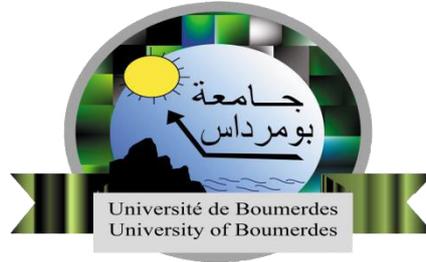


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES

FACULTE DE THECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DU GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie chimique

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

**L'étude de l'efficacité de l'inhibition de corrosion de certains
tensioactifs anioniques sur l'acier au carbone X60 et du Duplex
Cr13%**

Réalisé par : Melle DAMOU Hayet

Soutenu le 03/11/2020 Devant le jury :

Mr NOURI El Hadi

Pr -UMBB

Président

Mlle ASSELAH Amel

MCA- UMBB

Promotrice

Mr AKSSAS Hamouche

MCA -UMBB

Examineur

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Amel', is written over a horizontal line.

Promotion : 2019-2020

Remerciement

- *Mes sincères remerciements et ma gratitude à Dieu, qui grâce à lui j'ai pu réaliser ce travail.*

- *Je remercie très sincèrement Mme ASSELAH Amel maitre de conférence A, à l'Université de Boumerdès pour avoir dirigé ce travail tout au long de son édification. Je la remercie pour ses explications simples, pour sa patience et sa pleine confiance, ainsi que ses encouragements.*

- *Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

- *Mes sincères remerciements*

A tous les enseignants qui m'ont accompagnés tout le long de mon cursus scolaire et universitaire jusqu'aux jours d'aujourd'hui.

A mes parents, qui sans leurs aide surtout morale, ce travail ne serait pas arrivé à bout.

A mes chers frères et ma sœur pour leurs encouragements

A mes chères amies pour leurs supports aussi

Dédicace

Je dédie ce travail est pour satisfaire la soif de deux personnes qui m'ont toujours poussé et encouragé pour faire de moi une étoile dans le ciel :

A mes parents que Dieu nous les gardent

A mes frères

A ma sœur

A mes amies proche

A mes collègues de la promotion 2020 /2021

A ma promotrice qui m'a aidé et orienté durant toute cette année

A tous ceux que j'estime, que j'aime et à tous ceux qui me connaissent

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Résumé

Introduction générale.....	1
I.1. Définition	3
I.2. Origine de la corrosion.....	3
I.3. Impact économique de la corrosion	3
I.4. Types de corrosion	4
I.4.1. Corrosion chimique.....	4
I.4.2. Corrosion électrochimique.....	4
I.4.3. Corrosion biochimique.....	5
I.5. Formes de corrosion.....	5
I.5.1. Corrosion uniforme	5
I.5.2. Corrosion galvanique	6
I.5.3. Corrosion par piqûres.....	7
I.5.4. Corrosion intergranulaire	8
I.5.5. Corrosion par crevasses	9
I.5.6. Corrosion sélective.....	9
I.5.7. Corrosion-érosion	10
I.5.8. Corrosion par frottement.....	11
I.5.9. Corrosion par cavitation.....	11
I.5.10. Corrosion sous contrainte	12
I.5.10.1. Corrosion fatigue	13
I.5.11. Fragilisation par l'hydrogène	13
I.6. Facteurs influençant sur la corrosion	14
I.6.1. Nature du métal.....	14
I.6.1.1. Position de la série galvanique.....	14
I.6.1.2. Zones relatives à l'anode et à la cathode	14
I.6.1.3. Pureté du métal	14
I.6.1.4. L'état physique du métal.....	14

I.6.1.5. Passivité ou passivation	14
I.6.1.6. Nature du produit de corrosion	14
I.6.1.7. Nature du film d'oxyde	15
I.6.2. Nature de l'environnement corrosif	15
I.6.2.1. Effet de la température	15
I.6.2.2. Concentration en oxygène dissous et formation de cellules de concentration en oxygène	15
I.6.2.3. Nature de l'électrolyte.....	15
I.6.2.4. Présence d'ions corrosifs	15
I.6.2.5. L'effet du débit	15
I.6.2.6. L'effet de l'humidité	16
I.6.2.7. L'effet de pH.....	16
I.6.2.8. Présence d'impuretés dans l'atmosphère	16
I.6.2.9. Effet de la salinité	17
I.7. Processus de corrosion	17
I.7.1. Réaction anodique.....	17
I.7.2. Réaction cathodique.....	17
I.8. Protection contre la corrosion	18
I.8.1. Protection électrochimique	18
I.8.1.1. Protection cathodique.....	18
I.8.1.2. Protection anodique	18
I.8.2. Protection par revêtement	19
I.8.2.1. Revêtement métallique.....	19
I.8.2.1.a. Revêtement anodique	19
I.8.2.1.b. Revêtement cathodique	19
I.8.2.2. Revêtement organique	19
I.8.3. Protection par inhibiteur	20
II.1. Définition.....	21
II.2.L'histoire des inhibiteurs de corrosion.....	21
II.3. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	22
II.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	22
II.4.1. Taux de corrosion	22
II.4.2. L'efficacité d'inhibition.....	22
II.4.3 Degré d'inhibition.....	22

II.4.4. Coefficient d'inhibition	23
II.4.5. La concentration minimale efficace (C.M.E)	23
I.5. Le Mécanisme des inhibiteurs	23
II.6. Classification des inhibiteurs.....	23
II.6.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	24
II.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques.....	26
II.6.2. Selon le caractère électrochimique	27
II.6.2.1. Les inhibiteurs de corrosion anodiques	27
II.6.2.2. Les inhibiteurs de corrosion cathodique	27
II.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes.....	29
II.6.3. Selon l'action interfaciale	29
II.6.3.1. Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface métallique	29
II.6.3.2. Inhibiteurs agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface.....	30
II.7. Domaines d'emploi des inhibiteurs	30
III.1. Historique	33
III.2. Définition	33
III.3. Classification des tensioactifs	34
III.3.1. La nature de la tête hydrophile	34
III.3.1.1. Tensioactifs cationiques	34
III.3.1.2. Tensioactifs anioniques	35
III.3.1.3. Tensioactifs non-ioniques	36
III.3.1.4. Tensioactifs zwitterioniques.....	37
III.3.2. Selon la nature de la chaîne hydrophobe.....	37
III.3.3. Selon l'origine	37
III.3.3.1. Les tensioactifs synthétiques	37
III.3.3.2. Les tensioactifs naturels	37
III.4. Propriétés des tensioactifs	38
III.4.1. La tension superficielle	38
III.4.2. Concentration Micellaire Critique (C.M.C)	38
III.4.2.1. Température de Krafft	39
III.4.3. Rapport hydrophile-lipophile (H.L.B.)	41
III.5. L'adsorption	42
III.5.1. Adsorption de tensioactifs à l'interface solide-liquide	42

III.5.2. Adsorption des tensioactifs dans une solution aqueuse.....	42
III.5.3. Adsorption physique	44
III.5.4. Adsorption chimique	44
III.5.5. Isothermes d'adsorption	45
III.5.5.1. Isotherme de Langmuir	45
III.5.5.2. Isotherme de Temkin.....	45
III.5.5.3. Isotherme de frumkin	46
III.5.6. L'énergie libre	46
III.6. Domaines d'application des tensioactifs	46
III.6.1. Détergence.....	46
III.6.2. Cosmétique.....	47
III.6.3. Industrielles	47
IV.1. Technique gravimétrique	50
IV.1.1. Définition	50
IV.1.2. Principe	50
IV.2. Technique électrochimiques	51
IV.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps.....	51
IV.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	51
IV.2.3. Courbe de polarisation	52
IV.2.4. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel.....	52
IV.3. Méthode de caractérisation par microscopie à balayage électronique.....	53
IV.3.1. Définition	53
IV.3.2. Principe	53
IV.4. Méthode de Spectrométrie de fluorescence X	53
IV.4.1. Définition	53
IV.4.2. Principe	53
IV.5. La méthode de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	54
IV.5.1. Définition	54
V.1. Première synthèse.....	56
V.2. Seconde synthèse.....	60
V.3. Troisième synthèse	61
V.4. Méthodologie de la partie pratique.....	65
V.4.1. Etude gravimétrique	66

Pour l'acier au carbone X60.....	66
Pour le Duplex 13% Cr	66
V.4.2. Etude électrochimique	66
Pour l'acier au carbone X60.....	66
Pour le Duplex 13% Cr	67
Références bibliographiques	70

Liste des figures

Figure I. 1 : Le cout annuel de la corrosion (A):29.7 milliards de dollards de transport(21.5%), (B): 22.6 milliards de dollards d'infrastructures(16.4%), (C): 20.1 milliards de dollards de gouvernement(14.6%), (D): 17.6 milliards de dollards de production et de fabrication(12.8%), (E): 47.9 milliards de dollards de services publics(34.7%)	4
Figure I. 2 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur	6
Figure I. 3 : Série galvanique du graphite et de divers métaux et alliages dans l'eau de mer (vitesse de l'eau 2.4 à 4 m/s, durée d'immersion : 5 à 15 jours, température : 5 à 30 °C), d'après ASTM G82. Le potentiel est exprimé par rapport à l'électrode au calomel saturé. Les cases en bleu indiquent les potentiels dans l'état actif pour les métaux passivables	7
Figure I. 4 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr18-Ni10.....	8
Figure I. 5 : Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau	8
Figure I. 6 : Corrosion caverneuse	9
Figure I. 7 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.	10
Figure I. 8 : Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.....	10
Figure I. 9 : Corrosion par frottement d'une pièce en acier.....	11
Figure I. 10 : Corrosion- cavitation d'une aube de pompe en alliage de nickel Hastelloy C276 en milieu acide chlorhydrique.	12
Figure I. 11 : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux	13
Figure I. 12 : Contrainte appliquée en fonction du nombre de cycles.....	13
Figure I. 13 : Diagramme de "Pourbaix simplifié de quelques composés naturels importants du fer. Les traits verticaux interrompus représentent le domaine normal de pH des eaux naturelles	16
Figure I. 14 : Cellule de corrosion galvanique de base	18
Figure I. 15 : Classification de quelques dépôts métalliques usuels comparés au acier (a), mécanisme de corrosion des revêtements anodiques (b) ; exemple de l'acier galvanisé et cathodiques (c)	19
Figure II. 1:Classification des inhibiteurs de corrosion	24
Figure II. 2: Mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : action par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Où l'Inhibiteur représente les molécules inhibitrices....	26
Figure II. 3: Représentation en milieu "acide" du rôle d'un inhibiteur anodique: (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	27
Figure II. 4: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	29
Figure II. 5: Inhibiteur formant une couche tridimensionnel, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	30

Figure III. 1. Schéma d'une molécule tensioactive.....	34
Figure III. 2 : Hexadecyltriméthylammonium bromide	34
Figure III. 3 : Chlorure de benzalkonium.....	34
Figure III. 4 : Sulfonates d'alkylbenzènes linéaires.....	35
Figure III. 5 : Alkylethoxysulfate.....	36
Figure III. 6 : Sodium dodécyl sulfate.....	36
Figure III. 7 : Ethoxylate d'alcool.....	36
Figure III. 8 : Alkylphénol éthoxylé.....	36
Figure III. 9 : Oxydes d'amines	37
Figure III. 10 : création des micelles.....	38
Figure III. 11 : Courbe théorique de la CMC d'un tensioactif.	39
Figure III. 12 : Représentation du point de Krafft.....	40
Figure III. 13 : Représentation du point de trouble d'un tensioactif non ionique	40
Figure III. 14 : Représentation schématique de micelles	43
Figure III. 15 : Exemples de mésophases possibles obtenues à partir d'un tensioactif. (A) : Micelle cylindrique (B) : Structure micellaire, (C): Structure lamellaire, (D) : Structure vésiculaire et (E) : Micelle inverse.....	44
Figure III. 16 : Segmentation du marché européen des tensioactifs par secteur d'application en 2002.....	48
Figure V. 1: Micrographie électronique à balayage d'un spécimen en acier doux poli	58
Figure V. 2: Micrographie électronique à balayage d'un échantillon corrodé dans l'acide.....	58
Figure V. 3: Micrographie électronique à balayage d'acier doux traité avec 10^{-3} M SDS.....	59
Figure V. 4: Micrographie électronique à balayage de l'acier doux traité avec 10^{-7} M SDS...	59

Liste des tableaux

Tableau III. 1: Quelques utilisations des cationiques résultants de leur adsorption sur des substrats solides.....	35
Tableau III. 2 : Marché Européen des tensioactifs par origine en 2002.....	37
Tableau III. 3: Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB.....	41
Tableau V. 1: Composition de l'acier doux	56
Tableau V. 2: Composition chimique de l'aluminium.....	60
Tableau V. 3: Composition chimique de l'acier au carbone X70	62

Liste des abréviations

Liste des abréviations

pH : Potentiel d'Hydrogène.

$IE\%$: Le pourcentage d'efficacité d'inhibition.

R_1 : Le rendement d'inhibition.

ϑ_0 : La vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

ϑ : La vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

γ : Coefficient d'inhibition.

U_0 : La mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

U : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

C.M.E. : La concentration minimale efficace.

ABS : alkyl benzènes sulfonates.

SI : Système international.

CGS : Le système centimètre-gramme-seconde.

C.M.C. : Concentration Micellaire Critique.

H.L.B. : Hydrophile-Lipophile Balance.

P^* : Pression de saturation.

θ_i : La fraction du site occupé.

V_{ads} : La vitesse d'adsorption.

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.

P_i : La pression partielle.

$V_{dés}$: La vitesse de désorption.

$K_{dés}$: Constante d'équilibre de désorption.

b_L : Coefficient d'adsorption.

C_{inh} : La concentration en inhibiteur.

C : Constant de Langmuir.

C_{T1}, C_{T2} : Constantes de Temkin.

a : constante d'interaction entre les particules adsorbées.

ΔG_{ads} : L d'énergie libre d'adsorption.

ΔH_{ads} : La variation de l'enthalpie d'adsorption.

Liste des abréviations

T : Température.

ΔS_{ads} : La variation de l'entropie d'adsorption.

R : Le constant des gaz parfait égale à 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

K : Degré Kelvin.

ΔP : Perte de poids.

V_{corr} : vitesse de corrosion.

$E\%$: Efficacité inhibitrice.

SIE : La spectroscopie d'impédance électrochimique.

OCP : Open circuit potential.

R_e : La résistance ohmique.

R_p : la résistance de polarisation.

I_{corr} : la vitesse instantanée de corrosion.

MEB : microscopie à balayage électronique.

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

i_{corr} : Courant de corrosion.

ppm : Partie par million.

°C : Degré Celsius.

X60 : Acier au carbone.

EIS : Electrochemical impedance spectroscopy.

Résumé

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X60 et du duplex Cr 13% par des tensioactifs anioniques commercial et synthétiques ; au contact d'une solution corrosive (3% NaCl) saturée par le dioxyde de carbone a été effectuée en utilisant des techniques gravimétriques et électrochimiques afin de quantifier la vitesse de corrosion et pour évaluer l'efficacité d'inhibition électrochimique ainsi la nature du mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte). En complément une caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage (MEB). La variation de la concentration et de la température ont été examinées et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes.

Summary

The study of the corrosion inhibition of X60 carbon steel and 13% Cr duplex by commercial and synthetic anionic surfactants; in contact with a corrosive solution (3% NaCl) saturated with carbon dioxide was carried out using gravimetric and electrochemical techniques in order to quantify the rate of corrosion and to evaluate the efficiency of electrochemical inhibition thus the nature of the mode of action of the inhibitor (anodic, cathodic or mixed). In addition, a surface characterization by scanning electron microscopy (SEM). The variation in concentration and temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the metal surface was demonstrated by assigning it the appropriate isotherm and determining the corresponding thermodynamic quantities.

ملخص

دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني X60 و 13% كروم مزدوج بواسطة المواد الخافضة للتوتر السطحي التجارية و الاصطناعية، تم إجراء التلامس مع محلول تآكل (3% كلوريد الصوديوم) مشبع بثاني أكسيد الكربون باستخدام تقنيات قياس الجاذبية والكهروكيميائية من أجل تحديد معدل التآكل وتقييم كفاءة التثبيط الكهروكيميائي وبالتالي طبيعة طريقة عمل المانع (أنودي، كاثودي أو مختلط). بالإضافة إلى ذلك، توصيف السطح عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (SEM).

تم فحص التباين في التركيز ودرجة الحرارة وتم توضيح طريقة امتصاص هذه المثبطات على سطح المعدن من خلال تخصيص متساوي الحرارة المناسب وتحديد الكميات الديناميكية الحرارية المقابلة.

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un phénomène de dégradation des métaux sous l'influence oxydante de leur environnement, ce phénomène pose une menace pour tous les domaines d'industrie qui contiennent des appareils métalliques. Elle est donc un obstacle majeur qui doit être résolu car elle entraîne tant de pertes matérielles qui coûtent d'énormes sommes économiques.

Pour résoudre ce problème il existe plusieurs méthodes, parmi ces méthodes il y a l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, qui sont des composés chimiques dont le but est de réduire la vitesse de corrosion.

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés amphiphiles résulte de leur adsorption à la surface du métal.

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés d'origine naturelle ou synthétique. Ce sont des molécules amphiphiles, présentant deux parties de polarité différente; l'une lipophile qui retient les matières grasses et l'autre hydrophile miscible dans l'eau.

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité des tensioactifs lauryl méthyl esters sulfonates de sodium, palmytil méthyl esters sulfonates de sodium et sodium dodecyl sulfate dans l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X60 et du Duplex Cr13%. Cependant vu la situation actuelle (COVID 19), la partie pratique n'a pas pu être réalisée.

Ce travail est constitué de cinq chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion, à savoir :

- Le chapitre I qui concerne la corrosion
- Le chapitre II portant sur les inhibiteurs de corrosion
- Le chapitre III qui met l'accent sur les tensioactifs
- Le chapitre IV où les techniques de mesure de corrosion et les méthodes de caractérisations physico-chimiques sont détaillées

Et le chapitre V qui comprend une synthèse des travaux antérieurs et la méthodologie de la partie expérimentale.

Chapitre I : La corrosion

Aujourd'hui, le monde a besoin de savoir beaucoup d'information sur la corrosion car c'est l'une des problèmes les plus fréquents dans le secteur industriel, ainsi que dans le secteur nautique, elle peut exposer à des risques d'infrastructure, de la sécurité et des performances des entreprises. Ses conséquences peuvent s'avérer désastreuses, avec un impact négatif sur les résultats financiers.

I.1. Définition

Selon le glossaire portant sur la corrosion de l'American Society for Testing and Materials [1], la corrosion est définie comme «La réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal et son environnement qui produit une détérioration du matériau et de ses propriétés».

D'autres définitions incluent celle de Fontana [1] qui a décrit la corrosion comme étant la métallurgie extractive à l'envers car les métaux sont thermodynamiquement moins stables dans leurs formes élémentaires que dans leurs formes composées comme les minerais [1].

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est aussi une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [2].

I.2. Origine de la corrosion

La corrosion des matériaux dépend de plusieurs paramètres :

- ✓ La microstructure de métal et sa composition chimique,
- ✓ La composition chimique de l'environnement,
- ✓ Les paramètres physiques (température, convection, irradiation, ..., etc.)
- ✓ Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements ;..., etc.) [3].

I.3. Impact économique de la corrosion

La corrosion est un phénomène qui touche plusieurs secteurs tels que : les bâtiments, le génie civil, le transport, la communication, l'industrie chimique et pétrolière et provoque de grands dégâts.

Le cout annuel de la corrosion dans les secteurs commerciaux, résidentiels et de transport a été estimé par 276 milliards dollars selon une étude faite par des agences indépendantes. Cela cause l'augmentation des frais des marchandises et le cout de la propriété des habitations [4, 5].

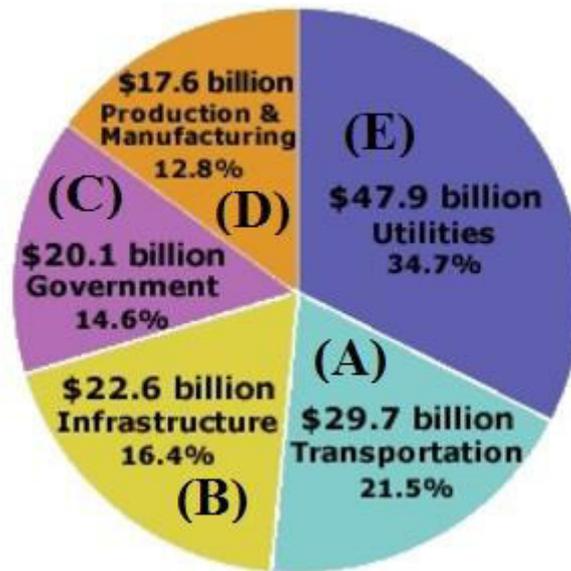


Figure I. 1 : Le cout annuel de la corrosion (A):29.7 milliards de dollars de transport(21.5%), (B): 22.6 milliards de dollars d'infrastructures(16.4%), (C): 20.1 milliards de dollars de gouvernement(14.6%), (D): 17.6 milliards de dollars de production et de fabrication(12.8%), (E): 47.9 milliards de dollars de services publics(34.7%) [4].

I.4. Types de corrosion

Du point de vue général, la corrosion peut être divisée en trois types :

- ✓ Corrosion chimique,
- ✓ Corrosion électrochimique,
- ✓ Corrosion biochimique.

I.4.1. Corrosion chimique

Elle s'appelle aussi corrosion sèche ou corrosion à haute température. C'est l'attaque directe du métal dans un environnement sec par des solutions non électrolytiques ou par action des gaz (O_2 , H_2S , Cl_2 , ...etc.)

La corrosion chimique peut avoir lieu sous l'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4). Elle se trouve généralement dans les industries qui produisent ou utilisent les acides [6, 7].

I.4.2. Corrosion électrochimique

C'est l'attaque entre deux métaux différents, ou entre une partie de la surface d'un métal à l'autre partie du même métal, ou entre un métal et un récipient quelconque dans un milieu aqueux, en échangeant les particules chargées électriquement. Cet échange de particules

électriques se traduit par un courant électrique, il circule entre l'anode et la cathode et forme une pile électrochimique qui nécessite un agent réducteur comme: H_2O ; H_2 etc.

Ce type de corrosion s'appelle aussi corrosion humide [6, 8, 9].

I.4.3. Corrosion biochimique

La corrosion est dite biochimique ou bactérienne lorsque les bactéries (anaérobiques) sont présentes en grandes quantités dans des eaux qui contiennent du sulfate. Son mécanisme est analogue à celui de la corrosion électrochimique. L'activité de ces bactéries influe sur la réaction anodique et cathodique du milieu et donc elle peut :

- ✓ Produire un environnement corrosif.
- ✓ Créer des cellules de concentration électrolytique sur la surface métallique.
- ✓ Modifier la résistance des films de surface.
- ✓ Avoir une influence sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- ✓ Modifier la composition de l'environnement.

Ce type de corrosion est trouvé dans les installations d'injection d'eau [6, 8-10].

I.5. Formes de corrosion

Dans le milieu électrochimique, différentes formes de corrosion peuvent se former. Parmi ses formes :

I.5.1. Corrosion uniforme

Lorsqu'une corrosion est répartie uniformément sur une surface et conduit à une réduction d'épaisseur relativement uniforme, elle se produit une corrosion uniforme. Cette forme de corrosion est la forme la plus classique et la plus courante, comme elle est la responsable de la plupart des pertes des matériaux. Elle se caractérise par la présence de nombreux processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface.

La corrosion uniforme touche généralement les métaux sans tendance significative à la passivation dans l'environnement réel. Elle n'est pas donc une corrosion dangereuse car la prédiction du taux de réduction d'épaisseur peut être effectuée au moyen de tests simples. C'est pour ça, il est possible d'ajouter les tolérances de corrosion correspondante en tenant en compte des exigences de résistance et de la durée de vie. Cette forme de corrosion peut être réduite ou évitée par le choix d'un matériau convenable, la modification du milieu ou par la protection cathodique [1, 11].



Figure I. 2 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur [11].

I.5.2. Corrosion galvanique

Cette forme de corrosion s'appelle aussi "bimétallisme". Elle est définie par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Elle se produit lorsqu'un contact métallique soit établi entre deux métaux (l'un est plus noble et l'autre est moins noble) à condition d'accumuler un circuit fermé. Aussi, le rapport de surface est très important entre la cathode et l'anode.

La corrosion galvanique est l'une des principaux problèmes pratiques de l'aluminium et ses alliages lorsque ces derniers sont exposés dans des eaux contenant des chlorures ou des espèces agressives, car ils sont thermodynamiquement plus actifs que les autres matériaux de structure courante [1, 11].

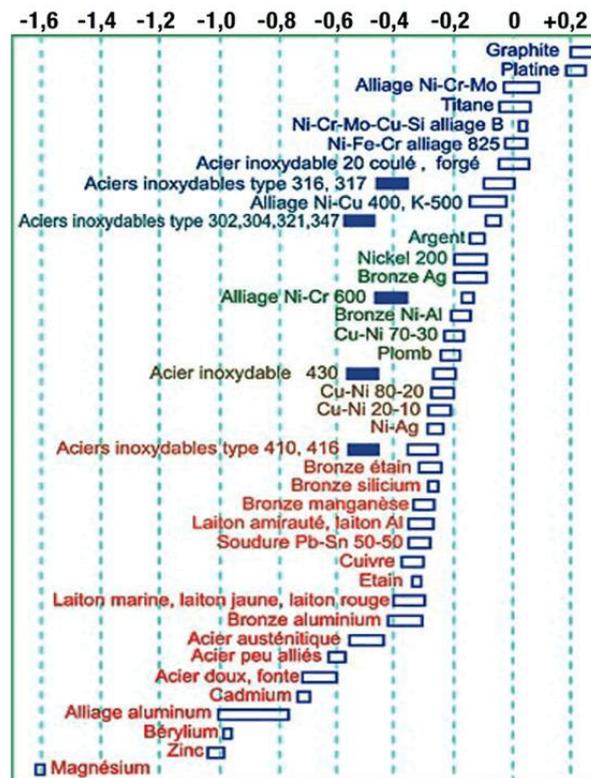


Figure I. 3 : Série galvanique du graphite et de divers métaux et alliages dans l'eau de mer (vitesse de l'eau 2.4 à 4 m/s, durée d'immersion : 5 à 15 jours, température : 5 à 30 °C), d'après ASTM G82. Le potentiel est exprimé par rapport à l'électrode au calomel saturé. Les cases en bleu indiquent les potentiels dans l'état actif pour les métaux passivables [11].

I.5.3. Corrosion par piqûres

C'est l'une des types les plus observés pour l'aluminium et les aciers inoxydables et la plus gênante dans des conditions de pH presque neutre et des anions corrosifs tel que Cl^- et le SO_4^{2-} . Son attaque se limite à des piqûres très localisées qui peuvent progresser très rapidement et en profondeur. Cette forme de corrosion se caractérise par des fosses étroites avec un rayon égal ou inférieur à la profondeur de piqûre.

Ce rayon pénètre à travers le film agressif à des irrégularités dans la structure de l'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde. Aussi, il se déclenche par l'adsorption d'anions agressifs tels que les halogénures et les sulfates qui provoque une forte augmentation de la conductivité ionique dans le film d'oxyde [1, 11].



Figure I. 4 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr18-Ni10 [11].

I.5.4. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est l'attaque localisée avec propagation dans la structure du matériau sans corrosion majeure sur les autres parties de la surface. Dans cette forme, l'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Elle est causée par la présence d'éléments galvaniques en raison de la différence de concentration des impuretés ou des éléments d'alliage et peut être dû à :

- ✓ La présence d'impuretés dans le joint.
- ✓ L'enrichissement (ou l'appauvrissement) local de l'une des constituants.

Dans la plupart des cas, il y a une zone de métal moins noble au niveau ou dans les joints de grains, qui agit comme une anode et les autres parties de la surface forment la cathode. De plus, son rapport de surface entre l'anode et la cathode est très grand, ce qui engendre un taux de corrosion très élevé. La corrosion intergranulaire peut être évitée par un revêtement d'un alliage d'aluminium plus résistant [1, 11].



Figure I. 5 : Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau [11].

I.5.5. Corrosion par crevasses

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est une corrosion localisée concentrée dans des crevasses dans laquelle l'espace est suffisamment large pour que le liquide pénètre dans ces crevasses mais trop étroit pour qu'il s'écoule. Elle se produit sous les dépôts et dans les crevasses étroites qui obstruent l'approvisionnement en oxygène.

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion cavernueuse des alliages passivables en milieux chlorurés, aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu agressif qui traduisent la passivité.

Il existe une forme particulière de corrosion par crevasses qui se produit sur l'acier et l'aluminium sous un film protecteur de métal ou de phosphate et qui est appelée "corrosion filiforme" [1, 11].

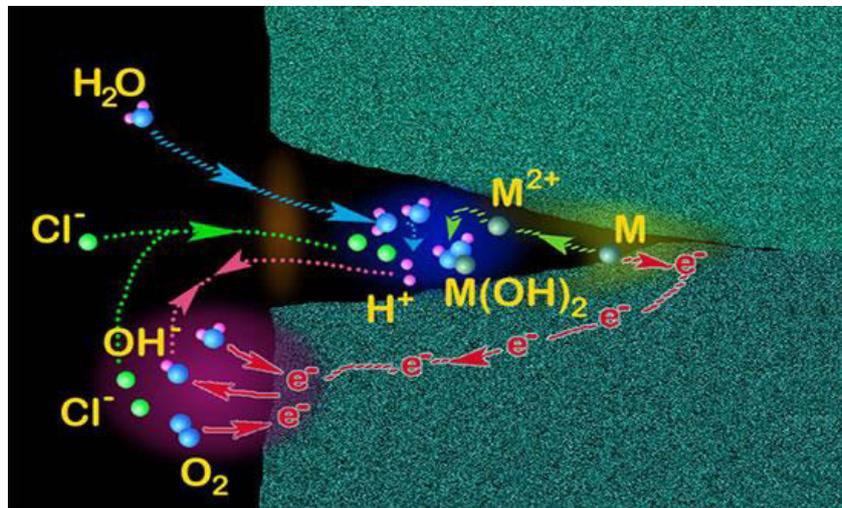


Figure I. 6 : Corrosion cavernueuse [11].

I.5.6. Corrosion sélective

C'est une lixiviation sélective, elle se produit dans les alliages dans lesquelles un élément est clairement moins noble que les autres et se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou des phases si l'alliage est polyphasé.

Le métal le moins noble est retiré du matériau et conduit à un autre matériau poreux avec une résistance et une ductilité très faible à cause de cette forme de corrosion.

Les régions corrodées d'une manière sélective sont parfois des produits de corrosion ou d'autres dépôts. C'est une forme difficile à découvrir car le composant conserve exactement sa forme, mais elle peut-être prévenir par le choix des matériaux plus résistants comme le cupronickel riche en cuivre [1, 11].



Figure I. 7 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton [11].

I.5.7. Corrosion-érosion

Elle s'appelle aussi "corrosion par abrasion" et se produit lorsqu'il y a un mouvement relatif entre un fluide corrosif et un matériau métallique immergé dans celui-ci. Les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir par les aspects mécaniques de mouvement et les phénomènes de turbulence peuvent détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur les matériaux, d'autre part très résistants en condition statiques.

Lorsque des particules d'usure se déplacent parallèlement à la surface du matériau, la corrosion est appelée "corrosion par abrasion" et lorsque les particules d'usure se déplacent avec un angle par rapport à la surface du substrat, la corrosion produite s'appelle "corrosion par érosion" [1, 11].



Figure I. 8 : Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [11].

I.5.8. Corrosion par frottement

Elle se produit à l'interface entre deux composants étroitement ajustés lorsqu'ils sont soumis à des légers mouvements relatifs, ces mouvements peuvent varier de moins d'un nanomètre à plusieurs micromètres d'amplitudes. Cette forme de corrosion peut-être réduite par plusieurs moyens :

- ✓ La lubrification par des huiles ou des graisses : le frottement est réduit, l'oxygène est exclu de l'interface.
- ✓ L'augmentation de la dureté des deux alliages en contact car certains couples ont des meilleures aptitudes au frottement que d'autres et les traitements de durcissement superficiel sont parfois favorables.
- ✓ L'utilisation de joints qui adsorbent les vibrations et excluent l'oxygène et / ou l'humidité.
- ✓ Réduire les vibrations par contrôle de charge de frottement (augmentation/ diminution).
- ✓ La modification d'amplitude de mouvement relatif entre les deux surfaces en contact [1, 11].



Figure I. 9 : Corrosion par frottement d'une pièce en acier [11].

I.5.9. Corrosion par cavitation

Elle se produit dans des conditions dynamiques des fluides, provoquant de grandes variations de pression dues à des vitesses élevées. La corrosion par cavitation a un schéma reflétant la direction de l'écoulement. Les attaques de cavitations sont des fosses profondes développées perpendiculairement à la surface ; ses fosses sont souvent localisées à proximité les unes des

autres ou cultivées ensembles sur des zones plus petites ou plus grandes, ce qui donne une surface rugueuse et spongieuse [1].

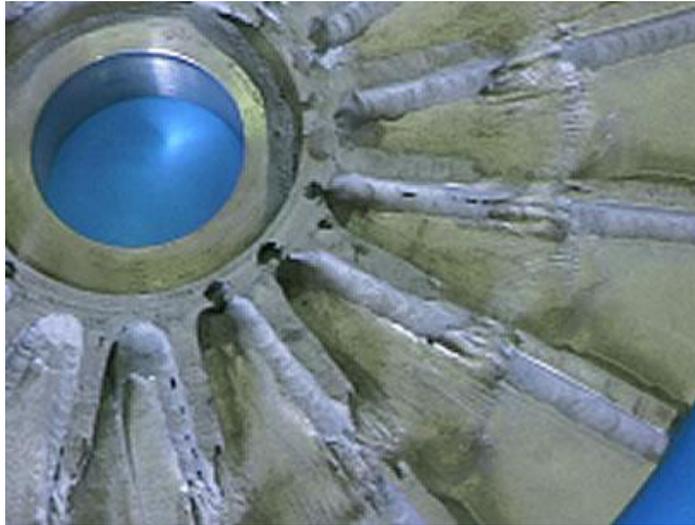


Figure I. 10 : Corrosion- cavitation d'une aube de pompe en alliage de nickel Hastelloy C276 en milieu acide chlorhydrique [11].

I.5.10. Corrosion sous contrainte

Elle se définit comme "un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif". La contrainte de traction peut provenir d'une charge externe, des forces centrifuges, des changements de températures, ou des contraintes internes induites par le travail à froid, le soudage ou le traitement thermique.

La corrosion sous contrainte se produit dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en absence de toute contrainte. Elle se propage de façon intergranulaire ou transgranulaire et peut être ramifiée. Les fissures sont généralement formées dans des plans normaux à la contrainte de traction, elle se développe sous contrainte statique et s'appelle "la fissuration par corrosion" tandis que la fatigue par corrosion se développe sous contrainte variable.

La corrosion sous contrainte peut être réduite par les moyens suivants :

- ✓ L'élimination des contraintes résiduelles par traitements thermiques de détente.
- ✓ L'épuration du milieu.
- ✓ L'action sur le matériau ou l'état de surface ou l'application des moyens de protection extérieure : la protection cathodique, inhibiteurs ou revêtements [1, 11].

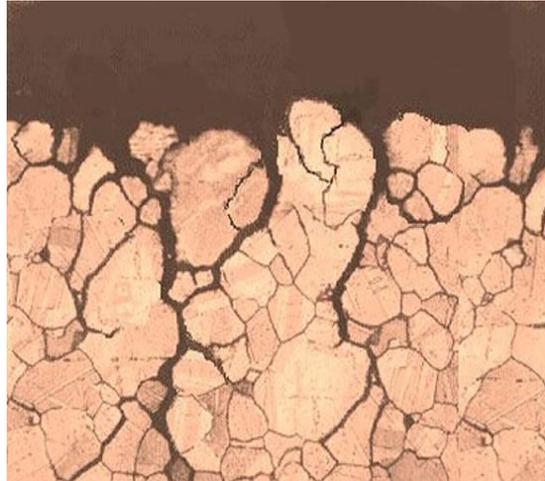


Figure I. 11 : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux [11].

I.5.10.1. Corrosion fatigue

Elle se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques (efforts périodiques alternés).

La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité et sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion [11].

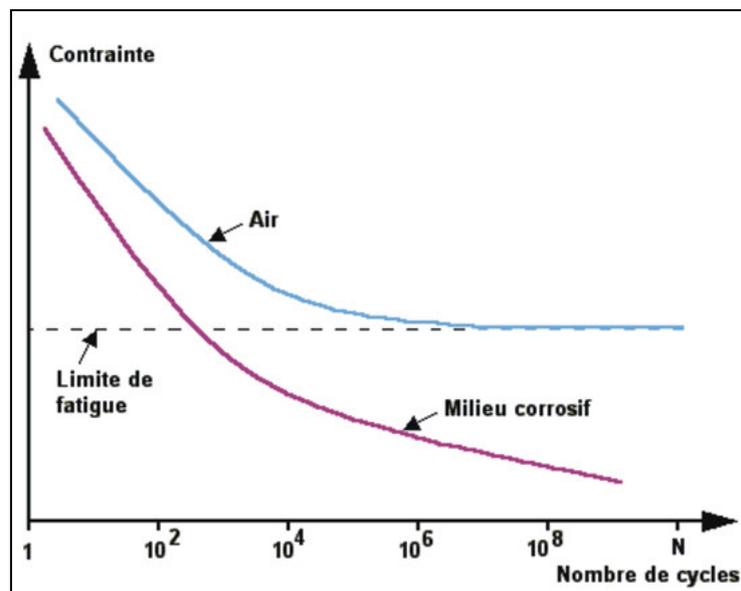


Figure I. 12 : Contrainte appliquée en fonction du nombre de cycles [11].

I.5.11. Fragilisation par l'hydrogène

La présence de l'hydrogène qui est d'origine de l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique dans le milieu métallique provoque une détérioration importante pour le métal et ses propriétés mécaniques.

Une fois que l'atome d'hydrogène pénètre dans le réseau métallique, elle provoque plusieurs types de dégâts

- ✓ La précipitation sous forme d'hydrures,
- ✓ La recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire,
- ✓ La fragilisation [11].

I.6. Facteurs influençant sur la corrosion

La corrosion d'une surface métallique dépend principalement de la nature du métal et de l'environnement de corrosion.

I.6.1. Nature du métal

I.6.1.1. Position de la série galvanique

Dans une série galvanique, plus la différence de position est grande, plus la corrosion du métal anodique est rapide car le taux et la gravité de corrosion dépend de cette différence [1].

I.6.1.2. Zones relatives à l'anode et à la cathode

Le taux de corrosion est plus élevé lorsque la zone de la cathode est plus grande car les électrons vont être trop demandés. Ainsi que la corrosion va être rapide et sévère si la zone anodique est petite à cause de la forte densité de courant dans cette zone [1].

I.6.1.3. Pureté du métal

Plus le pourcentage d'impureté présent dans un métal est élevé, plus le taux de corrosion de métal est rapide, car les impuretés présentes dans un métal créent une hétérogénéité qui conduit à la formation des cellules électrochimiques locales. Ces cellules sont mise en place avec des zones anodiques et cathodiques distinctes dans le métal [1].

I.6.1.4. L'état physique du métal

Les composants métalliques soumis à des contraintes inégalement réparties sont facilement corrodés. Même dans un métal pur, les zones sous contrainte ont tendance à être anodique et à subir de la corrosion [1].

I.6.1.5. Passivité ou passivation

La passivité et la passivation est dit lorsqu'un métal ou un alliage forme un film protecteur très mince et invisible le rend noble et résistant à la corrosion beaucoup plus que prévu à partir de sa position électrochimique [1].

I.6.1.6. Nature du produit de corrosion

La corrosion de la surface métallique exposée dans un milieu corrosif sera plus rapide si le produit de corrosion est soluble ou volatil. Cette surface forme un film protecteur qui a tendance à supprimer toute corrosion supplémentaire.

Si le produit de corrosion est l'oxyde, le taux de corrosion dépend principalement du rapport volumique spécifique, donc, plus le rapport volumique spécifique est élevé, plus le taux de corrosion des oxydes est faible [1].

I.6.1.7. Nature du film d'oxyde

Les métaux tels que le magnésium, le calcium et le barium forment des oxydes avec des volumes inférieurs au volume du métal. Par conséquent, le film d'oxyde formé est poreux et à travers lequel l'oxygène peut diffuser ou provoquer une corrosion supplémentaire.

D'un autre côté, les métaux comme l'aluminium, le chrome et le nickel forment des oxydes avec des volumes supérieurs à celui du métal et le film d'oxyde soit non poreux, ainsi qu'il protège le métal de la corrosion supplémentaire [1].

I.6.2. Nature de l'environnement corrosif

I.6.2.1. Effet de la température

Le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température car le taux de réaction chimique et électrochimique et le taux d'ions augmente. De plus, un métal passif peut devenir actif à une température plus élevée [1].

I.6.2.2. Concentration en oxygène dissous et formation de cellules de concentration en oxygène

Le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de l'apport d'oxygène, ce qui explique pourquoi la corrosivité de l'eau diminue avec la température, car la teneur en oxygène dissous diminue avec cette dernière. Les régions où la concentration en oxygène est moindre deviennent anodiques et subissent de la corrosion qui se produit souvent sous rondelles métalliques, où l'oxygène ne peut pas diffuser facilement [1].

I.6.2.3. Nature de l'électrolyte

Si la conductance de l'électrolyte est élevée, la vitesse de corrosion augmente. Et si l'électrolyte est constitué d'ions silicates, il se forme des silicates insolubles et empêchent toute corrosion supplémentaire. Donc la nature de l'électrolyte influe sur le taux de corrosion [1].

I.6.2.4. Présence d'ions corrosifs

Si des ions agressifs tels que les chlorures ou les sulfates sont présents dans le milieu, la corrosion est accélérée, car ils détruisent le film protecteur exposant la surface et entraîne une corrosion supplémentaire [1].

I.6.2.5. L'effet du débit

Les débits élevés et la turbulence des liquides augmentent la corrosion car ils éliminent le film formé par les produits de corrosion, exposant les surfaces métalliques nues à des produits chimiques corrosifs [1].

I.6.2.6. L'effet de l'humidité

Le taux et l'étendue de la corrosion augmentent avec l'augmentation de l'humidité car l'humidité agit comme solvant de l'oxygène de l'air pour fournir l'électrolyte essentiel à la mise en place d'une cellule de corrosion [1].

I.6.2.7. L'effet de pH

La relation entre la corrosion et le pH de la solution et au potentiel d'électrode du métal peut être déterminée par le diagramme de Pourbaix, qui identifie les zones d'immunité, de passivité et de corrosion en fonction de pH et des valeurs de potentiel. Donc les milieux acides sont plus corrosifs que les milieux alcalins ou neutres. Et la corrosion, en particulier la corrosion électrochimique dépend en grande partie du pH du milieu [1].

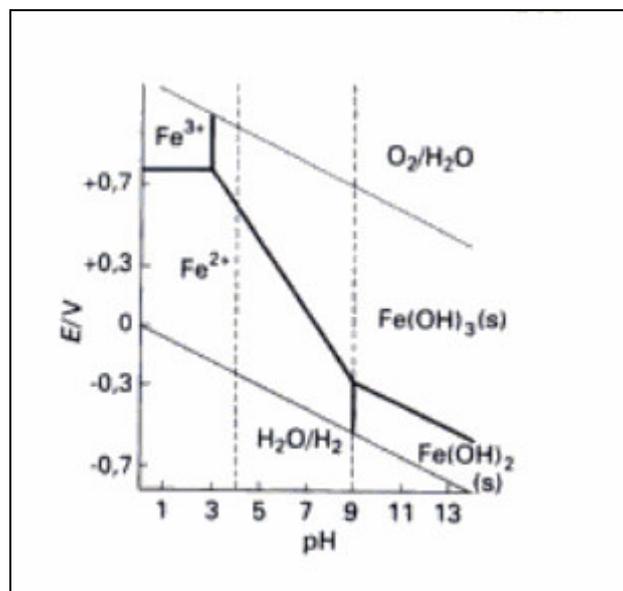


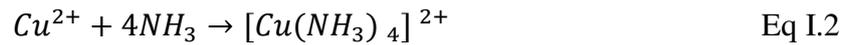
Figure I. 13 : Diagramme de Pourbaix simplifié de quelques composés naturels importants du fer. Les traits verticaux interrompus représentent le domaine normal de pH des eaux naturelles [12].

I.6.2.8. Présence d'impuretés dans l'atmosphère

Il existe dans l'atmosphère plusieurs types d'impuretés dont la présence influe sur la corrosion des métaux :

✓ Les particules actives ont le rôle d'absorber l'humidité, entrainer la formation des cellules galvaniques et augmenter le taux de corrosion comme l'ammoniac (NH_3) qui augmente la vitesse de corrosion du cuivre comme suit :





✓ Les particules inactives augmentent le taux de corrosion et agissent indirectement comme un catalyseur comme le charbon de bois, les aérosols, ... etc.

✓ La pluie acide est généralement causée par la combustion de carburants contenant du soufre, tels que les SO_x et les NO_x [1].

I.6.2.9. Effet de la salinité

La variation de la concentration des ions de chlorures " Cl^- " n'ont que peu d'influence sur la cinétique de corrosion comparée à celle causée par la température ou l'aération, mais leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires :

- ✓ D'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu,
- ✓ D'autre part, le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace et donc plus susceptible de rompre localement [13].

I.7. Processus de corrosion

Les réactions de corrosion électrochimiques et microbiennes impliquent des cellules électrochimiques constituées d'anode, de cathode et d'un électrolyte et des réactions anodiques (oxydation) et cathodiques (réduction). Lorsque les électrodes sont interconnectées, une différence de potentiel se développe.

I.7.1. Réaction anodique

Elle se fait sur l'anode, l'électrode où l'oxydation (corrosion) se produit :



I.7.2. Réaction cathodique

Elle se fait sur la cathode, l'électrode où se produit la réduction (dépôt) :



Pour chaque réaction d'oxydation, il y a également une réaction de réduction et la réaction nette représente le processus électrochimique total [14].

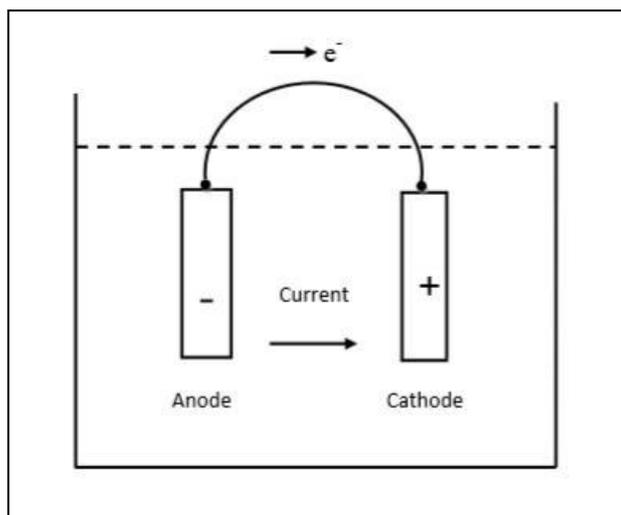


Figure I. 14 : Cellule de corrosion galvanique de base [14].

I.8. Protection contre la corrosion

I.8.1. Protection électrochimique

I.8.1.1. Protection cathodique

Cette protection est obtenue par un potentiel négatif appelé « Potentiel de protection critique E_{Pr} » qui peut être appliqué par :

- ✓ Un contact avec une électrode métallique très réactive,
- ✓ L'application d'un courant négatif.

Dans les deux cas, le potentiel est déplacé vers des valeurs où le métal ne se dissout pas ou se dissout très lentement. Lorsque ce décalage sera en dessous de potentiel, la dissolution de l'électrode M/M^{n+} va s'arrêter pour des raisons thermodynamiques, et il peut être calculé avec l'équation de Nernst avec une concentration négligeable des cations, généralement $10^{-6}M$ [15, 16].

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a [Esp_1]^u}{[Red]^b [Esp_2]^v} \quad \text{Eq I.5}$$

I.8.1.2. Protection anodique

Cette protection peut être utilisée pour passer de la plage de dissolution active à la plage passive de la courbe de polarisation. La présence d'oxygène peut provoquer un décalage de potentiel positif d'un métal passif dans le domaine passif ou même transpassif. Ce potentiel doit être maintenu en dessous d' E_{Pit} si les piqûres sont un problème en présence d'halogénures. Les densités du courant anodique nécessaires pour maintenir la passivité sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques $\mu A \cdot cm^{-2}$ [15].

I.8.2. Protection par revêtement

I.8.2.1. Revêtement métallique

Il est basé sur la noblesse électrochimique de la couche externe comparée à celle du substrat [17].

Il existe deux types de revêtement métalliques :

I.8.2.1.a. Revêtement anodique

Il consiste à utiliser un matériau à caractère anodique disposant d'un potentiel moins noble que le substrat. Il disposera alors d'un caractère sacrificiel. Parmi les matériaux utilisés dans ce type de revêtement métallique : le zinc (Zn), le Cadmium (Cd) et l'aluminium (Al) [17].

I.8.2.1.b. Revêtement cathodique

Il dispose d'un potentiel plus noble que le substrat. Ce revêtement est assuré par son homogénéité et la noblesse du matériau. Les matériaux utilisés pour ce type de revêtement métallique sont : Le nickel (Ni), le chrome (Cr) et le titane (Ti) [17, 18].

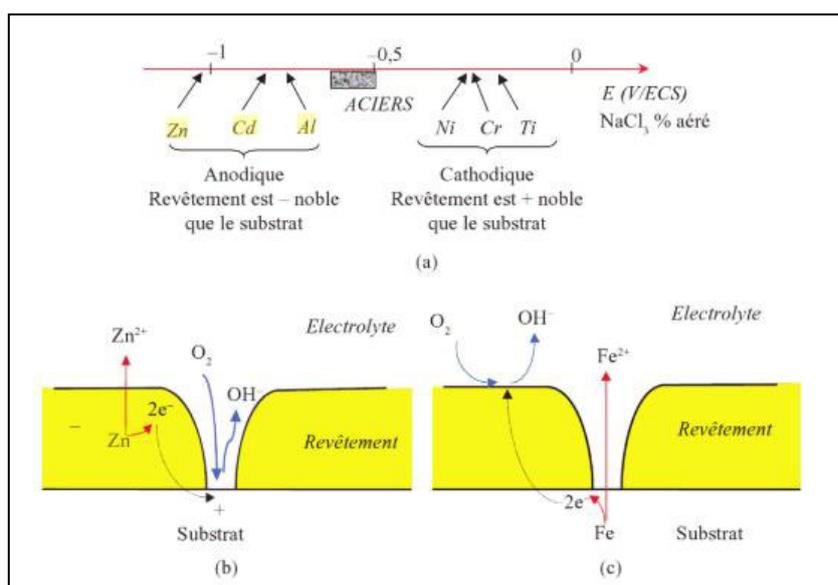


Figure I. 15 : Classification de quelques dépôts métalliques usuels comparés au acier (a), mécanisme de corrosion des revêtements anodiques (b) ; exemple de l'acier galvanisé et cathodiques (c) [17].

I.8.2.2. Revêtement organique

Il est basé sur la mise en peinture d'une couche barrière que nécessite une préparation de surface adéquate pour assurer l'adhérence du revêtement organique et la bonne résistance à la corrosion du matériau revêtu. C'est la méthode la plus utilisée à cause de sa facilité en mise en œuvre et de la grande diversité de la formation des polymères, ainsi que son faible coût par rapport au revêtement métallique [17, 18].

I.8.3. Protection par inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion [2].

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

L'emploi des inhibiteurs de corrosion est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux depuis longtemps dans le milieu industriel. Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines industriels tels que l'industrie du pétrole, le traitement des eaux, l'industrie des peintures sur métaux ; ainsi que la protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.

II.1. Définition

La norme ISO 8044 [17] donne pour un inhibiteur de corrosion la définition suivante : « 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 d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (généralement milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif.

Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtement, protection cathodique ...), mais on n'intervient par l'intermédiaire du milieu [17].

L'inhibiteur de corrosion est défini aussi comme « une substance qui réduit ou empêche efficacement la corrosion du métal exposé dans un environnement corrosif. Il est ajouté en petite concentration à l'eau de refroidissement, à l'acide et à la vapeur pour maintenir un film de surface inhibiteur. » [19].

II.2. L'histoire des inhibiteurs de corrosion

Il existe des preuves de l'utilisation d'inhibiteur depuis le début du XIX^e siècle. À cette époque, ils étaient déjà utilisés pour protéger les métaux dans des processus tels que le prélèvement d'acide, la protection contre les eaux agressives, les puits de pétrole acidifiés et les systèmes de refroidissement. Depuis les années 1950 et 1960, il y a eu des progrès significatifs dans le développement de la technologie des inhibiteurs de corrosion comme application de l'électrochimie pour évaluer les inhibiteurs de corrosion.

Un nombre important d'articles ont été publiés dans l'intention de développer des inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement et de nombreuses recherches ont été menées pour développer les inhibiteurs de corrosion «verts». En outre, ils ont augmenté la recherche sur les produits naturels, tels que les extraits de plantes, les huiles essentielles et les composés purifiés pour obtenir des inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement [20].

La première preuve de l'utilisation de produits naturels comme inhibiteurs de corrosion date des années 1930. Lorsque des extraits de *Chelidonium majus* (Céladine) et d'autres plantes ont été utilisés pour la première fois dans des bains de décapage de H₂SO₄ Les développements réussis des recherches pour obtenir des inhibiteurs de corrosion naturels sont prospérés aussi vite que le gain de la conscience environnementale [20].

Les chromates en tant qu'inhibiteurs actifs sont remplacés par d'autres composants tels que des composés de molybdate et un sel de terre rare, comme le chlorure de cérium. En outre, des médicaments ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion [20].

II.3. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est facile, en plus elle a un faible coût, c'est pour ça c'est une méthode très utilisée bien qu'elle dépend du savoir-faire (le dosage initial, le suivi dans le temps, ..., etc.) qui n'est pas toujours connu par les utilisateurs.

Les inhibiteurs de corrosion doivent répondre à un certain nombre de critères, ils doivent :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimique, en particulier la résistance mécanique.
- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisation.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre peu onéreux [17].

II.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs expressions pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Parmi ces expressions :

II.4.1. Taux de corrosion

Le taux de corrosion est calculé par l'équation suivante :

$$W = \frac{\text{weight loss (g)}}{\text{area (m}^2\text{)} \times \text{time (day)}} \quad \text{Eq II.1}$$

II.4.2. L'efficacité d'inhibition

D'après le taux de corrosion, le pourcentage d'efficacité d'inhibition est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$IE\% = \frac{w - w_i}{w} \cdot 100 \quad \text{Eq II.2}$$

Où : w : est le taux de corrosion en absence d'inhibiteur,

w_i : est le taux de corrosion en présence d'inhibiteur [21].

II.4.3 Degré d'inhibition

Degré d'inhibition ou rendement d'inhibition (inhibition efficiency). Il caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur.

Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur :

$$R_1 = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0} \quad \text{Eq II.3}$$

ϑ_0 , ϑ désignent les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur [2].

II.4.4. Coefficient d'inhibition

$$\gamma = \frac{U_0}{U} \quad \text{Eq II.4}$$

Où U_0 : la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

U : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur [22].

II.4.5. La concentration minimale efficace (C.M.E)

Elle n'indique pas le comportement du système en absence d'inhibiteur mais elle suppose qu'un critère d'efficacité a été défini (la vitesse de corrosion maximale admissible) [23].

I.5. Le Mécanisme des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont des substances ou des mélanges qui à de faibles concentrations et dans un environnement agressif, inhibent, préviennent ou réduisent la corrosion. En générale, le mécanisme inhibiteur est un ou plusieurs des trois ci-dessous :

- ✓ L'inhibiteur est adsorbé chimiquement (absorption chimique) sur la surface métallique et forme une fine couche protectrice à effet inhibiteur ou en combinant les ions inhibiteurs et la surface métallique ;
- ✓ L'inhibiteur provoque la formation d'un film en protégeant l'oxyde de métal de base ;
- ✓ L'inhibiteur réagit avec un composant de corrosion potentiel présent en milieu aqueux et le produit est complexe [20].

II.6. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés par trois façons différentes :

- ✓ Selon la nature chimique,
- ✓ Selon le caractère électrochimique,
- ✓ Selon l'action interfaciale.

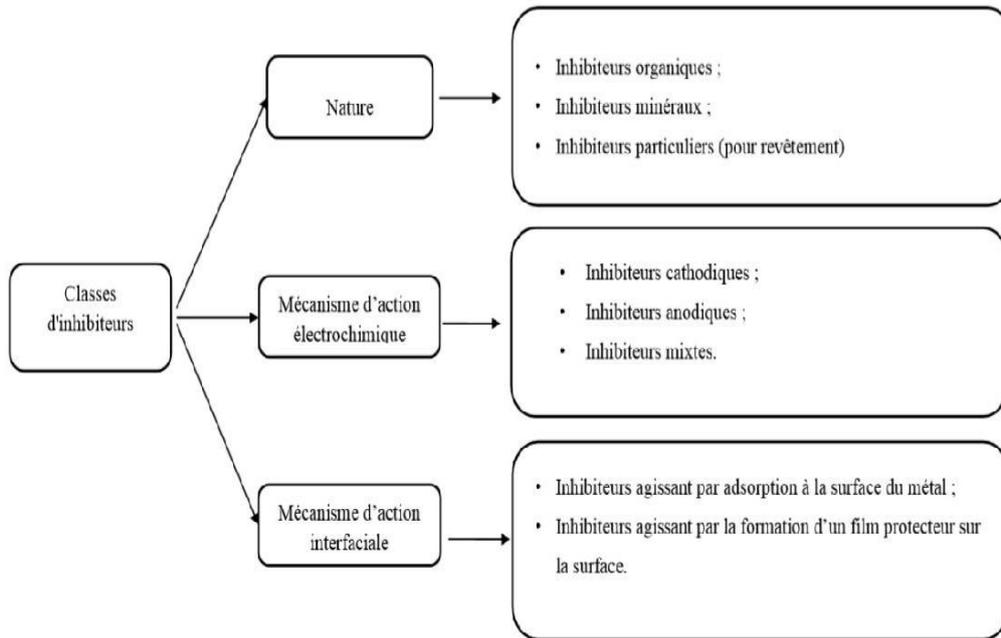


Figure II. 1:Classification des inhibiteurs de corrosion [24].

II.6.1. Selon la nature chimique

II.6.1.1. Les inhibiteurs organiques

Ils sont généralement dérivés de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils se comportent généralement par un processus d'adsorption de surface et forment un film protecteur hydrophobe qui adsorbe les molécules sur la surface du métal, ce qui constitue une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte, ce barrière est nommé un filmogène car l'apparition des molécules présentent une forte affinité pour les surfaces métalliques et les composés présentent une efficacité d'inhibition et un faible environnemental. Ainsi qu'ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu entourant le métal. L'efficacité d'un inhibiteur organique dépend de :

- ✓ La structure chimique, comme la taille de la molécule organique.
- ✓ L'aromaticité et / ou la liaison conjuguée, comme la longueur de la chaîne carbonée.
- ✓ Le type et le nombre d'atomes ou de groupes de liaisons dans la molécule (soit π soit σ).
- ✓ La nature et les charges de la surface métallique du mode d'adsorption
- ✓ La capacité d'une couche à devenir compacte ou réticulée.
- ✓ La capacité à former un complexe avec l'atome en tant que solide dans le réseau métallique.
- ✓ Le type de solution électrolytique comme une solubilité adéquate dans l'environnement.

✓ La présence de groupes fonctionnels polaires avec des atomes S, O ou N dans la molécule.

✓ Les inhibiteurs organiques contenant au moins un atome qui agissent comme centre actif :

✓ **La fraction amine (-NH₂)** : les amines, les ammoniums quaternaires, les amides et les amidazolines peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action de filmage sur la surface métallique et / ou l'hydrophobisation de la surface métallique.

✓ **La fraction thiol (-SH)** : dérivée de la thiourée, du mercaptan, des sulfoxydes et des thiazoles. Ils sont moins utilisées que les autres, bien qu'elles puissent être largement efficaces, en particulier à des températures élevées, ce qui entraîne une augmentation du taux de couverture de la surface minérale avec cet inhibiteur. Le principal inconvénient provoqué par l'utilisation de composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène au profit de la pénétration d'hydrogène et de la séparation des aciers notamment.

✓ **La fonction alcool (-OH) et fonction carboxyle (-COOH)** : Ce sont des composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable de peu de propriétés d'inhibition par rapport aux composés azotés ou soufrés ci-dessus. Les alcools (-OH), comme l'alcool acétylénique, sont largement utilisés comme inhibiteurs en milieu acide. D'autre part, les acides carboxyliques sont de bons inhibiteurs de l'acier ordinaire et dans une moindre mesure, de l'aluminium et du cuivre. Ils ont un avantage non dangereux s'ils sont utilisés à de faibles concentrations et ne présentent aucune toxicité.

✓ **Les phosphonates** : Ils ont été largement étudié et sont actuellement utilisés pour remplacer les molécules inorganiques (chromates, nitrates, phosphates, etc.) comme inhibiteurs d'acier dans l'eau [17, 20, 24].

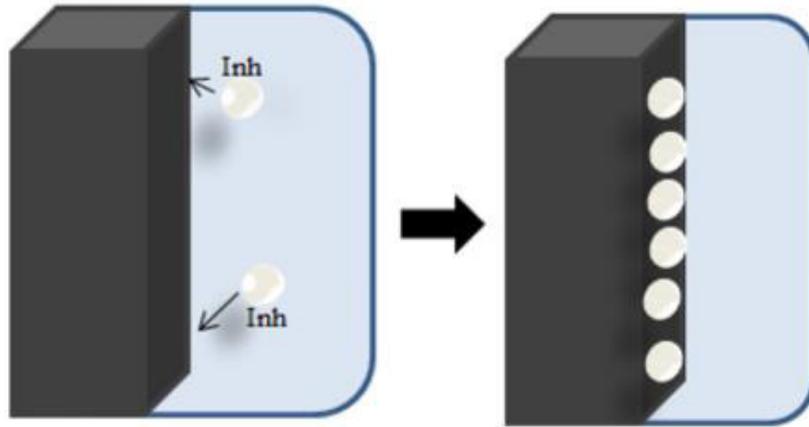


Figure II. 2: Mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : action par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Où l'Inhibiteur représente les molécules inhibitrices [20].

II.6.1.2. Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques ou les inhibiteurs minéraux sont généralement des sels cristallins toxiques et écologiquement inacceptables dans la majorité des temps, tels que le chromate, le phosphate ou le molybdate de sodium. Pour réduire la corrosion des métaux. Seuls les anions négatifs de ces inhibiteurs sont impliqués [19, 25].

Il existe deux types des inhibiteurs inorganiques soit :

- ✓ **Des inhibiteurs passivant** : tels que le chrome, le nitrite,..., etc.

Ils sont fortement absorbés sur les pièces métalliques non recouvertes d'oxyde et contribuent à la formation d'oxyde où il n'existe pas et conduisent à la passivation totale de la surface, ainsi qu'ils valorisent la couche d'oxyde passivant de la plupart des matériaux.

- ✓ **Des inhibiteurs alcalinisant ou qui forment un film protecteur insoluble** : ils sont généralement des sels d'acides faibles et des bases fortes tels que le phosphate, le polyphosphate, l'orthophosphate, le borate, le silicate, le molybdate, le sel de zinc, ..., etc.

Il fonctionne soit par le biais de l'anion sel qui se combine avec le cation métallique provoqué par la dissolution du métal pour former un composé faiblement soluble :



Soit par le cation de sel combiné avec l'anion OH^- produit par la réduction cathodique de l'oxygène dissous :



Par conséquent, le produit précipité forme une couche protectrice imperméable qui agit en empêchant la réaction anodique de dissolution ou la réaction cathodique de réduction de dioxygène dissous, ou les deux, de se produire [17].

II.6.2. Selon le caractère électrochimique

II.6.2.1. Les inhibiteurs de corrosion anodiques

Les inhibiteurs d'anode agissent en réduisant la réaction anodique, par exemple, inhibent la réaction anodique et soutiennent la réaction naturelle de la surface métallique, due à la formation d'une couche absorbante sur le métal. En générale, les inhibiteurs réagissent avec le produit de corrosion qui s'est initialement formé, ce qui donne une couche cohérente et insoluble sur la surface métallique. De plus, ils réduisent la densité du courant partiel de l'anode et transforment le potentiel de corrosion dans un sens positif [2, 20].

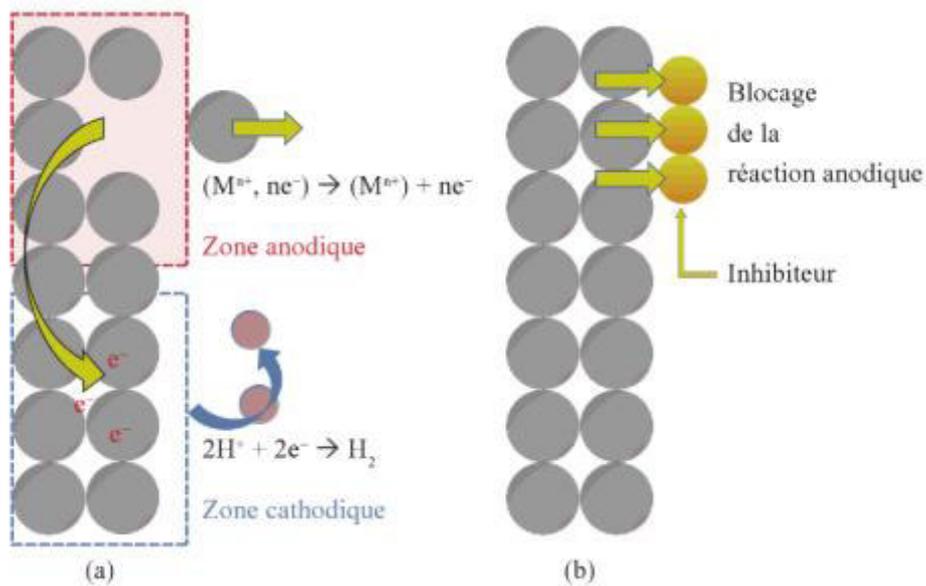


Figure II. 3: Représentation en milieu "acide" du rôle d'un inhibiteur anodique: (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [17].

II.6.2.2. Les inhibiteurs de corrosion cathodique

L'inhibiteur cathodique est préférentiellement adsorbé au niveau des sites cathodique de réduction d'un oxyde présent dans la solution, il est appliqué principalement sur les parties de surface "nue" et fixe la couche d'oxyde protectrice [17]. Ainsi qu'il diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [2].

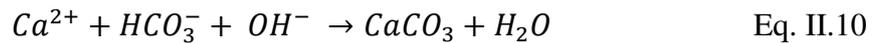
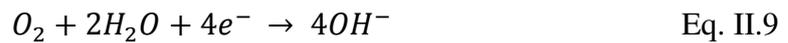
Pendant le processus de corrosion, les inhibiteurs de corrosion cathodique empêchent l'apparition de la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique due à l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur les sites cathodiques et forment sur le métal un film compact et adhérent, limitant la diffusion d'espèces réductibles dans ces zones. Ainsi, on

augmente l'impédance de la surface et la restriction de diffusion des espèces réductibles, c'est-à-dire la diffusion de l'oxygène et des électrons conducteurs dans ces zones. Ces inhibiteurs provoquent une forte inhibition cathodique [20].

Le plus souvent, le mode d'action des inhibiteurs cathodique dépend de la précipitation à la surface cathodique d'un composé métallique, sous l'influence des ions OH^- résultant de la réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de corrosion. Cette précipitation a un effet sur le ralentissement de la réaction cathodique et donc sur la corrosion. En revanche, les ions hydrogénocarbonates présents dans l'eau peuvent être considérés comme des inhibiteurs cathodiques si l'alcalinité est proche de la cathode en produisant des ions OH^- permettant au carbonate de calcium de précipiter et de former une fine couche protectrice et de bien cristalliser selon les réactions :



(Fe^{2+} facilitant la germination de CaCO_3)



Cependant, en pratique, il est difficile de contrôler cette réaction et il est préférable d'ajouter un inhibiteur cathodique. Le plus utilisé est l'ion zinc, généralement introduit sous forme de chlorure de zinc ou de sulfate de zinc. La précipitation cathodique se produit sous forme d'hydroxyde plus ou moins complexe. Les inhibiteurs cathodiques, en raison de leur mode de fonctionnement, sont plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne sont pas susceptibles de favoriser la corrosion localisée, même à faibles doses [26].

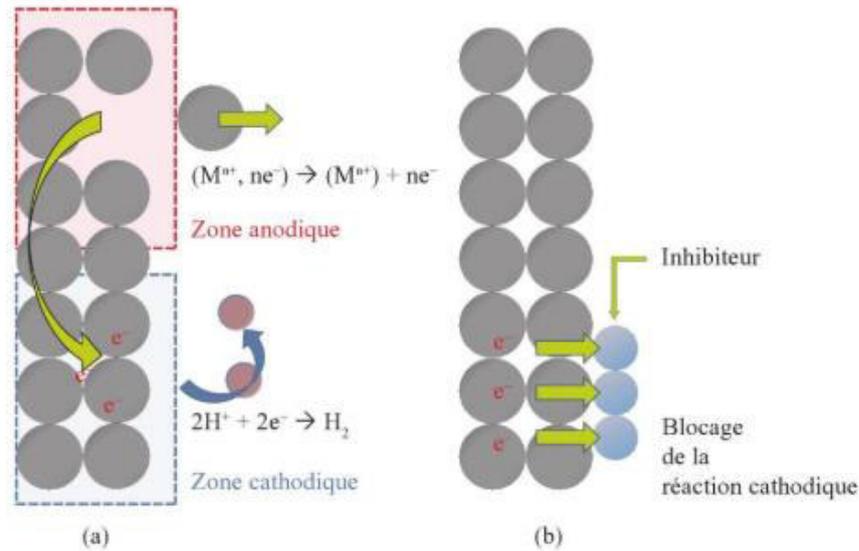


Figure II. 4: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [17].

II.6.2.3. Les inhibiteurs mixtes

L'inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles mais il modifie peu le potentiel de corrosion et il est adsorbé indifféremment sur les deux sites et se combine au cation métallique ou à l'anion prévenant des réactions de surface. L'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde [2, 17].

II.6.3. Selon l'action interfaciale

II.6.3.1. Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface métallique

Dans ce cas, l'inhibiteur forme une couche mono ou multi-molécule sur le métal. Généralement, l'inhibiteur cathodique est absorbé sur les sites cathodiques pour réduire les protons H^+ ou l' O_2 . De plus, l'inhibiteur anodique est absorbé vers les sites anodiques pour empêcher les atomes métalliques de traverser la solution.

Il existe des différents types des forces qui peuvent être impliquées lors de l'adsorption d'inhibiteur sur la surface métallique, ce qui implique la distinction entre la physisorption et la chimisorption.

✓ La physisorption préserve l'identité des particules adsorbées et inclut les forces de Van Der Waals ou les forces électrostatiques.

✓ La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de la physisorption. Il consiste à collecter des électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui crée la formation de liaisons chimiques plus stables basées sur des énergies de liaison plus élevées. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent majoritairement

des doubles liaisons des fonctions des molécules inhibitrices telles que l'Oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, ..., etc. ou d'une double ou triple liaison [24].

II.6.3.2. Inhibiteurs agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface

Le deuxième type de mécanisme de travail dépend de la formation d'un film qui comprend des produits de dissolution du substrat. Cette forme d'inhibition reflète la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules inhibitrices. Ces inhibiteurs peuvent à la fois être absorbés dans l'interface oxyde / électrolyte et peuvent également être incorporés dans les couches barrières en formant des complexes avec des cations métalliques. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses et présentent ainsi une faible porosité et une bonne stabilité [24].

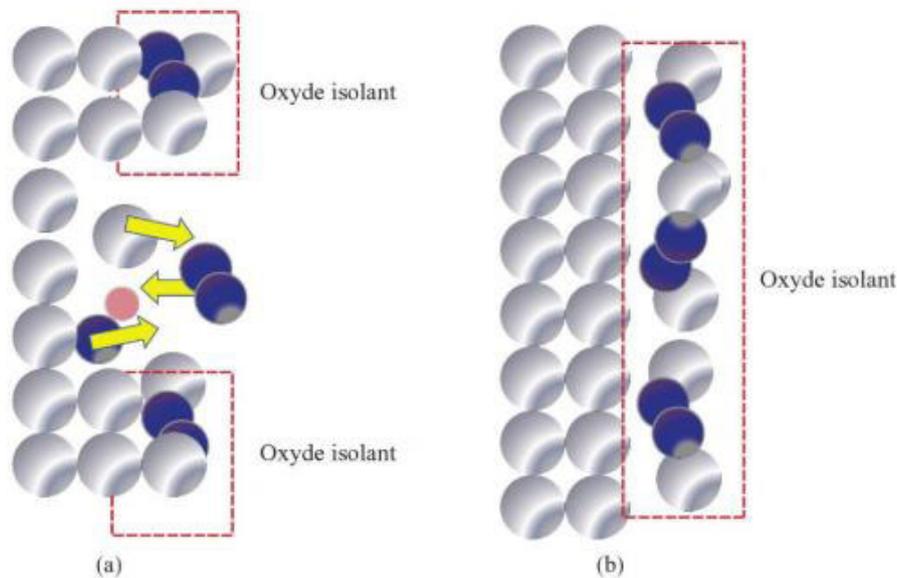


Figure II. 5: Inhibiteur formant une couche tridimensionnel, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [17].

II.7. Domaines d'emploi des inhibiteurs

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) et le circuit d'eau de refroidissement.
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour éviter l'attaque chimique de l'acier lors le décapage.
- ✓ La protection temporaire des métaux et de différents objets emballés, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations, le transport, 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.

✓ Les lubrifiants pour moteur et l'essence, car ils contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion [2, 26].

Chapitre III : Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés chimiques indispensables dans de nombreuses applications industrielles, ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation des produits tel que les détergents ; les cosmétiques, les pharmaceutiques et autres ; soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile ; des métaux ; du cuir ; du pétrole, etc....

III.1. Historique

La première utilisation de tensioactif était le savon en 2500 av J.C par les sumériens [27].

Dans le XVII^e siècle la production de savon est passée de l'Europe vers les colonies américaines. Les progrès de la production de soude (procédé Le blanc et Solvay) et la compréhension des phénomènes associés à la chimie du savon, fait par le chimiste français Michel CHEVREUL, détournèrent la production du terrain de jeu littéral vers l'industrie véritable à la fin des XVIII^e et XIX^e siècles. La naissance de Colgate (1806) Procter & Gamble (1837) et Lever Brothers (1885) en est la preuve [28, 29].

En 1916, au milieu de la première guerre mondiale, les Allemands ont développé le premier détergent industriel en réponse à un manque de graisse pour la production de savon. Ces détergents étaient des « Nekal a » [27]. A la fin des années 1920 et au début des années 1930, c'était la synthèse des alcools gras sulfatés et des alkyls benzènes sulfonates. Le but de la découverte des détergents est la nécessité de développer un agent nettoyant qui n'interagit pas avec les sels minéraux dans l'eau «dure» ou dans l'eau de mer, au contraire le savon [28, 29].

En 1938, la société américaine "Atlas" introduit une nouvelle famille de tensioactifs non ioniques appelée "Span" ou "ester de sorbitan". Quatre ans plus tard, cette série est introduite mais avec une chaîne d'oxyde d'éthylène sous la dénomination « Tween » [30].

À la fin de la seconde guerre mondiale, les alcools sulfatés sont utilisés dans les shampooings tandis que les alkyl benzènes sulfonates (ABS) ont été utilisés dans la plupart des formulations de détergents. Dans la période 1950-1965, le développement de l'industrie pétrochimique et la production de tensioactifs ramifiés (ABS) bon marché ont fait que ce tensioactif dépassait les autres et constituait plus de la moitié du tensioactif produit à cette période [28, 29].

L'utilisation de tensioactifs concerne aujourd'hui les produits de consommation courante tels que les savons, les détergents, les cosmétiques et les produits alimentaires. On le trouve également dans d'autres produits tels que les peintures, les produits agrochimiques, les produits pharmaceutiques et même comme alternative aux surfactants pulmonaires chez les nouveau-nés prématurés [28, 31].

III.2. Définition

Les agents de surface, ou produits tensioactifs, ont la particularité d'être des molécules contenant d'une part une chaîne à caractère hydrophobe (ou lipophile) et d'autre part un groupement polaire ayant de l'affinité pour l'eau. Ces molécules sont dites amphiphiles [32].

Une autre définition explique les tensioactifs comme suit : Un tensioactif (une contraction du terme agent tensioactif) est une substance qui, lorsqu'elle est présente à faible concentration dans un système, a la propriété de s'adsorber sur les surfaces ou interfaces du système et d'altérer

de façon marquée la surface ou énergies libres interfaciales de ces surfaces (ou interfaces). Le terme interface indique une limite entre deux phases non miscibles ; le terme surface désigne une interface où une phase est un gaz, généralement de l'air [33].

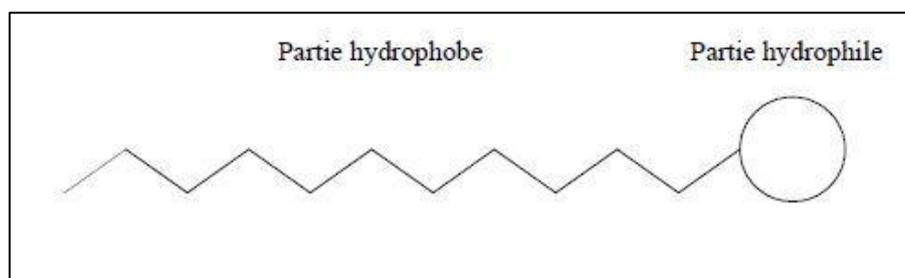


Figure III. 1. Schéma d'une molécule tensioactive [27].

III.3. Classification des tensioactifs

On peut classer les tensioactifs selon :

III.3.1. La nature de la tête hydrophile

III.3.1.1. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse [34]; ils sont utiles comme assouplissants textiles, inhibiteurs de corrosion et agents antimicrobiens. Ils ne sont pas utilisés dans les détergents à usage général car ils ne procurent pas un nettoyage efficace à pH neutre. Ils sont adsorbés rapidement sur les textiles de sorte que leur concentration en solution chute très rapidement à de faibles niveaux, ce qui les rend impropres aux bains de traitement industriel, bien qu'ils voient une certaine utilisation particulière en relation avec les colorants anioniques. Sauf pour les applications où l'activité biologique est critique, comme dans les pesticides et les produits pharmaceutiques [35], ce sont généralement des composés à base d'azote [35] ou des sels d'ammonium quaternaire [34].

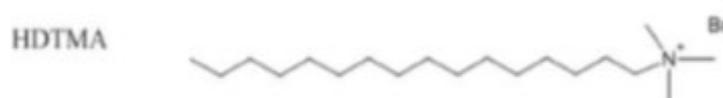


Figure III. 2 : Hexadécyltriméthylammonium bromide [36].

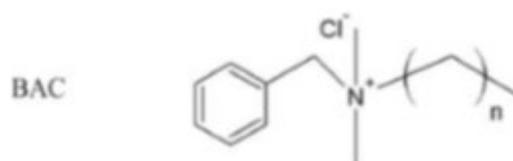


Figure III. 3 : Chlorure de benzalkonium [36].

Tableau III. 1: Quelques utilisations des cationiques résultants de leur adsorption sur des substrats solides [33].

Substrats	Utilisation
Fibres naturelles et synthétiques	Assouplissants textiles, antistatiques, auxiliaires textiles
Engrais	Agents anti-agglomérants
Mauvaises herbes	Herbicides
Agrégats	Promoteurs d'adhérence dans l'asphalte
Métaux	Inhibiteurs de corrosion
Pigments	Dispersants
Plastiques	Antistatiques
Peau, kératine	Articles de toilette, revitalisants capillaires
Minerais	Agents de flottation
Microorganismes	Germicides

III.3.1.2. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques contiennent un groupe ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les tensioactifs industriels les plus utilisés [34]. Les tensioactifs anioniques représentent environ 50% de l'utilisation des tensioactifs en Europe et environ 60% aux États-Unis. La plupart sont très moussants mais sensibles à l'eau dure et nécessitent donc l'ajout de substances à des ions complexes de calcium et de magnésium (c'est-à-dire des adjuvants de détergent). Ils sont plus efficaces que les autres tensioactifs dans l'élimination des salissures particulières, en particulier des tissus naturels. En règle générale, ils sont facilement séchés par atomisation et sont donc préférés pour les poudres détergentes [35].

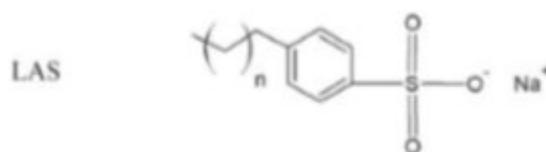


Figure III. 4 : Sulfonates d'alkylbenzènes linéaires [36].

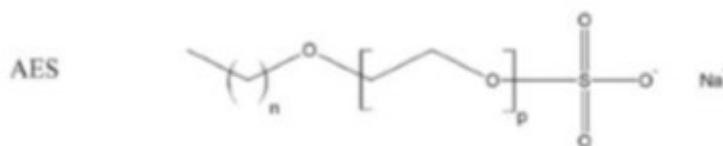


Figure III. 5 : Alkylethoxysulfate [36].



Figure III. 6 : Sodium dodécyl sulfate [36].

III.3.1.3. Tensioactifs non-ioniques

Dans le cas des composés tensioactifs non ioniques, l'hydrophilie est assurée par des groupes fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. Du fait de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels : polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols (tensioactifs dérivés de sucres) [34].

La plupart des produits non ioniques sont considérés comme des produits à faible moussage, ont une bonne solubilité dans l'eau froide et ont une faible concentration micellaire critique, ce qui les rend efficaces à de faibles concentrations. Leur compatibilité avec les adoucissants cationiques les rend préférables aux anioniques dans certaines formulations. Ils sont plus courants dans les applications industrielles que les anioniques. Ils représentent environ 40% de l'utilisation mondiale des surfactants. Les non-ioniques sont généralement plus tolérants à la dureté de l'eau que les anioniques, ce qui rend les exigences des «adjuvants» dans les détergents à lessive moins exigeantes. Ils ont tendance à être plus efficaces que les autres tensioactifs pour éliminer la saleté huileuse des tissus synthétiques [35].

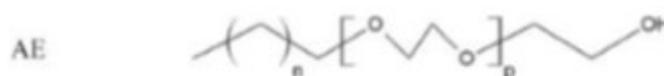


Figure III. 7 : Ethoxylate d'alcool [36].

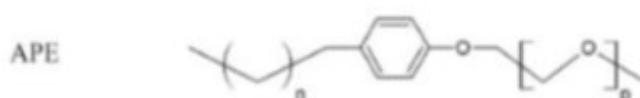


Figure III. 8 : Alkylphénol éthoxylé [36].

III.3.1.4. Tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères, comportent deux groupements ioniques : cationique et anionique. Ils contiennent à la fois des fonctions anioniques et cationiques dans la même molécule, en fonction du pH de système. Ils sont par conséquent parfois classés comme non ioniques. Les tensioactifs amphotères sont plus coûteux à produire que les tensioactifs ioniques. Ils sont moins irritants que les autres matériaux et sont largement utilisés dans les produits de soins personnels. Les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bêtaines et les sulfobêtaines [34, 35].



Figure III. 9 : Oxydes d'amines [36].

III.3.2. Selon la nature de la chaîne hydrophobe

Cette classification permet de classer les tensioactifs en :

- ✓ Agents mouillants ($C_8 - C_{10}$),
- ✓ Détergents ($C_{12} - C_{16}$),
- ✓ Emulsionnants ou adoucissants ($C_{18} - C_{22}$) [27].

III.3.3. Selon l'origine

Les tensioactifs peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

III.3.3.1. Les tensioactifs synthétiques

Les tensioactifs synthétiques proviennent de l'industrie pétrochimique. En 2002, ils représentaient 70% de la production totale de tensioactifs [36].

Tableau III. 2 : Marché Européen des tensioactifs par origine en 2002 [36].

Origine	Quantité (kt)	Répartition
Origine pétrolière	1720	69%
Origine végétale	625	25%
Origine animale	179	06%
Totale	2524	100%

III.3.3.2. Les tensioactifs naturels

Concernant les tensioactifs d'origine naturelle, une distinction doit être faite entre les tensioactifs naturels, les biosurfactants et les agro-tensioactifs :

- ✓ Un tensioactif naturel est une molécule présente dans les organismes vivants du règne animal ou végétal, les saponines et la lécithine en sont des exemples.
- ✓ Un biosurfactant est produit par l'action d'un micro-organisme biologique (levure, bactérie, champignon, etc.).
- ✓ Un agro-surfactant est un surfactant partiellement ou totalement biosourcé. C'est-à-dire qu'une ou les deux parties (hydrophile et hydrophobe) sont d'origine végétale [36].

III.4. Propriétés des tensioactifs

III.4.1. La tension superficielle

La tension superficielle est une force de traction présente à la surface d'un liquide et agit sur l'élément de surface dans le plan tangent à la surface qui s'oppose à l'expansion de celle-ci. Elle est due à l'attraction entre les molécules qui s'opposent à la rupture de la surface.

La tension superficielle est définie aussi comme la quantité d'énergie libre de Gibbs à une température, pression et composition constantes nécessaires pour modifier la surface d'un système donné. La tension superficielle est homogène pour le quotient d'une force par une longueur ou d'une énergie par une surface, elle est donnée en N/m ou J/m^2 en SI, ainsi qu'elle est peut être exprimée en erg/cm^2 ou dyn/cm en CGS tel que : $1\text{dyn/cm} = 1\text{mN/m}$ [37, 38].

III.4.2. Concentration Micellaire Critique (C.M.C)

C'est une concentration en tensioactif dans un milieu. Quand la surface devient saturée en tensioactifs, les nouvelles molécules se regroupent dans la solution en formant des micelles [39].

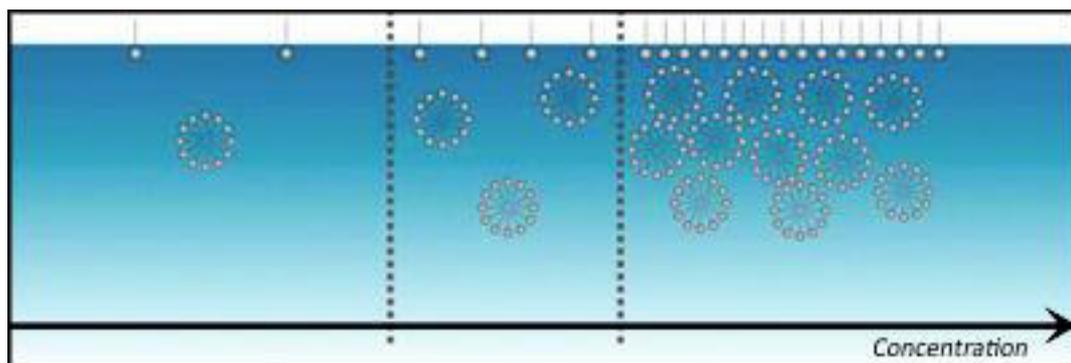


Figure III. 10 : création des micelles [39].

Pour atteindre la concentration micellaire critique il faut ajouter des tensioactifs dans une solution aqueuse.

Cette notion de concentration micellaire critique peut être expliquée par la Figure III.11 comme suit :

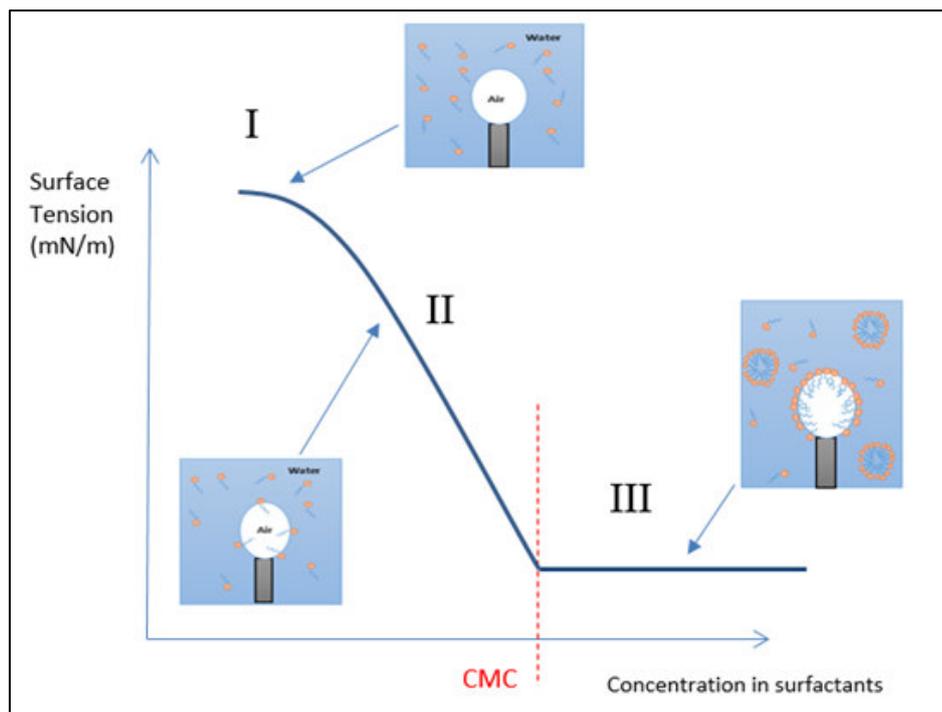


Figure III. 11 : Courbe théorique de la CMC d'un tensioactif [40].

- ✓ D'abord les molécules vont se placer d'une façon spontanée sur l'interface de la solution pour assouvir leurs doubles affinité (zone I).
- ✓ Lors de l'augmentation de la concentration en tensioactifs, la grande partie de ces tensioactifs s'adsorbent à l'interface (eau/air) et la tension superficielle diminue rapidement (zone II)
- ✓ Quand l'interface se sature, les molécules des tensioactifs commencent à former des grandes molécules organisées appelées « micelles ». La concentration où se forme la micelle est appelée la concentration micellaire critique, en cette concentration, la tension sera quasi-constante et arrivera à sa limite (zone III) [40].

III.4.2.1. Température de Krafft

La température de Krafft est définie par ISO en tant que « La température (en pratique, une gamme étroite de températures) à laquelle la solubilité des agents tensioactifs ioniques augmente fortement. A cette température, la solubilité devient égale à la concentration micellaire critique et la courbe de solubilité en fonction de la température croise la courbe de la CMC en fonction de la température [41].

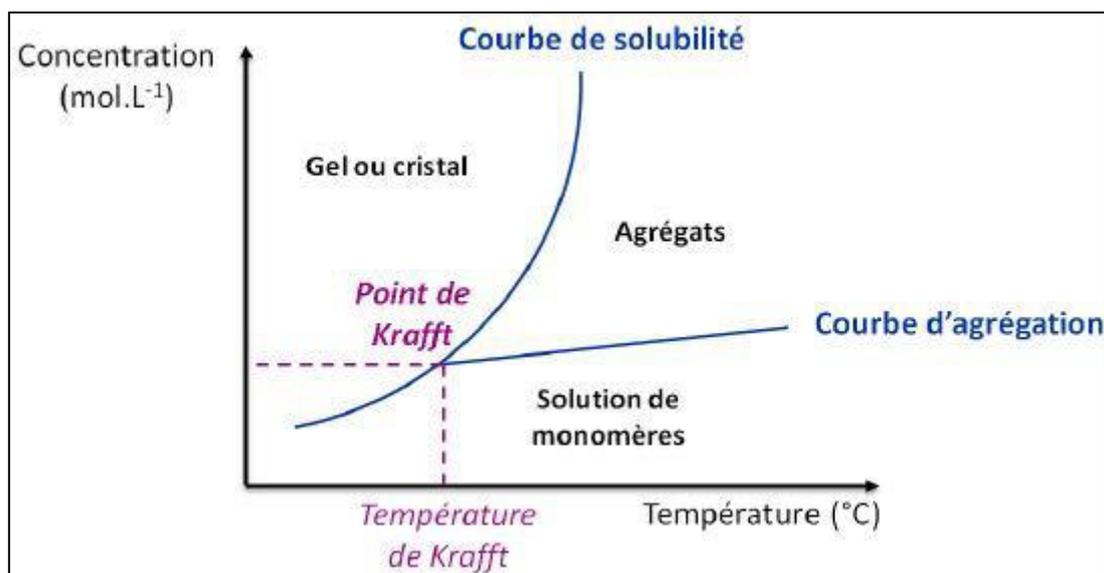


Figure III. 12 : Représentation du point de Krafft [42].

III.4.2.2. Température de trouble

C'est une température caractéristique des tensioactifs non ioniques car leur solubilité dans l'eau provient essentiellement des interactions qu'ils forment avec le solvant. Elle dépend de l'hydrophilie du tensioactif et de la concentration en tensioactifs et passe par un minimum lors de l'augmentation de la concentration.

Le trouble correspond à une démixtion entre une phase riche en tensioactifs, appelée coacervat et une phase plus diluée, dont la concentration en tensioactifs est généralement voisine de la CMC. Cette démixtion est réversible : par refroidissement de la solution, à une température inférieure à la température de trouble, le milieu redevient homogène [42].

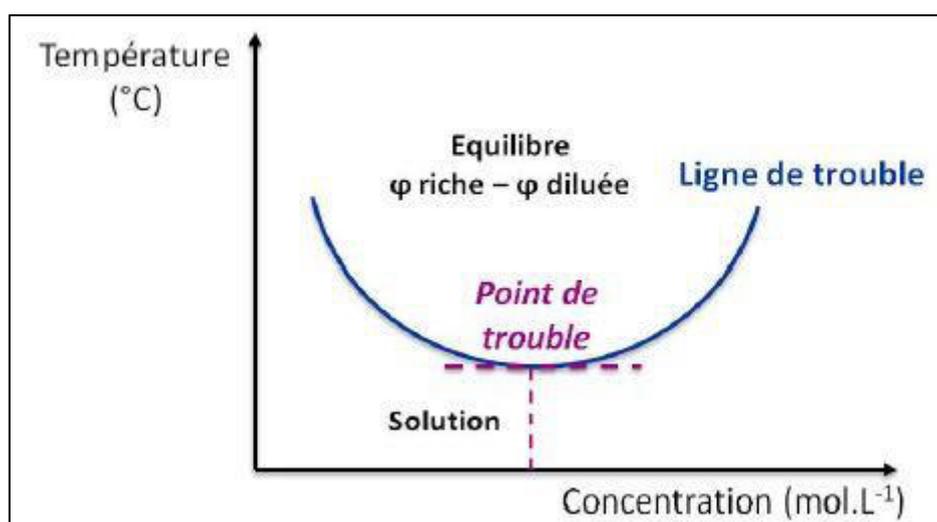


Figure III. 13 : Représentation du point de trouble d'un tensioactif non ionique [42].

III.4.3. Rapport hydrophile-lipophile (H.L.B.)

La HLB est une valeur empirique qui représente la polarité globale des molécules amphiphiles. La HLB d'un tensioactif est lié à sa solubilité. Il fonctionne sur une échelle de 0 à 20, avec des valeurs faibles associées à la lipophilie (tensioactifs liposolubles) et des valeurs élevées associées à l'hydrophilie (tensioactifs hydrosolubles). La HLB est l'expression directe de l'équilibre hydrophile / lipophile, qui conditionne les propriétés et donc les applications des tensioactifs [43].

Tableau III. 3: Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB [42].

Propriété du tensioactif	Valeur de H.L.B.	Solubilité
Antimousse	1,5-3	Lipophile
Emulsifiant eau dans huile	3-6	
Mouillant	7-9	
Emulsifiant huile dans eau	8-18	Hydrophile
Détergent	13-15	
Peptisant-Solubilisant	15-18	

La HLB peut être déterminée expérimentalement par résonance magnétique nucléaire ou spectroscopies de masse, ou à partir de la CMC et de la tension superficielle, comme elle peut être déterminée par le calcul d'une manière approximative par la méthode empirique de Griffin pour les tensioactifs polyéthoxyles car cette relation ne tient pas compte aux contre-ions dans le cas de tensioactifs ioniques, ni de l'existence d'insaturations ou de groupes fonctionnels sur la chaîne hydrophobe [43].

$$H.L.B. = \left(\frac{H}{H+L}\right) \times 20 \quad \text{Eq. III.1}$$

Avec H et L sont les masses molaires de la partie hydrophile et la partie lipophile [43].

Davies et Rideal [44] ont développés une relation qui prend en considération ses contraintes dans laquelle La H.L.B. est calculée par l'addition des augmentations des valeurs correspondantes pour chaque groupe lipophile ($i_{lipophyles}$) et la nature des sites hydrophiles existants ($i_{hydrophiles}$) [44]. Supposant que l'équilibre hydrophile/lipophile est à 7 :

$$H.L.B. = \left(\sum i_{hydrophiles} - \sum i_{lipophyles}\right) + 7 \quad \text{Eq. III.2}$$

- Si La H.L.B. est inférieur à 7, le tensioactif à une tendance hydrophobe
- Si La H.L.B. est supérieur à 7, le tensioactif à une tendance hydrophile [42].

III.5. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène important dans la plupart des processus physiques, chimiques et biologiques [45]. C'est l'accumulation ou la concentration de substances à une surface ou à une interface où la phase adsorbante est appelée l'adsorbant et le matériau adsorbé est l'adsorbat. L'adsorption peut se produire entre deux phases, à savoir les interfaces liquide-liquide, gaz-liquide, gaz-solide ou liquide-solide [45].

III.5.1. Adsorption des tensioactifs à l'interface solide-liquide

L'adsorption de tensioactifs sur les surfaces solides est due aux liaisons normales adsorbat-adsorbant dans la couche adsorbée. Ces forces peuvent être de nature électrostatique et/ou d'origines diverses, dans le premier cas, leur intensité est fonction de la valeur de la charge superficielle, C'est-à-dire, dans de nombreux cas, du pH de la solution.

Ces liaisons sont responsables de l'adsorption de l'amphiphile sur le solide. Elles dépendent uniquement, dans le cas simple des molécules à chaînes aliphatiques, de la nature de la tête hydrophile et de l'adsorbant [46].

III.5.2. Adsorption des tensioactifs dans une solution aqueuse

La composition amphiphile des molécules tensioactives provoque une très forte tendance à migrer aux interfaces de la solution. En effet, la double convergence des molécules de tensioactifs avec des solvants aqueux et organiques, ou avec de l'air, conduit à la formation d'une accumulation de particules amphiphiles dans cet intercalaire. Ce comportement particulier des tensioactifs entraîne une modification des propriétés de surface du liquide.

Dans le milieu aqueux, si une substance soluble est ajoutée au milieu, on observe un contraste positif ou négatif dans la tension superficielle de ce milieu. Le tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle par l'effet d'une membrane monomoléculaire formée entre les deux phases non miscibles par les molécules du tensioactif.

Dans le cas d'une interface eau/air, les molécules tensioactives se rassemblent sur la surface de l'eau et résultent une diminution de la tension superficielle. Petit à petit; en continu quand on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, les molécules tensioactives se fixent d'une manière préférentielle sur la surface de l'eau (la tête hydrophile en liaison avec l'eau et la chaîne hydrophobe à l'extérieur) d'une façon à composer une monocouche compacte. Ensuite, l'interface est saturée en tensioactifs et il y a formation de la première micelle à une certaine concentration qui s'appelle « concentration micellaire critique » où les molécules tensioactives s'arrangent [47].

Les micelles sont des systèmes colloïdaux dispersés qui consistent en un auto-assemblage de particules en solution d'eau, ces molécules adoptent une forme visant à minimiser les

interactions défavorables entre la partie hydrophobe et l'eau. Ils sont généralement formés spontanément en système sphériques dans un arrangement nanométrique [48].

Il existe deux formes des micelles :

- **Micelles directes** : Elles sont agencées de manière à ce que les groupes polaires soient en contact avec l'eau et les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat pour échapper à un environnement polaire défavorable [49].

- **Micelles inverses** : Ce sont des micelles dont la partie hydrocarbonée est dirigée vers l'huile et les groupements polaires sont en contact avec l'eau. Ceci explique la capacité des solutions micellaires à dissoudre diverses substances autrement insolubles dans l'eau [49].

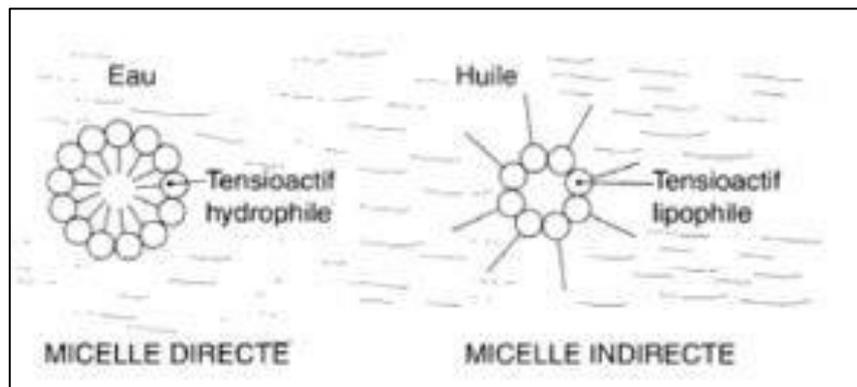


Figure III. 14 : Représentation schématique de micelles [50].

La variation du paramètre expérimental tel que la température, la force ionique et la formation d'agrégats supramoléculaires, ou la concentration en surfactant sont les principales raisons pour laquelle il existe plusieurs structures des micelles [51].

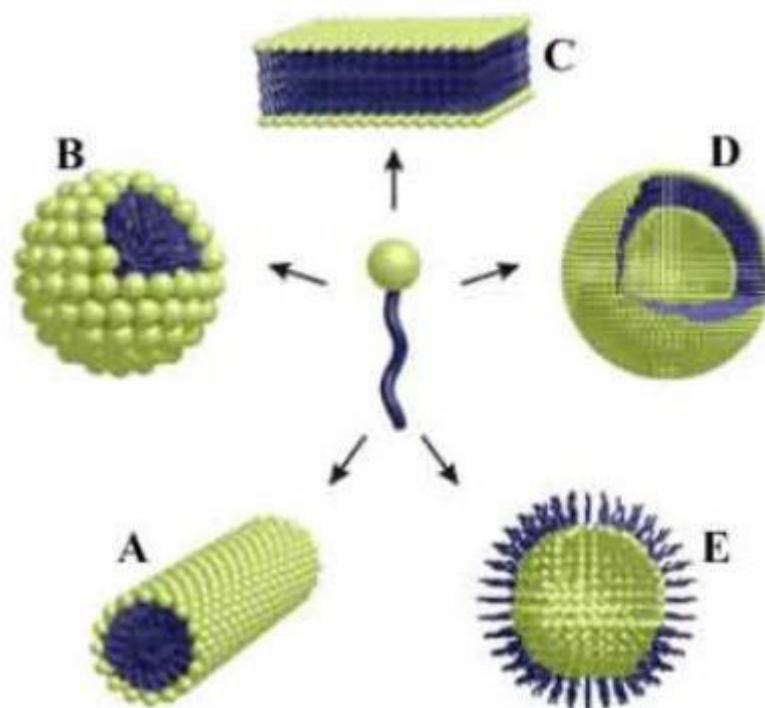


Figure III. 15 : Exemples de mésophases possibles obtenues à partir d'un tensioactif. (A) : Micelle cylindrique (B) : Structure micellaire, (C): Structure lamellaire, (D) : Structure vésiculaire et (E) : Micelle inverse [51].

III.5.3. Adsorption physique

Cette adsorption est dite aussi physisorption, elle se fait grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

Elle se produit sans modifications de structures moléculaires et elle est parfaitement réversible (il est possible de récupérer les molécules adsorbées en les désorbant par la diminution de la pression ou par l'augmentation de la température). Son énergie d'activation est faible et la formation de multicouche est possible. A pression de saturation P^* l'adsorption physique devient une liquéfaction du gaz sur le solide sans discontinuité [52, 53].

III.5.4. Adsorption chimique

Nommée également chimisorption, Ce type d'adsorption est un processus spécifique qui résulte d'une réaction chimique avec une formation des liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Elle est moins réversible que la physisorption et parfois elle est irréversible et elle conduit à une couche d'adsorption monomoléculaire et à une cinétique lente, son énergie d'activation est très élevée. A une température basse, la vitesse de la chimisorption est très faible [52, 53].

III.5.5. Isothermes d'adsorption

III.5.5.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir a supposé qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites, chacun de ces sites n'adsorbent qu'une seule particule. D'autre part, puisque les interactions entre les particules sont négligées, l'énergie d'adsorption est constante.

Le taux d'adsorption est proportionnel à la pression partielle et à la fraction des sites d'adsorption inoccupés ($1 - \theta_i$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta_i)P_i \quad \text{Eq. III.3}$$

Par contre, la vitesse de désorption est liée à la fraction des sites occupés par le gaz adsorbé.

$$V_{dés} = K_{dés} \cdot \theta_i \quad \text{Eq. III.4}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1 - \theta_i)P_i = K_{dés} \cdot \theta_i \quad \text{Eq. III.5}$$

La fraction du site occupé, ou le recouvrement de la surface θ_i sera :

$$\theta_i = \frac{b_L P_i}{1 + b_L P_i} \quad \text{Eq. III.6}$$

$$b_L = \frac{K_{ads}}{K_{dés}} (m^2/N^{-1}) \quad \text{Eq. III.7}$$

Avec b_L : coefficient d'adsorption [2].

Dans le cas d'adsorption d'un inhibiteur, la vitesse d'adsorption sera :

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta_i)C_{inh} \quad \text{Eq. III.8}$$

Avec C_{inh} est la concentration en inhibiteur.

Donc, à l'équilibre on aura :

$$K_{ads}(1 - \theta_i)C_{inh} = K_{dés} \cdot \theta_i \quad \text{Eq. III.9}$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante [47]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{Eq. III.10}$$

III.5.5.2. Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement en fonction de recouvrement. Cela donne, pour un gaz, et pour un taux de recouvrement $0,2 < \theta < 0,8$ la relation suivante :

$$\theta_i = C_{T1} \ln(C_{T2} P_i) \quad \text{Eq. III.11}$$

Où C_{T1} et C_{T2} sont des constante de Temkin [2].

Dans le cas d'adsorption d'un inhibiteur on aura :

$$\theta = \frac{-\ln K_{ads}}{2a} - \frac{\ln C_{inh}}{2a} \quad \text{Eq. III.12}$$

Avec (a) est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, K_{ads} est une constante d'équilibre du processus d'adsorption, et C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [47].

III.5.5.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin permet de prendre en compte les interactions entre molécules adsorbées. [54]. Il possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³. Il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

Après le réarrangement de l'équation on aura [47]:

$$\ln \frac{C_{inh}(1-\theta)}{\theta} = -\ln K - 2a\theta \quad \text{Eq. III.14}$$

- Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives.
- Si « a » est négatif, les interactions sont répulsives,
- si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [47].

III.5.6. L'énergie libre

La variation d'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} est composée de deux termes :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Eq. III.15}$$

- Terme enthalpique : ΔH_{ads} = La variation de l'enthalpie d'adsorption.
- Terme entropique : ΔS_{ads} = La variation de l'entropie d'adsorption [55].

L'énergie libre d'adsorption peut être aussi calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5K_{ads}) \quad \text{Eq. III.16}$$

Avec 55,5 est la concentration molaire de l'eau, R est le constant des gaz parfait et T est la température en (K) [56].

III.6. Domaines d'application des tensioactifs

III.6.1. Détergence

Les tensioactifs sont utilisés dans la formulation de tous les détergents, ils représentent en moyenne 20% de leur composition. L'agent tensioactif convient à l'utilisation et à l'aspect souhaité du détergent qui peut être sous forme de poudre ou de liquide. Une distinction doit être faite entre les nettoyeurs ménagers et les nettoyeurs professionnels. Ce dernier concerne surtout les industries et les institutions (écoles, hôpitaux, etc.). L'industrie agroalimentaire, très intéressée par les problèmes d'hygiène et de désinfection, représente le plus grand marché. De son côté, les nettoyeurs ménagers regroupent plusieurs grandes catégories de produits : les détergents, les assouplissants, la lessive et les produits de nettoyage. Le secteur de la

blanchisserie est le plus gros consommateur de surfactants, représentant plus de 50% du marché mondial [57].

III.6.2. Cosmétique

Il faut distinguer deux domaines d'application principaux : les rinçages et les cosmétiques blancs. Les rinçages cosmétiques comprennent les produits d'hygiène personnelle tels que le shampooing, le gel douche et les dentifrices. Dans ce domaine, la propriété détergente d'un tensioactif est recherchée. Les cosmétiques blancs bénéficient des propriétés de dispersion et de stabilisation et sont liés aux produits cosmétiques en général, à savoir les crèmes, le lait, le maquillage et autres produits de soin de la peau [58].

III.6.3. Industrielles

Plusieurs domaines sont concernés : industries des additifs alimentaires, de la céramique, du cuir, des plastiques, du papier, des peintures, du pétrole, du textile, etc. Quelques exemples d'utilisations de la technologie dans les industries sont donnés ci-dessous :

✓ **Le cuir** : Les différents procédés qui sont effectués lors du traitement du cuir nécessitent l'utilisation de différentes propriétés de tensioactifs (hydratants et détergents), en particulier lors de la préparation du cuir au tannage pour mouiller le cuir.

✓ **Les plastiques** : Les tensioactifs participent à divers procédés, notamment lors des procédés de synthèse qui sont réalisés par polymérisation en émulsion et microémulsion, à la formulation de plastisols PVC pour modifier leurs propriétés rhéologiques, et enfin en tant qu'antistatique.

✓ **La métallurgie** : utilisée pour nettoyer et dégraisser les matériaux mais aussi dans les formulations utilisées dans les opérations de formage, d'emboutissage et de découpe de précision.

✓ **Les peintures** : Les tensioactifs permettent de stabiliser les formulations, d'améliorer le mouillage des pigments et de les maintenir en suspension. Ils confèrent également aux inhibiteurs de rouille leur caractère hydrophobe.

✓ **Le pétrole** : la plupart des procédés de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage, nécessitent l'utilisation de tensioactifs de toutes sortes.

✓ **Le textile** : De grandes quantités de tensioactifs sont consommées, notamment lors de la lubrification des fibres, ainsi que lors du lavage ou de la teinture, selon le type de fibre traitée [59].

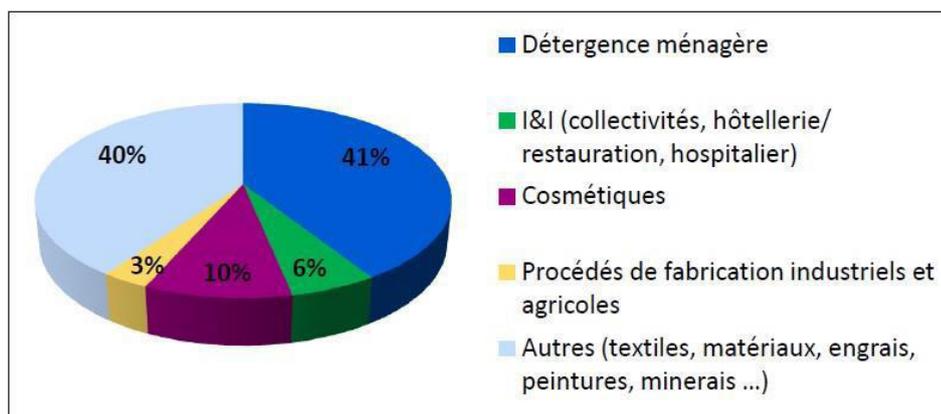


Figure III. 16 : Segmentation du marché européen des tensioactifs par secteur d'application en 2002 [36].

Chapitre IV : Techniques de mesures et méthodes de caractérisation physico-chimique

Nous citons dans ce chapitre les techniques utilisées pour la mesure de l'inhibition de corrosion et les méthodes de caractérisation physico-chimique.

IV.1. Technique gravimétrique

IV.1.1. Définition

C'est une méthode ancienne de mesure directe, elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [60].

IV.1.2. Principe

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante [60]. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante [47]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta P}{t \times S \times d} \quad \text{Eq. IV.1}$$

Avec :

V_{corr} : La vitesse de corrosion,

ΔP : Le poids initial – le poids final,

t : le temps d'immersion des échantillons,

S : La surface de l'échantillon,

d : La densité du matériau.

L'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur est donnée par la relation suivante [47] :

$$E\% = \frac{w - W_{inh}}{w} \cdot 100 \quad \text{Eq. IV.2}$$

Où W et W_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur

Les graphiques correspondants à la méthode gravimétrique expriment la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

La relation entre la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice :

$$V = \frac{E\% \times W}{t \times S \times d \times 100} \quad \text{Eq. IV.3}$$

IV.2. Technique électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de la double couche, résistance du transfert de charges, capacité du film,...) [47].

IV.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Elle est dite aussi potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, c'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée [22].

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [22]. Elle permet de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [22].

Cette technique indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [61].

IV.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $i=f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption,...) peut être étudié en détail et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure

de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [60]. La spectroscopie d'impédance électrochimique peut être tracée par deux diagrammes différents :

- **Le diagramme de Nyquist** : c'est un diagramme dans le plan complexe deux axes perpendiculaires. Où l'axe des abscisses porte la partie réelle de l'impédance et l'axe des ordonnées porte la partie imaginaire. Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$ [47].

- **Le diagramme de Bode** : En abscisses est porté le logarithme décimal de la pulsation et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part.

Cette représentation donne les mêmes renseignements que la représentation de Nyquist mais offre l'avantage de raccourcir la durée des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences [47].

IV.2.3. Courbe de polarisation

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion [60].

IV.2.4. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\lg i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

Il faut toutefois se rappeler que les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode, le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ses possibilités ; le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal,

Chapitre IV Technique de mesures et méthodes de caractérisation physico-chimique

en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ) [60].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique) [47].

IV.3. Méthode de caractérisation par microscopie à balayage électronique

IV.3.1. Définition

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [60].

IV.3.2. Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or [60].

IV.4. Méthode de Spectrométrie de fluorescence X

IV.4.1. Définition

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide [62].

IV.4.2. Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à

la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [62].

IV.5. La méthode de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

IV.5.1. Définition

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») est une faculté analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique par balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission et la microscopie électronique en transmission par balayage [63].

Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image [63].

**Chapitre V : Synthèse des travaux antérieurs
et méthodologie**

V.1. Première synthèse

La première étude que nous citons dans ce chapitre est l'étude de l'efficacité du sodium dodecyl sulfate (SDS) pour l'inhibition de corrosion des métaux [64]. Cette étude concerne l'acier doux [64].

Dans le but d'étudier l'efficacité du SDS en tant qu'inhibiteur de corrosion sur l'acier doux, M. Sharma et G. Singh [64] ont utilisé différentes techniques électrochimiques, à savoir la polarisation galvanostatique et la polarisation potentiostatique et ont vérifié cette inhibition de corrosion par des méthodes de caractérisation physico-chimiques, à savoir : la microscopie à balayage électronique. Les conditions opératoires sont citées ci-dessous :

La technique de polarisation galvanostatique permet de mesurer le potentiel de l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence en utilisant un galvanostat assemblé dans la plage de 10 mA à 100 mA et une contre- électrode en platine.

La technique de polarisation potentiostatique a été réalisée par un potentiostat en appliquant des potentiels par incréments de 20 mV, l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé.

La caractérisation de l'acier doux a été réalisée au moyen d'un microscope à balayage électronique (MEB) pour étudier la morphologie de la surface métallique.

Pour préparer l'électrode de travail, une surface d'acier doux a été utilisé dont la composition chimique est la suivante:

Tableau V. 1: Composition de l'acier doux

Composition	C	Si	S	P	Mn
Pourcentage	0.15	0.8	0.025	0.025	0.02

Le milieu utilisé est le milieu acide contenant de l'acide sulfurique de 1N.

Résultats et discussions

• Etude de polarisation galvanostatique

L'effet de changement des concentrations du SDS sur la polarisation de Tafel a été étudié par les études de polarisation galvanostatique sur l'acier doux dans le H_2SO_4 à 1N en présence et en absence de SDS à différentes températures, ce qui donne des courbes de tracés logarithmiques de la densité réelle du courant par rapport au potentiel d'électrode de travail.

Les résultats obtenus montrent que le SDS inhibe la corrosion de l'acier doux dans une mesure différente lorsqu'il est présent à différentes concentrations. M. Sharma et G. Singh

[64] constatent que la variation de la concentration d'inhibiteur provoque une modification considérable du courant de corrosion et l'augmentation de la concentration du SDS conduit à une faible valeur du courant de corrosion (i_{corr}). Et de là, il se trouve que la diminution en pourcentage du courant de corrosion augmentait par rapport à l'augmentation de la concentration du tensioactif. L'effet est le plus prononcé à la concentration 10^{-3} M.

Les résultats révèlent en outre qu'à une concentration d'inhibiteur donnée, le courant de corrosion est plus élevé à des températures plus élevées et cette tendance est observée à toutes les concentrations de l'inhibiteur. À basse température, la diminution du courant de corrosion avec une augmentation de la concentration de SDS est plus prononcée qu'à température plus élevée. SDS n'a produit aucun décalage sensible du potentiel de circuit ouvert vers n'importe quelle direction. Ceci indique que cet additif agit comme un inhibiteur de type mixte et influence à la fois les processus partiels cathodiques et anodiques dans une mesure égale.

Étude de polarisation potentiostatique

L'étude du comportement potentiostatique de la dissolution anodique de l'acier doux dans l'acide sulfurique en absence et en présence de diverses concentrations de SDS a été réalisé, la densité et les valeurs de potentiel ont été obtenues et tracées à l'aide d'un potentiostat.

Dans le cas du SDS, aucune valeur de courant critique n'est affichée ; il présente un comportement de passivation à tous les potentiels car il est capable de former une forte couche résistive à l'aide de HSO_4^- / SO_4^{2-} et sa structure pourraient être disposées les unes sur les autres permettant un blocage complet de la surface métallique conduisant à une passivation complète.

Donc le SDS n'agit pas comme un bon passivant à une concentration plus faible et entraîne une couverture incomplète du métal car l'adsorption sur la surface métallique n'est pas très uniforme en raison de sa structure en zig-zag. Par contre, à une concentration plus élevée, l'adsorption a tendance à devenir multicouche et se transforme en une couche passive forte.

Caractérisation de la surface par microscope à balayage électronique

D'après les micrographies, les surfaces traitées avec l'inhibiteur présentent une corrosion moindre par rapport à celles du métal immergé dans l'acide seul. Cette étude montre que l'échantillon non exposé est non corrodé et exempt de tous défauts notables tels que les fissures et les fosses sauf pour les stries dues au polissage avec du papier émeri.

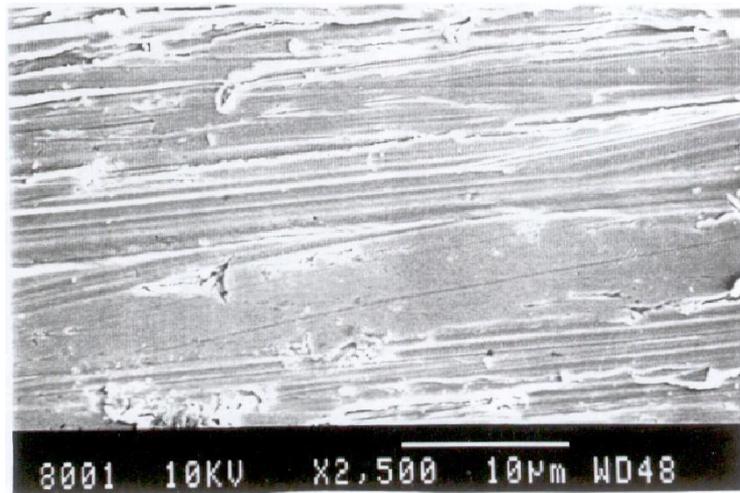


Figure V. 1: Micrographie électronique à balayage d'un spécimen en acier doux poli [64].

L'échantillon immergé dans la solution agressive est devenue fortement corrodé car un grand nombre de piqûres et de fissures ont été observées sur la surface.

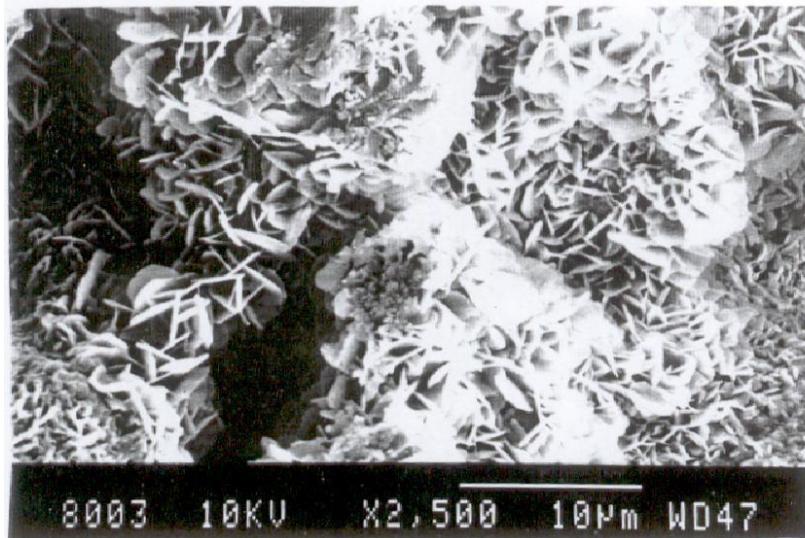


Figure V. 2: Micrographie électronique à balayage d'un échantillon corrodé dans l'acide [64].

Lorsque l'échantillon est traité avec du SDS, il est bien moins corrodé dans le milieu agressif, aucune piqûre n'est identifiable sur la surface, et cette surface métallique est entièrement recouverte de molécules inhibitrices, ce qui confère un degré élevé de protection contre la corrosion.

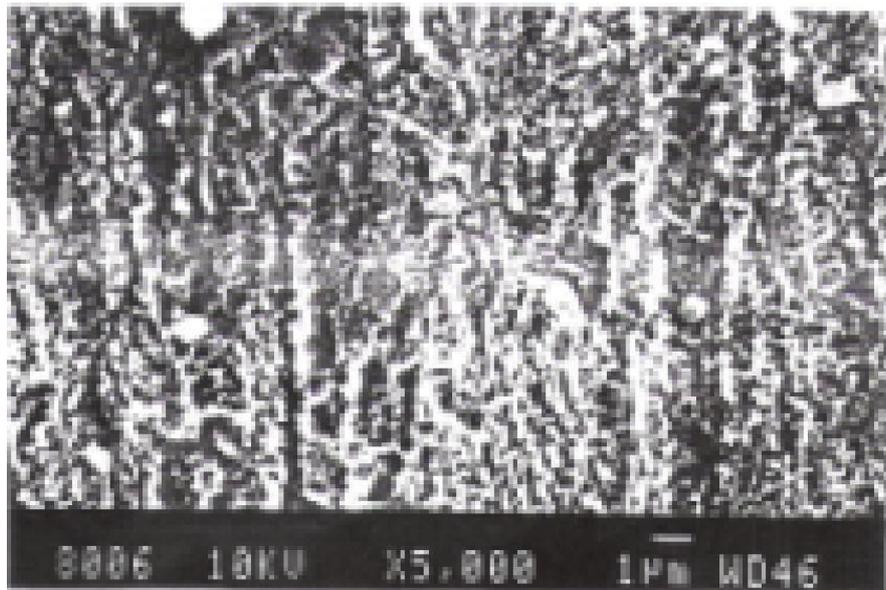


Figure V. 3: Micrographie électronique à balayage d'acier doux traité avec 10^{-3} M SDS [64].

Lors le traitement de l'acier avec une concentration de 10^{-7} M de SDS, la surface métallique n'est pas complètement recouverte de molécules inhibitrices, ce qui donne moins de protection à la surface. Et donc l'action d'inhibition de ce tensioactif diminue avec la diminution de sa concentration.

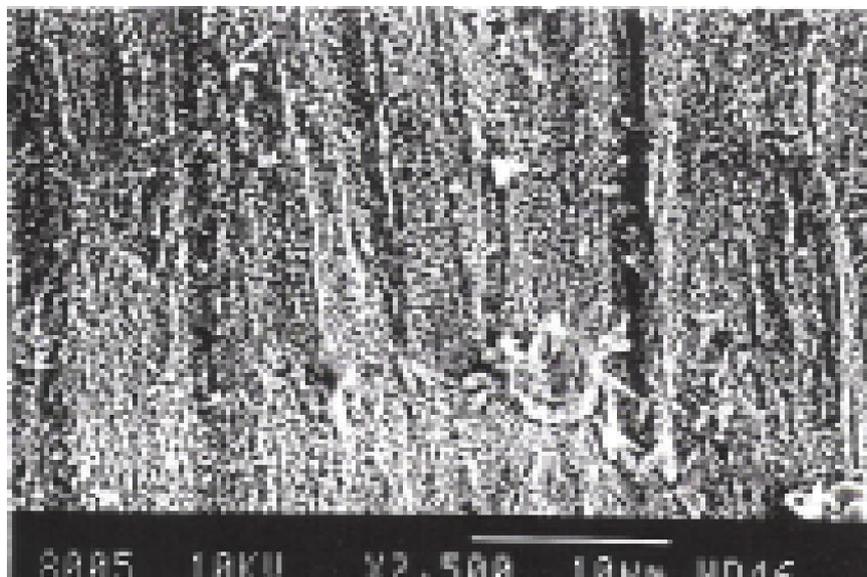


Figure V. 4: Micrographie électronique à balayage de l'acier doux traité avec 10^{-7} M SDS [64].

Cette étude conclut que l'efficacité d'inhibition du SDS augmente avec la diminution de la température et l'augmentation de la concentration, et que le SDS n'a produit aucun déplacement appréciable du potentiel de circuit ouvert vers une direction quelconque indiquant qu'il agit

comme un inhibiteur de type mixte et influe à la fois les processus partiels cathodiques et anodiques dans une mesure égale.

V.2. Seconde synthèse

T. Zhao, G. Mu [65] ont fait une étude pour exprimer l'adsorption et l'inhibition de la corrosion des tensioactifs anioniques sur une surface d'aluminium par la méthode de la perte de poids.

Pour réaliser cette expérience, deux feuilles d'aluminium ont été utilisées de dimensions : 30×40×0,1 mm et de composition chimique donnée dans le tableau 2.

Tableau V. 2: Composition chimique de l'aluminium

Composition chimique	Al	Fe+Si	Mo	Impureté totale
Pourcentage massique	99.5	<0.45	<0.015	<0.5

Ces feuilles ont été abrasées avec du papier émeri (n ° 800) puis ont été lavées avec de l'eau distillée et de l'acétone. Puis ils ont été pesés.

Les tensioactifs anioniques utilisés sont le sel de sodium d'acide dodécyl sulfonique (DSASS), le sel de sodium d'acide dodécyl benzène sulfonique (DBSASS) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS). Ces trois tensioactifs anioniques ont été recristallisés et purifiés plusieurs fois.

Les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et le condenseur à reflux a été installé. Après un certain temps, les feuilles d'aluminium ont été prélevées, lavées, séchées et pesés avec précision. Ensuite, les tensioactifs anioniques en diverses concentrations ont été ajoutés. Enfin, les tests ont été répétés sous les changements de température.

Les courbes entre la perte de poids W des feuilles d'aluminium et la concentration C de l'agent tensioactif à différentes températures ont été tracées et montrent que les valeurs de perte de poids de l'aluminium dans une solution d'acide chlorhydrique contenant respectivement du DSASS, du DBSASS ou du SDS diminuent avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. C'est à dire, l'inhibition de la corrosion s'est renforcée avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Cela peut résulter du fait que la quantité adsorbée et la couverture des tensioactifs anioniques sur la surface de l'aluminium augmentent avec l'augmentation de la concentration, ainsi la surface de l'aluminium est efficacement séparée du milieu. En supposant

que la diminution de la perte de poids de l'aluminium a été causée par l'adsorption de trois tensioactifs sur la surface de l'aluminium et obéit à l'équation de Langmuir. Pour calculer la couverture θ du tensioactif sur la surface de l'aluminium, T. Zhao, G. Mu [65] ont utilisés la relation suivante :

$$\theta = \frac{W_o - W}{W_o - W_m} \quad \text{Eq. V.1}$$

Avec W , W_o sont respectivement la perte de poids de l'aluminium avec et sans l'addition du tensioactif dans une solution d'acide chlorhydrique,

W_m est la plus petite perte de poids de l'aluminium.

D'après les résultats obtenus, T. Zhao et G. Mu [65] prouvent la présence de l'orientation d'adsorption. Après l'addition des tensioactifs anioniques dans le milieu, la nature hydrophile de la feuille d'aluminium a été changée en nature hydrophobe. Ce qui veut dire que ces trois tensioactifs anioniques à une certaine concentration peuvent former des couches d'adsorption monomoléculaires avec le groupe hydrophile faisant face à la surface de l'aluminium et le groupe hydrophobe faisant face au milieu.

Ce travail permet de conclure que l'adsorption des tensioactifs anioniques DSASS, DBSASS et SDS sur la surface de l'aluminium est la principale raison de provoquer l'inhibition de la corrosion. Lorsque la concentration d'agents tensioactifs est proche de celle de sa CMC. L'aluminium obtiendra sa plus grande quantité d'adsorption, sa moindre perte de poids et sa plus forte propriété de résistance à la corrosion. De plus, les règles d'adsorption se conforment fondamentalement à la formule de Langmuir en prenant le mode d'adsorption avec le groupe hydrophile face à la surface aluminium et le groupe hydrophobe face au milieu.

V.3. Troisième synthèse

M. A. Toumi et A. Khalfi [47] ont étudié l'efficacité des tensionactifs lauryl méthyl esters sulfonates de sodium et palmytil méthyl esters sulfonates de sodium sur la corrosion de l'acier au carbone « API 5L grade X70 ». Leur étude comporte l'étude gravimétrique et électrochimique (évolution du potentiel de repos en fonction du temps, spectroscopie d'impédance électrochimique (ESI) et polarisation de Tafel) et l'analyse par la microscopie à balayage électronique couplée avec la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie « EDX ».

Pour l'étude gravimétrique, les échantillons de l'acier ont été polis, pesés puis immergés dans une solution de NaCl avec un barbotage par l'azote et le dioxyde de carbone. Les échantillons sont conservés après l'injection de différentes concentrations des tensioactifs sans agitation et à température constante pendant une durée déterminée.

Une fois la durée est achevée, les échantillons sont retirés, nettoyés, séchés puis pesés une autre fois pour avoir les nouvelles masses.

Pour chaque mesure électrochimique, l'électrode de travail a été polie sous le jet d'eau et le barbotage en continu de l'azote et du dioxyde de carbone ont été utilisés, ainsi qu'une agitation après chaque injection d'inhibiteur a été faite afin d'adhérer à la surface d'échantillon et d'homogénéiser le milieu.

Ces méthodes électrochimiques sont l'évolution du potentiel de repos en fonction du temps (OCP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (ESI).

Concernant l'évolution du potentiel de repos en fonction du temps (OCP), le suivi de la variation du potentiel libre en fonction du temps a été réalisé pour une certaine durée à partir du temps d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte pour chacune des conditions citées pour assurer la stabilité du système électrochimique.

Les mesures de l'impédance électrochimique sont effectuées sur l'électrode de travail au potentiel de corrosion E_{corr} après l'immersion dans l'électrolyte. Avec une amplitude de tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation à des fréquences bien déterminées.

Une fois l'efficacité optimale de l'inhibiteur est choisie, les courbes de Tafel ont tracées à cette concentration en inhibiteur et à différentes températures avec une vitesse de balayage précise dans une gamme de potentiel autour d' E_{corr} et après une durée d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Afin de pouvoir caractériser l'état de surface de l'acier X70 avant et après immersion dans le milieu corrosif, un microscope de type Quanta 650 (FEI) a été utilisé.

Pour réaliser ces travaux, un acier au carbone normalisé « API 5L grade X70 » a été utilisé, dont la composition chimique est donnée en pourcentage massique dans le tableau ci-dessous :

Tableau V. 3: Composition chimique de l'acier au carbone X70

Eléments chimiques	Fe	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Co	S	P	Mo	Nb
Pourcentage massique (wt%)	98.328	0.1805	0.018	<0.01	0.908	0.276	0.016	0.010	0.010	0.009	0.03	<0.01

Le milieu corrosif est une solution agressive synthétique (eau de condensation à 2.5g/l de NaCl) saturée par le dioxyde de carbone et désaérée durant le test par une purge d'azote.

Les tensioactifs utilisés dans ce travail sont les méthyl esters sulfonates de sodium représentant une classe de tensioactifs anioniques synthétisés par A. Asselah et A. Tazerouti [66].

Deux tensioactifs sont utilisés, à savoir :

- Les lauryl méthyl esters sulfonates de sodium, C_{12} -MES.
- Les palmityl méthyl esters sulfonates de sodium, C_{16} -MES.

Les résultats obtenus sont interprétés dans ce qui suit :

Etude gravimétrique

L'analyse des résultats obtenus montrent que la vitesse obtenue pour l'acier immergé dans une eau de condensation synthétique sans traitement est considérée comme étant sévère selon la norme Standard recommended Practice, Nace N°21017 (Nace Rp0775-99).

La vitesse de corrosion déterminée par la perte de poids des aciers immergés dans l'eau de condensation synthétique traitée par le C_{12} -MES diminue au fur et à mesure lorsque la concentration du tensioactif augmente. Et les vitesses obtenues par le traitement avec le C_{16} -MES sont considérées comme étant sévères selon la norme Standard recommended Practice, Nace N°21017 (Nace Rp0775-99) à une concentration faibles de tensioactifs.

Les courbes obtenues par M. A. Toumi et A. Khalfi [47] ont montré que le traitement des coupons d'acier par le tensioactif C_{12} -MES a donné des valeurs d'efficacité élevées à partir de la concentration 30 ppm. En ce qui concerne les coupons traités par le C_{16} -MES, l'efficacité maximale est atteinte à 50 ppm et donc ce tensioactif peut donner une meilleure efficacité à concentration plus élevée.

Le pouvoir protecteur du C_{12} -MES et C_{16} -MES a une relation avec la concentration du produit, plus la concentration augmente, plus le pouvoir protecteur augmente. Ceci est dû à la formation d'un film de tensioactif protecteur qui adhère à la surface et qui est plus dense quand la concentration augmente.

Evaluation de la vitesse de corrosion par les techniques électrochimiques

Mesure du potentiel à circuit ouvert

D'après les courbes représentant l'évolution du potentiel libre de l'acier X70 en fonction du temps en absence d'inhibiteurs à différentes concentrations établie à 35°C et 65°C dans la solution agressive saturée en CO₂, il a été constaté que :

Le potentiel donné est classé dans le domaine de corrosion selon le diagramme de (Fer/pH) de Pourbais.

Après l'injection de C_{12} -MES à basse température, le potentiel reste stable par contre il change vers des valeurs plus électropositives avec le C_{16} -MES.

A haute température et après l'injections du C_{12} -MES, le potentiel tend vers des valeurs plus électropositives à partir de 40 ppm du produit et reste stables pour toutes les concentrations dans le cas du C_{16} -MES.

La méthode spectroscopique d'impédance électrochimique (EIS)

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) obtenue pour l'acier X70 immergé dans une eau de condensation traitée par le tensioactif C_{12} -MES à 35°C évolue en fonction de la concentration. La résistance de polarisation chute et donne une efficacité inférieure à 50% après l'injection des concentrations élevées d'inhibiteur.

Il a été conclu que la température a un effet sur l'efficacité de l'inhibiteur C_{12} -MES à 65°C.

La résistance de polarisation du métal à 35°C augmente au fur et à mesure que la concentration du produit C_{16} -MES augmente dans le milieu.

Le comportement de l'inhibiteur vis-à-vis du métal et de la solution agressive dépend de la température du milieu et la concentration d'inhibiteurs. La longueur de la chaîne alkyle de tensioactifs influe sur le pouvoir protecteur ; en augmentant cette longueur, le pouvoir protecteur augmente.

Méthode de Tafel

Les résultats obtenus par la technique de Tafel montrent que :

Les vitesses de corrosion des échantillons dans l'eau de condensation synthétique traitée avec la concentration optimale des tensioactifs C_{12} -MES et C_{16} -MES à une basse température traduit une corrosion élevée selon la norme Nace- Rp 0775-99. Par contre, à une température élevée, la vitesse de corrosion traduit une corrosion modérée.

Il est constaté d'après les valeurs du potentiel que :

- Le C_{12} -MES à 35°C et 65°C et le C_{16} -MES à 65°C ont un comportement anodique.
- Le C_{16} -MES à 35°C a un comportement cathodique.

Donc, l'efficacité des tensioactifs dépend de la température et de la longueur de la chaîne, le tensioactif qui donne le meilleur résultat est le C_{16} -MES à basse température.

Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB

Afin de confirmer cette conclusion, une caractérisation de la surface du métal « X70 » par la microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée.

D'après les images obtenues par le MEB, il a été observé que :

✓ L'acier X70 observé avant immersion dans la solution agressive montre une surface propre, claire avec absence de piquations.

✓ L'acier X70 immergé dans une solution agressive saturée par le CO_2 à haute température pendant 20 jours, montre des zones de corrosion localisées dues à la présence de l'ion agressif Cl^- (salinité élevée de l'eau de condensation synthétique).

✓ L'acier X70 immergé dans une solution agressive traitée par 30 ppm de tensioactif C_{12} -MES montre une surface couverte du film de tensioactif, avec quelques piquations dans les zones où le film s'est arraché du métal.

✓ L'acier X70 immergé dans une solution agressive traitée par 50 ppm du tensioactif C_{16} -MES montre une bonne adhérence du film protecteur formé par le tensioactif sur la surface du métal et absence de zones de corrosion localisées avec absence de piquations.

V.4. Méthodologie de la partie pratique

Pour la réalisation de notre partie expérimentale, nous avons besoin de :

- **Les métaux**

- L'acier au carbone X60.
- Le duplex 13% Cr.

- **Les tensioactifs**

- Sodium dodecyl sulfate (SDS).
- Lauryl méthyl esters sulfonates (C_{12} -MES).
- Palmytil méthyl esters sulfonates (C_{16} - MES).

- **Les équipements**

- Chaine électrochimique.
- Cellule électrochimique.

- **Les études à réaliser**

- Etude gravimétrique.
- Etude électrochimique :
 - Evolution de potentiel de repos en fonction du temps (OCP).
 - Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).
 - Analyse de la résistance à la polarisation (RP).
 - Courbes de Polarisation de Tafel.

- **Les méthodes de caractérisation**

Examen de la surface de métal par l'énergie de dispersion à rayons X (EDX) couplée à la microscopie à balayage électronique (MEB).

- **Préparation des solutions**

Lauryl méthyl esters sulfonates de sodium C_{12} -MES.	0,5g de C_{12} -MES + 50 mL d'eau bidistillée
Palmityl méthyl esters sulfonates de sodium C_{16} -MES.	0,5g de C_{16} -MES+ 50 mL d'eau bidistillée
Sodium dodécyl sulfate de sodium SDS	0,5g de SDS + 50 mL d'eau bidistillée

V.4.1. Etude gravimétrique

Pour l'acier au carbone X60

A l'aide d'une polisseuse on fait un polissage pour le matériau par des papiers abrasifs de différentes granulométries,

La surface du métal est une donnée du CRD,

Le métal sera plongé dans 250 mL d'une solution saline (NaCl) avec une concentration de 3%.

Un barbotage est réalisé par le N_2 et le CO_2 pendant 5 min,

L'injection des différentes concentrations de tensioactifs : 00 (essai à blanc) ; 20 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100 ppm,

Les échantillons sont placés dans une étuve à une température de 40 °C pendant 20 jours selon le manuel de l'institut Français de pétrole (IFP).

On trace la courbe : $V_{cor} = f(C_{T.A.})$,

Les mesures seront répétées pour chaque tensioactif.

Pour le Duplex 13% Cr

Le même travail devrait être répéter avec le Duplex 13% Cr.

V.4.2. Etude électrochimique

Chaque mesure sera répétée pour les températures 15°C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C.

Le polissage est effectué pour l'électrode de travail à l'aide d'une polisseuse en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries,

Une solution saline de 3% NaCl est utilisée,

Un barbotage par le N_2 et le CO_2 est réalisé.

Pour l'acier au carbone X60

- **Evolution du potentiel de repos en fonction du temps OCP**

Après obtention des résultats, on trace la courbe $E_{cor} = f(t)$ et on répète les mesures pour chaque tensioactif.

- **La méthode de la spectroscopie d'impédance**

On note les résultats donnant les paramètres suivants : R_S , Rt_S , R_P , Cdl , E_{corr} , θ

On répète les mesures pour chaque tensioactif.

- **La méthode de la résistance à polarisation R_P**

Un potentiel : $-30 < E_{cor} < +30$ est appliqué pour avoir la vitesse de corrosion.

- **La méthode de Tafel**

Un potentiel de $-250 < E_{cor} < +250$ est appliqué durant une heure en maximum,

Cette méthode est effectuée en dernier car elle détruit le métal à cause de son potentiel élevé,

On note les résultats donnant les paramètres suivants : E_{cor} , V_{cor} .

On répète les mesures pour chaque tensioactif,

On trace le graphe : $\text{Log}_{10}(\text{courant}) = f(\text{potentiel})$.

Pour le Duplex 13% Cr

On répète le même travail qu'on a fait avec l'acier au carbone X60 pour le Duplex 13% Cr.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone normalisé X60 et le Duplex Cr 13% par des tensioactifs anioniques synthétisés, appelés lauryl méthyl esters sulfonates de sodium et palmytil méthyl esters sulfonates de sodium et un autre commercial appelé sodium dodécyl sulfate. Cette inhibition est mesurée au contact d'une solution agressive de NaCl 3% saturée par le dioxyde de carbone et l'azote.

Cette étude permet d'une part de connaître l'efficacité du lauryl méthyl esters sulfonates de sodium, du palmytil méthyl esters sulfonate de sodium et du sodium dodécyl sulfate sur l'acier au carbone et sur le duplex Cr13% et de connaître le tensioactif qui donne un meilleur rendement que les autres. D'autre part, le type d'adsorption de ces tensioactifs sur les surfaces de ces matériaux peut être déterminé par la modélisation en utilisant les isothermes d'adsorption, en plus des paramètres thermodynamiques qui peuvent être évalués et donner des informations sur le mécanisme d'adsorption.

Etant donné que la partie pratique n'a pas pu être réalisée vu la situation particulière du COVID19, cette étude être complétée dans le futur.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] V. Cicek, «Corrosion engineering and cathodic protection handbook: with extensive question and answer section», New Jersey, Etats-Unis: John Wiley & Sons Inc., 2017
- [2] D. Landolt, «Corrosion et chimie de surface des métaux», Lausanne, Suisse: presse polytechniques et universitaires romandes, 2003
- [3] H. El Bakouri , «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique», Oudja, Maroc, 2000.
- [4] «Corrosion Control The Cost of Corrosion and How to Mitigate It,» 2014 <http://www.corrosioncost.com/>
- [5] K. V. Quang, «Etudes de Corrosion et de Protection des matériaux métalliques», Coopération scientifique avec le Vietnam, France, 1992
- [6] N. Bouamama, S. Madene, «Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin», Béjaia, Algérie, 2015
- [7] O. Palama, «Engineering Chemistry», New Delhi, Inde: Tata McGraw-Hill Education, 2009
- [8] P. E., P. A. Schweitzer, «Encyclopedia of corrosion technology», New York, Etats-Unis: Marcel Dekker, Inc., 2004
- [9] P. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel S.-C., «Manuel de traitement des eaux d'injection», Paris, France: TECHNIP, 1973
- [10] M. E. Haji, A. Abdelgader, C. Louis, G. Breton, «Un cas de corrosion biologique en eau de bassin portuaire,» La Houille Blanche, 18, pp. 65-69, 1998
- [11] «Corrosion: Multimedia corrosion guide. Le livre de la corrosion», Cefracor, <https://www.cdcorrosion.com>
- [12] D. F. Shriver, M. P. W. Atkins, «Chimie inorganique», Espagne: De Boeck Supérieur, 2001
- [13] S. Payan, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module», Bordeaux, France, 2001
- [14] G. Vachtsevanos, K. A. Natarajan, R. Rajamani, P. Sandborn, «Corrosion Processes: Sensing, Monitoring, Data Analytics, Prevention/Protection, Diagnosis/Prognosis and Maintenance Strategies», Suisse: Springer International Publishing, 2020
- [15] P. Marcus, «Corrosion Mechanisms in Theory and Practice», Floride, Etats-Unis: CRC Press , 2011
- [16] J. C. Kotz, P. M. Treichel Jr, «Chimie des solutions», Québec, Canada: De Boeck supérieur, 2006
- [17] S. Audisio, G. Béranger, «Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels», Lausanne, Suisse: PPUR presses polytechniques, 2010
- [18] B. Normand, «Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique», Lausanne, Suisse: PPUR presses polytechnique, 2004
- [19] B. N. Popov, «Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems», Amsterdam, Pays-Bas: Elsevier, 2015

Références bibliographiques

- [20] M. Aliofkhazraei, «Developments in Corrosion Protection», Rijeka, Croatie: InTech, 2014
- [21] A. Khadom, «Mathematical models for prediction of corrosion inhibition rates of steel in acidic media», The First National Conference for Engineering Sciences, Baghdad, Iraq, 2012
- [22] F. Constantin, «Etude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement», Lyon, France, 2012
- [23] C. Fiaud, «Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion», Technique de l'ingénieur, 1, 13-14, 1990
- [24] I. Bouali, «Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications», Marrakech, Maroc, 2018
- [25] P. R. Roberge, «Handbook of Corrosion Engineering», New York, Etats-Unis: McGraw-Hill, 2000
- [26] J. Lédion, P. Blériot, «Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau», Technique de l'ingénieur, 3, 13-15, 1990
- [27] C. Rondel, «Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives», Toulouse, France, 2009
- [28] D. Myers, «Surfactant science and technologie», Etat-Unis: John Wiley&Sons, 2005
- [29] J. Toedt, D. Koza, K. V. Cleef-Toedt, «Chemical Composition of Everyday Products», Etat-Unis: Greenwood Publishing Group, 2005
- [30] R. J. Whitehurst, «Emulsifiers in Food Technology», Royaume-Uni: John Wiley & Sons, 2008
- [31] D. O. Shah, «The world of surface science», Chem. Eng. Educ., 14-24, 1975
- [32] J. Briant, «Phénomènes d'interface. Agents de surface: principes et modes d'action», Paris, France: Technip, 1989
- [33] M. J. Rosen, «Surfactants and interfacial phenomena», New York, Etat-Unis: John Wiley & Sons, 2004
- [34] C. Larpent, «Tensioactifs : Structures chimiques et différentes classes de tensioactifs», Techniques de l'Ingénieur, 1, 1-3, 1995
- [35] T. M. Schmitt, «Analysis of surfactants», New York, Etat Unis: Marcel Dekker, 2001
- [36] H. Bijoux, J. P. Besse, P. Gamain, S. Jeandenand, «Les tensioactifs,» France, 2020
- [37] C. Wohlfarth, B. Wohlfarth, «Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures», Merseburg, Allemagne: Springer, 1997
- [38] B. Le Neindre, «Tensions superficielles et interfaciales», Technique de l'ingénieur, 1, 2-9, 1993
- [39] R. Cintrat, L. Kernen, «Tensioactifs et agrégats», 2011 <http://physique.unice.fr/sem6/2010-2011/PagesWeb/tensioactifs/secteurs/cmc/cmc.html>
- [40] A. Hutin, «Détermination de la Concentration Micellaire Critique d'un tensioactif», Researchgate, 2-4, 2019
- [41] W. Helmut, Stache, «Anionic Surfactants: Organic Chemistry», Marl, Allemagne: Marcel Dekker, 1996
- [42] C. Ludot, «Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique», Reims, France, 2013

Références bibliographiques

- [43] W. C. Griffin, «Classification of surface-active agents by HLB,» J. the society of cosmetic chemists, 1, 311-326, 1949
- [44] J. T. Davies, E. K. Rideal, «Interfacial Phenomena», New York, Etats-Unis: Academic press, 1963
- [45] F. çeçen, O. Aktas, «Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment», Istanbul, Turquie: Wiley VCH, 2011
- [46] J. M. Cases, «Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants», Bulletin de Minéralogie, 102, 684-707, 1979
- [47] M. A. Toumi, A. Khalfi, «Etude paramétrique, cinétique et thermodynamique de l'inhibition de corrosion de l'acier X70 par des tensioactifs anioniques «Les Méthyl Esters Sulfonates »», Boumerdes, Algérie, 2018
- [48] A. El Asmar, «Synthèse et caractérisation de systèmes micellaires stimuli-sensibles à partir d'huile de lin», Normandie, France, 2017
- [49] R. Chaghi, «Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire», Montpellier, France, 2007
- [50] M. C. Martini, «Cosmétologie: BTS esthétique-cosmétique», Moulinaux, France: Elsevier masson, 2008
- [51] S. Abel, «Micelles inverses d'AOT et de C12E4: Structure et évaluation de leurs compressibilités par simulation de dynamique moléculaire», Paris, France, 2007
- [52] L. M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, M. H. Manero, «Adsorption - Aspects théoriques», Technique de l'ingénieur, 2, 1-4, 2003
- [53] C. Friedli, «Chimie générale pour ingénieur», Lausanne, Suisse: presse polytechniques et universitaires romandes, 2002
- [54] C. Zenasni, «Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base du poly(4-vinylpyridine)», Tlemcen, Algérie, 2013
- [55] R. Calvet, «Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales», Paris, France: France agricole, 2005
- [56] A. Aouniti, H. Elmsellem, S. Tighadouini, M. Elazzouzi, S. Radi, A. Chetouani, B. Hammouti, A. Zarrouk, «Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium», Journal of Taibah University for Science, 10:15, 8-11, 2015
- [57] W. Cutler, E. Kissa, «Detergency: theory and practice», New York, Etats-Unis: Marcel Dekker, 1987
- [58] L. Ho Tai, «Détergents et Produits de soins corporels», Paris, France: Dunod, 1999
- [59] L. Schramm, D. G. Marangoni, «Surfactants: Fundamentals and Applications in the petroleum Recovery Industry», Royaume-Uni: Cambridge University Press, 2000
- [60] A. Fiala, «Synthèse 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 à la protection du cuivre en milieux acides», Constantine, Algérie, 2007
- [61] N. Saigaa, «Etude physico chimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique», Tébessa, Algérie, 2016
- [62] V. Thirion-Merle, «Spectrométrie de fluorescence X», Lyon, France: Maison de l'Orient et de la Méditerranée
- [63] «EAG Laboratories,» <https://www.eaglabs.fr/cm/eds.html>