer en milieu NaCl (20mM) en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différents temps d'immersions. À 1000 tr/mn.

Temps (heures)	Sans 80C12				Avec 80C12				η (%)
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (μ A/cm ²)	R_p (kOhm.cm ²)	V_{corr} (μ m/an)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (μ A/cm ²)	R_p (kOhm.cm ²)	V_{corr} (μ m/an)	
0	-469,779	0,737	14,13	2,26	-353,10	0,607	18,392	0,85	17,63
2	-569,884	7,366	3,658	8,5	-643,509	2,156	10,46	3,42	70,73
6	-553,942	8,283	3,509	9,6	-636,859	1,774	8,83	4,61	78,58
24	-650,226	10,149	2,853	11,4	-523,146	6,664	7,642	6,53	34,33

Si l'on compare au milieu sans inhibiteur, nous constatons que la densité de courant de corrosion diminue en présence de 80C12 et ce quelque soit la durée de l'immersion de l'électrode en milieu chlorure et quel que soit la vitesse de rotation imposé. Cependant, il en ressort de l'examen comparé de ces résultats qu'une meilleure efficacité inhibitrice est atteinte après 6 heures d'immersion. Ces résultats sont très satisfaisants puisque le taux d'inhibition dépasse les 85% pour un composé réducteur de frottement hydrodynamique. La performance de ce dernier vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier est comparable à celle obtenue avec des produits commerciaux.

L'examen de l'état de surface des électrodes confirment les résultats obtenus et montre des surfaces exemptes de produits de corrosion lorsque le polysavon est introduit en milieu NaCl (figure III.16).

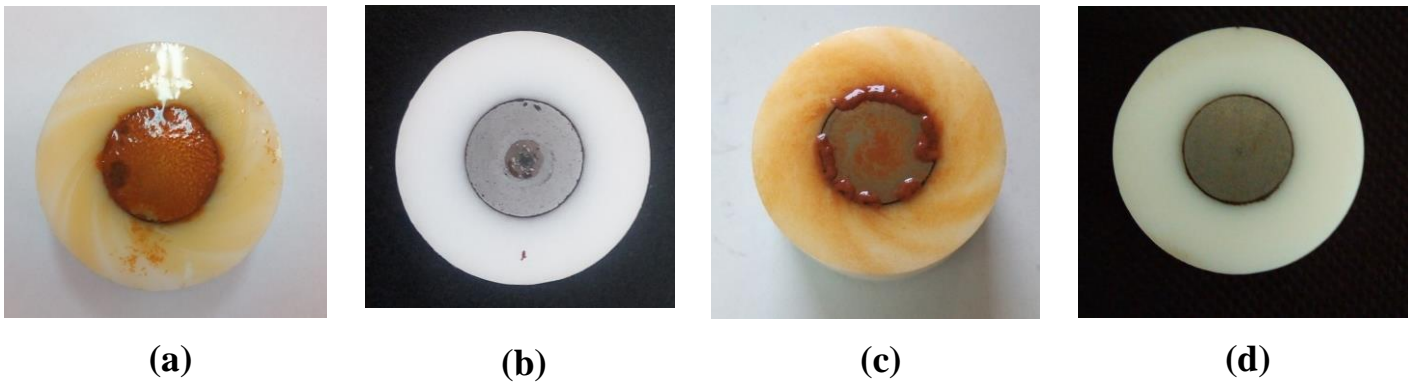


Figure III.16 : photos des électrodes d'acier immergées dans différents milieux pendant 6h et 24h d'immersion à 100 et 1000 tr/mn.

- a) $[NaCl] = 20mM$ à 100 tr/mn, pendant 6h d'immersion.
 b) $[NaCl] = 20mM + 10g/l$ 80C12 à 100 tr/mn, mn pendant 6h d'immersion.
 c) $[NaCl] = 20mM$ à 1000 tr/mn pendant 24h d'immersion.
 d) $[NaCl] = 20mM + 10g/l$ 80C12 à 1000 tr/mn, pendant 24h d'immersion.

III.2.2. Mesures d'impédance électrochimique

L'aspect des diagrammes d'impédance en présence du polysavon n'on pas pus être réalisés, les données en basses fréquence semblent fortement dispersées quand les fluctuations sont présentes (écoulement devenu instationnaire), ce qui affecte évidemment l'impédance de diffusion. On peut attribuer ce phénomène au caractère viscoélastique de la solution (figure III.17).

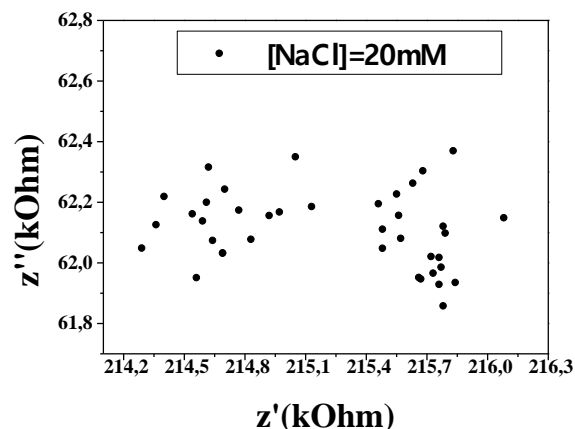


Figure III.17 : Diagrammes d'impédance tracé au potentiel de corrosion à une vitesse de rotation de l'électrode de 100 tr/mn en milieu 20 mM NaCl + 10 g/l 80C12.

Amplitude 10 mV.

Conclusion :

Notre contribution dans ce travail a porté essentiellement sur la caractérisation du phénomène de corrosion de l'acier en milieux agressifs en présence et en absence d'un polysavon par des techniques électrochimiques. Notre choix s'est porté sur un polysavon en particulier qui est le 80C12. De telles structures forment un fluide viscoélastique ou un gel en milieu aqueux produisant ainsi l'effet de réduction de frottement hydrodynamique. Ce composé a été également choisi en raison de sa capacité d'adsorption pour renforcer le processus d'inhibition recherché.

Les principaux résultats de ce travail se déclinent comme suit :

-L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus dans la première partie a montré que le phénomène de corrosion de l'acier est un phénomène complexe contrôlé par la diffusion de l'oxygène dissous coté cathodique et l'oxydation du fer coté anodique. L'estimation de la vitesse de corrosion est fonction des conditions hydrodynamique appliquées, du temps d'immersion et du milieu d'étude.

Le caractère viscoélastique de ces solutions a pu être mis en évidence par des mesures électrochimiques. Il se traduit par l'apparition d'instabilités du flux de matière de façon analogue à ce qui a été observé dans le cas des solutions de polymères ou de surfactants.

- Nous avons ensuite montré que l'adjonction dans le milieu d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique (80C12) est un remède efficace pour lutter contre la corrosion susceptible de se produire sur des surfaces métalliques en acier en milieu chlorure.

Références bibliographiques

- [1] : M. TALANTIKITE, K. Aoudia, L. BENYAHIA, L. CHAAL, C. CHASSENIEUX, C. DESLOUIS, C. GAILLARD, B. SAIDANI, « Structural, Viscoelastic, and Electrochemical Characteristics of Self-Assembled Amphiphilic Comblike Copolymers in Aqueous Solutions », *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, (2017), 121 (4), pp.867 - 875.
- [2] : Y.BELLOUL , C. DJOUDER , « Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l'inhibition de la corrosion du cuivre », Mémoire de Fin d'études, Université A. Mira Bejaia, (2018).
- [3] : M. TALANTIKITE, « Caractérisation structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de trains », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2017).
- [4]: F. DUTERTRE, C. GAILLARD, C. CHASSENIEUX, T. NICOLAI, BRANCHED Wormlike Micelles Fomedby Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604-7612, (2015).
- [5] : L. CHAAL, « Étude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique dans un milieu NaCl 3 % », « Mémoire de Magistère », Université A. Mira Bejaia, (2001).
- [6] : F. MORRAN , thèse de Doctorat 3 ème cycle , INP Toulouse ,1984.
- [7] : J.JOCELYNE, Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion ; Documents scientifiques et techniques 2003.
- [8] : C .ALONSO et al; Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized *OPC* mortar; *Cement and Concrete Research*. 30, (2000). 1047-1055.
- [9] : S. SAADOUNE, « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », mémoire de Magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [10] : M. DUPRAT, Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3% nacl by alkylimidazoles, Thèse de doctorat, Toulouse, 1981.
- [11] : R. C. WEAST, "Hand book of Chemistry and Physics" 57^{ème} édition C.R.C. Press 1976.

[12] : P. TURQ , F. LANTELME , M. CHEMLA, « coefficients d'autodiffusion dans les solutions aqueuses de NaF et NaCl », *Electrochimica Acta*, 1969, Vol. 14, pp. 1081 to 1088. Persamon Press. Printed in Northern Irelan, Laboratoire d'Electrochimie de la Faculté des Sciences de Paris, France.

[13] : M. C. LAFTONT , N. PÉBÉRE et F. MORAN, « Efficacité comparée : d'un inhibiteur organique composé d'amine grasse et de polycrylate sulfoné , d'une solution de molybdate de sodium sue la corrosion de l'acier au carbone dans une solution non désoxygénée de NaCl », *Matériaux et Technique* N°7-8, 1999.

[14] : H. D. SPECKMANN, M. M. LOHRENGEL, J. W. SCHULTZE, H. H. STREHBLOW, Ber. BUNSENGER, *Phys. Chem.*, 89, 392, (1985).

[15] : N. BELLAKHAL, K. DRAOU, J. L. BRISSET, *J. App. Electrochem.*, « Cleaning of copper foil coated with sodium hexanoate as corrosion inhibitor », 27, 414, (1997).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des activités de recherche du Laboratoire d'Électrochimie Corrosion et de Valorisation Énergétique consacrée au comportement électrochimique des métaux et aux moyens de lutte contre la corrosion.

L'importance des pertes entraînées par la détérioration des installations métalliques dans un milieu agressif justifie le nombre de travaux relatifs à la corrosion. Ce phénomène peut être défini comme l'ensemble des processus de destruction que subit un corps solide sous l'effet des actions physiques, chimiques ou électrochimiques du milieu gazeux ou liquide qui l'entoure. Ceci conduit à une perte de matière et une détérioration de l'état de surface pouvant entraîner une rupture du corps considéré.

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui correspondent aux divers types de corrosion : corrosion chimique, corrosion biochimique, corrosion accompagnée d'érosion et corrosion électrochimique. C'est ce dernier aspect du phénomène auquel nous nous sommes intéressés.

Les structures métalliques en acier notamment en contact avec de l'eau sont exposées à d'importants phénomènes de corrosion. En effet, il est connu que les eaux des circuits de refroidissement occasionnent différents problèmes liés à la corrosion. Il est donc nécessaire de développer des formulations spécifiques pour diminuer à la fois la corrosion des surfaces métalliques, limiter la formation de tartre et garder la propreté des eaux tout en restant économiquement rentable.

Dans ce travail, nous avons étudié le phénomène de corrosion dans les conditions proches de celles des systèmes de refroidissement en utilisant une eau contenant des ions chlorures et sulfates. Actuellement, une attention particulière est donnée aux composés organiques, non toxiques, particulièrement aux nouvelles formulations inhibitrices efficaces en écoulement fort. Nous avons de ce fait porté notre attention sur un polysavon réducteur de frottement hydrodynamique en milieu aqueux. Ces molécules forment des micelles cylindriques dans l'eau. Il est à noter que seule cette forme peut induire le phénomène de réduction de frottement.

L'étude du comportement électrochimique de l'acier en milieux sulfates et chlorures, a été menée et a conduit à des conclusions intéressantes. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la corrosion de l'acier notamment : l'influence de la concentration,

la vitesse de rotation de l'électrode de travail, le temps d'immersion de l'acier dans le milieu d'étude et l'action de l'inhibiteur choisi.

Les courbes I-E montrent la présence de plateaux de diffusion, dont la hauteur correspond au courant limite de diffusion de l'oxygène dissous coté cathodique et au courant limite de diffusion des ions Fe^{2+} coté anodique.

L'exploitation des courbes de polarisation mesurées, ont permis de calculer le courant de corrosion i_{corr} de l'acier à travers les extrapolations des parties linéaires des droites de Tafel.

Par conséquent, Les courbes I - E vont permettre l'estimation de la vitesse de corrosion. Ainsi, l'analyse des résultats de la vitesse de corrosion évaluée dans cette étude indiquent l'influence des conditions hydrodynamiques appliquées, du temps d'immersion et du milieu d'étude sur la corrosion de l'acier.

L'étude comparative de l'action inhibitrice du polysavon 80C12, menées à l'aide du tracé des courbes de polarisation, de la détermination de la résistance de polarisation, de la mesure de l'impédance électrochimique et de l'examen de l'état de surface des électrodes a permis de dégager les points suivants :

- ✓ Les potentiels de corrosion sont déplacés vers des valeurs plus positives en présence de l'inhibiteur suggérant une action anodique de ce produit.
- ✓ La présence du polysavon provoque une diminution du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion.
- ✓ Une meilleure efficacité d'inhibition est obtenue avec le système 20mM NaCl/10g/l 80C12 à 100 tr/mn.
- ✓ L'examen de l'état de surface des électrodes confirment les résultats obtenus et montrent des surfaces exemptes de produits de corrosion en présence du 80C12.
- ✓ Le polysavon possède la propriété d'adsorption sur l'électrode, ce qui conduit à une efficacité inhibitrice satisfaisante dans le temps.

Perspectives :

En termes de perspectives au travail réalisé, nous proposons de :

- ✓ Compléter cette étude par des observations et analyses spectroscopiques (SAA, DRX, MEB,...).
- ✓ Tester l'effet d'inhibition de ce polysavon à d'autres concentrations.
- ✓ Rechercher les mécanismes d'action de ce type d'additifs.

Il est par ailleurs noté que malgré l'existence de plusieurs composés inhibiteurs de corrosion sur le marché, des études sont encore nécessaires pour la recherche de nouvelles formulations de composés efficaces notamment en écoulement fort.

RÉSUMÉ

Ce travail est réalisé dans le but de tester le rôle d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique type polysavon (80C12) sur le comportement électrochimique de l'acier en milieu chlorure de sodium et sulfate de potassium. Nous avons utilisé différentes méthodes électrochimiques afin de déterminer les grandeurs électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'adjonction dans le milieu d'un polysavon (80C12) possédant un comportement viscoélastique caractéristique des composés réducteurs de frottement hydrodynamique révèle une tendance significative à la protection du métal vis-à-vis de la corrosion en milieux agressifs. L'examen de l'état de surface des électrodes confirment les résultats obtenus et montrent des surfaces exemptes de produits de corrosion en présence du 80C12.

Mots Clés : Corrosion, Acier, Inhibition, Polysavon.

ABSTRACT

This work is carried out in order to test the role of a polysavon hydrodynamic friction reducing compound (80C12) on the electrochemical behavior of steel in sodium chloride and potassium sulphate medium. We used different electrochemical methods to determine the electrochemical quantities. The results obtained have shown that the addition in the medium of a polysavon (80C12) having a viscoelastic behavior characteristic of the hydrodynamic friction reducing compounds reveals a significant tendency to the protection of the metal with respect to corrosion in aggressive media. Examination of the surface condition of the electrodes confirm the results obtained and show surfaces free of corrosion products in the presence of 80C12.

Key words: Corrosion, steel, Inhibition, Polysavon