

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénierat
Département : Génie des procédés
Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

Evaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion "MEDACHAUD" vis-à-vis de la corrosion de l'Aluminium

Présenté par : *LABBACI Nour el Houda et MOKHNECHE Yousra*

Encadrante : *ZOUGAR Saida* Grade : *MCA* Université Badji Mokhtar- Annaba

Jury de Soutenance :

MENADJLIA Leila	MCB	Université Badji Mokhtar- Annaba	Présidente
ZOUGAR Saida	MCA	Université Badji Mokhtar- Annaba	Encadrante
GUILANE Sarra	MCB	Université Badji Mokhtar- Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

<C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\RESUME liste des tab fig remer, sommaire soutenance.docx>

<C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\INTRD GENER+ CHAPITRE I soutenance.docx>

<C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\CHAPITRE II DISPOSITIF soutenance.docx>

<C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\CHAPITRE III resultat soutenance.docx>

<C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\CONCLUSIO GEneral soutenance.docx>

[C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\REFERENCES bibliographique 7 soutenance \(3\).docx](C:\Users\F\Desktop\GP 2021\mimoire mastare2\REFERENCES bibliographique 7 soutenance (3).docx)



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion résulte d'une action chimique et/ou physique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En matière de protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif [I].

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Le présent travail porte sur l'étude du pouvoir protecteur de l'inhibiteur commercial MEDACHAUD à la corrosion de l'Aluminium. Le pouvoir inhibiteur a été évalué en utilisant la méthode stationnaire (**la méthode d'extrapolation des droites de Tafel**) et la méthode transitoire (**La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)**).

INTRODUCTION GENERALE

Ces méthodes nous a permet de suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice de composés testés en étudiant l'effet de la concentration d'inhibiteur dans le milieu eau de robinet. En outre, l'effet du temps d'immersion a également été étudié dans le but de savoir la résistance de la couche inhibitrice sur l'Aluminium pendant une journée en effectuant des mesures dans un intervalle de temps allant de 2 H a 24 H.

Dans son ensemble notre travail, subdivise en trois chapitres :

- Le premier chapitre constitue une approche bibliographique sur la corrosion, les méthodes de protection, les différentes techniques d'évaluation de la corrosion et un aperçu général sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental permettant l'étude de l'inhibiteur testé au cours de ce travail et les conditions appropriées pour celui-ci.
- Le troisième chapitre a été consacré aux résultats des testes de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel et de l'impédance électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'Aluminium. Les discussions et les interprétations sont aussi rapportées dans ce chapitre.
- Finalement, une conclusion générale vient clôturer ce mémoire.

CHAPITRE I :
APERÇU GENERAL SUR LA CORROSION

INTRODUCTION

La corrosion est la détérioration d'un matériau par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. Elle est généralement liée aux problèmes d'exploitation et de maintenance des équipements. C'est un phénomène souvent difficile à éviter.

La plupart des conceptions des systèmes industriels incluent l'effet de la corrosion sur la durée de vie des équipements. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et ces nuisances sont chiffrées à des milliards de dollars chaque année [1].

Dans ce chapitre nous donnons des définitions, les différents types, la morphologie de la corrosion et nous présentons une liste des différents moyens de protection contre la corrosion.

I.1. DEFINITIONS DE LA CORROSION

a- Selon ISO 8044 :

La corrosion est une interaction physico- chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs, Cette interaction est généralement de nature électrochimique .

b- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers):

La corrosion est défini comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [2].

I.2. TYPES DE CORROSION

On distingue deux types de corrosion suivant le milieu qui environne les matériaux subissant une corrosion :

a. Corrosion sèche :

Si le milieu corrosif est un gaz, on classera la corrosion sous le nom corrosion sèche. Elle diffère de la corrosion électrochimique par le fait que le milieu corrosif ne se participe pas au déplacement des agents corrosifs vers la surface du métal .

b. Corrosion humide :

Le milieu ici est conducteur du courant électrique, on rencontre cette corrosion en milieu naturel (eau douce, eau de mer, pluie) et en milieu artificiel (installation de produits chimiques, d'engrais, de produits alimentaires)

I.3. FORMES DE CORROSION

Il existe de différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du métal et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles .

a) Corrosion généralisée ou uniforme:

C'est une corrosion qui se manifeste avec la même vitesse sur toute la surface du métal. Elle est aisément contrôlable par des mesures de pertes de masse ou de diminution d'épaisseur du métal.

b) Corrosion localisée qui englobe plusieurs types:

b.1. La corrosion galvanique : appelée aussi corrosion bimétallique. Ce type de corrosion est dû à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact.

b.2. La corrosion par aération différentielle : (ou caverneuse ou sous dépôts) qui est souvent observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

b.3. La corrosion par piqûres : est produite par certains anions complexants, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par des films d'oxyde mince. Elle induit des cavités de quelques micromètres de diamètre à quelques millimètres à l'intérieur du matériau.

b.4. La corrosion intergranulaire : est une attaque sélective aux joints de grains, principalement pour les alliages.

b.5 La corrosion érosion : est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide des fluides.

b.6. La corrosion sous contrainte : est une fissuration du métal qui résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.[3]

I.4. LES INHIBITEURS DE LA CORROSION

I.4.1. DEFINITIONS

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif .

La définition d'un inhibiteur de corrosion retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration .Un inhibiteur de corrosion doit être actif à faible concentration, facile à mettre en œuvre, ne pas modifier les propriétés physiques de la solution et être peu onéreux.

I.4.2. LES PROPRIETES FONDAMENTALES DES INHIBITEURS

Il doit également vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier,
- ❖ être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement,
- ❖ être efficace à faible concentration,
- ❖ être stable en présence d'autres constituants,
- ❖ être stable dans le domaine de températures utilisé.[4]

1.5. MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Les moyens de protection des métaux contre la corrosion (**Tab. I.1**) permettent d'isoler le métal de son environnement corrosif, par formation ou application d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas.

Tab. I.1. Les différents moyens de protection contre la corrosion

Type de protection	Technique	Principe	Méthode employée	Exemple /application
Protection électrochimique	-Protection anodique -Protection cathodique	Maintien du potentiel du métal à une valeur du palier de passivation *Abaissement du potentiel du métal dans son domaine d'immunité		Appl: tous les métaux capables de se Passiver dans l'environnement considéré Appl: plates-formes de forage pétrolières, bateaux, conduites enterrées, installations chimiques
Revêtement métallique	*Protection cathodique par revêtement sacrificiel *Protection anodique Étamage	* Recouvrement du métal par un métal plus réducteur qui se corrode préférentiellement (Zn, Al, Mg) *Recouvrement	Immersion dans un bain de métal fondu, méthodes électrolytiques, dépôt physique (PVD)/chimique (CVD) en phase vapeur,	Ex: électro zingage, galvanisation Ex: revêtement par nickel (nickelage), chrome (chromage), cuivre Appl: domaines

CHAPITRE I : APERÇU GÉNÉRAL SUR LA CORROSION

	* Protection cathodique le plus généralement	du métal à protéger par un métal plus noble Dépôt d'une couche d'étain à la surface du métal	métallisation au pistolet (dépôt plasma), placage, soudage Électrolyse, dépôt chimique, immersion dans un bain d'étain fondu, surfusion...	électriques et électroniques, conservation (conserves, canettes, aérosols)
Revêtement organique	Mise en peinture, vernis, matières plastiques	Revêtement en polymères organiques imperméable, isolante	*Couche d'accroche + couche de peinture primaire (électrophorèse) + couche polymérique +1/2 couches de finition (pistolet)+recuit au four	Appl: La plupart des objets en acier (carrosseries de voiture)
Revêtement inorganique	Émaillage	Application d'un revêtement d'émail vitrifié sur la surface		Appl: Protection des structures marines en acier
Couche de conversion	Oxydation anodique Agents de conversion	Réaction de la surface métallique avec le milieu traitant	Électrolyse en bain acide Immersion en bains	Appl.: métaux passivables (Al,Ti,) Ex.:chromatation, phosphatation,...
Inhibiteur de corrosion	Inhibiteurs de corrosion (I.C.)	Inhibition de la corrosion en milieu neutre. Inhibition de la corrosion en milieu acide. Transport en phase vapeur	Ajout de l'I.C.au fluide de refroidissement Ajout de l'I.C .au bain de décapage	Ex: nitrites, benzotriazole Ex: thiourée et ses dérivés, hexaméthylènetétramine, quinoléine Appl.: dans les fluides de forage, industrie pétrolière Ex: nitrite de dicyclohexylamine

I.6. PROTECTIONS PAR DES INHIBITEURS DE CORROSION

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs.

I.6.1. GENERALITES SUR L'UTILISATION DES INHIBITEURS DE CORROSION

a - Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection:

- Soit comme protection permanente; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métallique (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion; une surveillance de l'installation s'impose .
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

b - Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.6.2. CLASSES DES INHIBITEURS

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons:

Selon leur composition chimique :

- Inhibiteurs organique ou inorganiques (minéraux).

Selon leur mode d'action:

- Inhibiteurs d'adsorption ou passivant (ils forment des films de passivation).

Selon la nature électrochimique du processus:

- Inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes [5,6].

I.6.2.1. Selon leur composition chimique

a- Les inhibiteurs organiques:

Ils représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur.

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicaux amines ($-NH_2$), mercaptan ($-SH$), hydroxyle ($-OH$), carboxyle ($-COOH$). Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux.

Mode d'action : Ces inhibiteurs sont à la fois cathodiques et anodiques c'est-à-dire qu'ils peuvent agir sur les deux demi-réactions de la corrosion, d'où l'appellation d'inhibiteurs mixtes. Leur action est souvent le résultat d'une adsorption à la surface du métal et de la formation d'un film.

b- Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Ils sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [7].

I.6.2.2. Selon leur mode d'action

a- Les inhibiteurs passivant

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe catégories d'inhibiteurs passivant

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

Les ions oxydants comme CrO_2^{-4} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène. Les ions non oxydants comme (MoO_4^{2-} , WO_2^{-4} , PO_3^{-7} , $\text{B}_4\text{O}_2^{-7}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [7].

b- Les inhibiteurs d'adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction .

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique sont de deux types : la physisorption et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées; trois types de forces sont à distinguer: Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes, Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique, Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement s'agit des interactions entre les espèces polaires et les molécules d'eau. Lorsque la surface du métal est chargée positivement comme c'est le cas du fer, l'adsorption des inhibiteurs chargés négativement (anionique) est facilitée.

Des molécules chargées positivement agissant en combinaison avec un intermédiaire de charge négative peuvent également inhiber la corrosion d'un métal chargé positivement . Les inhibiteurs qui s'adsorbent physiquement mais ils se détachent également facilement de la surface.

La chimisorption au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité).

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible

L'adsorption chimique implique un partage ou un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal. Elle entraîne un effet de blocage par chimisorption.

Les inhibiteurs les plus efficaces sont ceux qui s'adsorbent chimiquement même si la chimisorption se fait plus lentement que l'adsorption physique. Ce type d'adsorption dépend aussi de la structure de l'inhibiteur, des charges électriques présentes à la surface du métal ainsi que de la nature de l'électrolyte.

Il faut ajouter à ces deux types d'adsorption la possibilité de liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface. Quel que soit le type d'adsorption, la structure moléculaire est un paramètre important : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. [7]

I.6.2.3. Selon la nature électrochimique du processus

On distingue trois types d'inhibiteurs (Figure.I.1) :

a- Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

b- Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [8].

C- Les inhibiteurs mixtes

CHAPITRE I : APERÇU GÉNÉRAL SUR LA CORROSION

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [9].

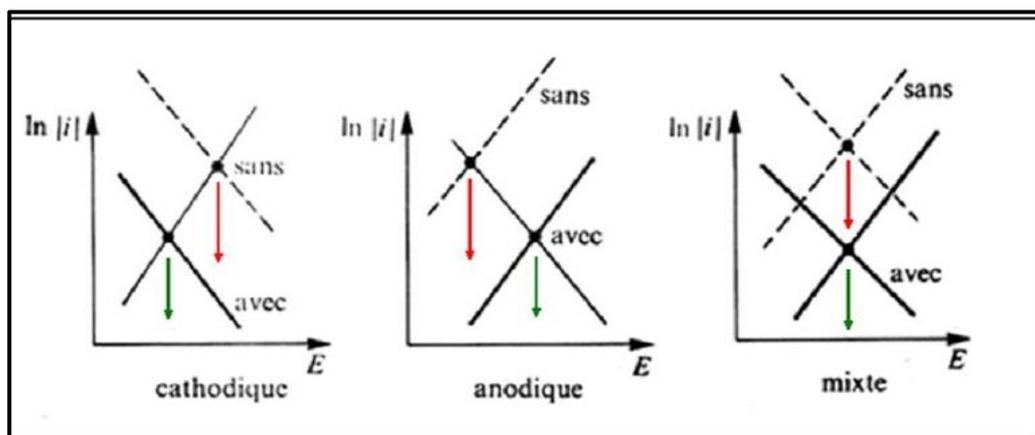


Fig.I.1 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

I.6.3. Les inhibiteurs spécifiques

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [10].

Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tab . I.2. Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux

Molécule inhibitrice	Matériaux	Référence
Amine grasse, polyamines	Acier(XC35)	17
Phosphonates et acides phosphoniques	Acier(XC35)	18

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

alkylamie	Fer (99.99 %)	11
Acides phosphoniques / amines grasses ou acide polyacryiques / amines grasses	Acier(4340)	12
Alkyimidazole amines grasses / sels d'acide	Acier(XC38)	13
Phosphonocarboxylique	Acier(XC35)	14
Carboxylates	Acier	15
Benzoates	Fer	16
Phosphonates	Acier	17
Benzimidazoe	Acier(XC38)	18
Acides phosphoniques	Acier(XC28)	19
Le métavanadate de sodium	Aluminium	20
Phosphate, silicate et borate	Aluminium	21
benzoate	Aluminium	22

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées pour la suite indépendamment les unes des autre ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques.

I.7. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude de la corrosion et l'inhibition selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption par le suivi dans le temps du

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre métal et son environnement, soit par l'aspect plus quantitatif (courbes de polarisations à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique...), permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

I.7.1. COURBE DE POLARISATION

En plongeant un métal dans un milieu électrolytique quelconque, il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelée : Potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les courbes $i = f(E)$ (méthode potentiodynamique : Figure I.2) sont déterminées donc en appliquant un balayage de potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à une référence et à mesurer l'intensité du courant (la densité du courant) correspondante qui circule entre l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire pour chaque valeur de potentiel. La densité du courant de corrosion i_{corr} peut être alors déterminée graphiquement à l'aide des droites de Tafel (Figure I. 3).

La méthode nécessite l'utilisation d'un montage à trois électrodes :

- Une électrode de travail,
- une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé dans cette étude),
- une électrode auxiliaire.

Les courbes de polarisation (courant-tension) stationnaires permettent aussi d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité du courant de corrosion sur un large domaine de potentiel. [23]

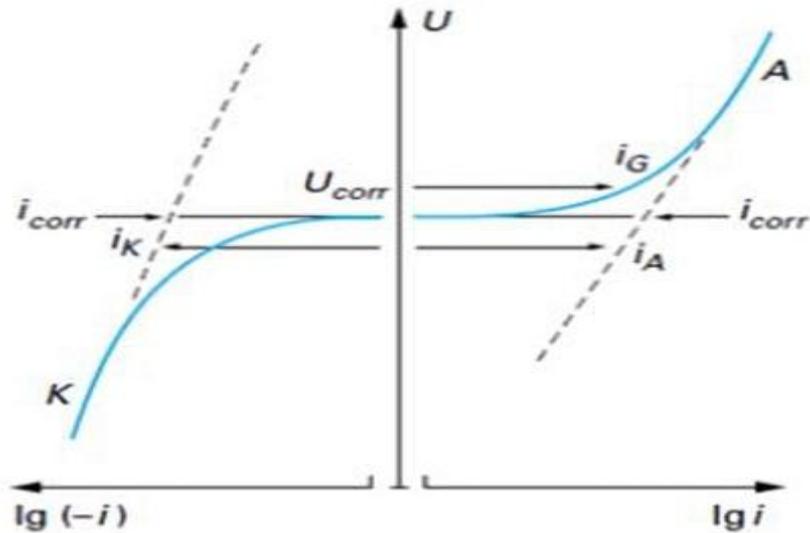


Fig. I.2 : Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel.

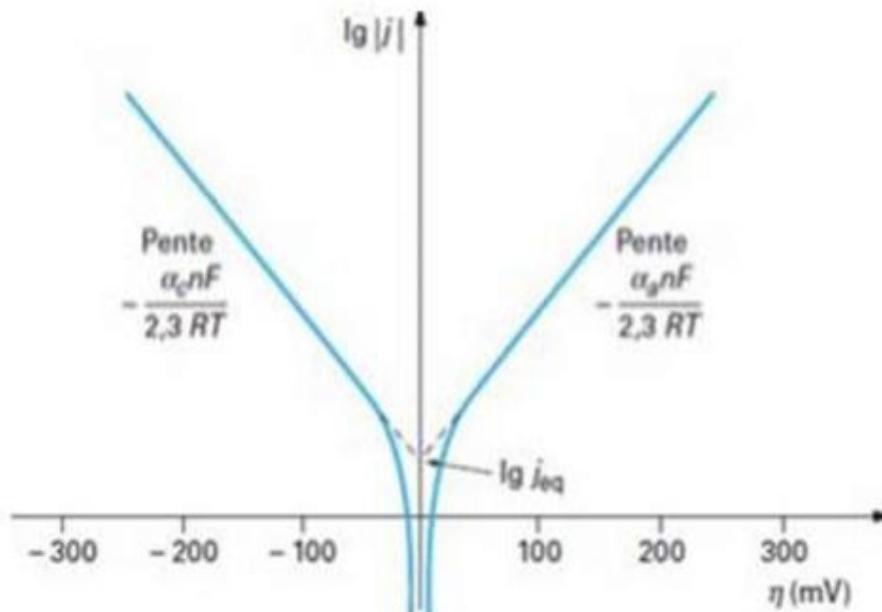


Fig. I.3: Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques)

I.7.2. LA SPECTROSCOPIE DE L'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

I.7.2.1. Principe de la SIE

Elle 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.

L'exploitation du diagramme (Figure I.4) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- ❖ La résistance de la solution (R_s).
- ❖ La résistance de transfert de charges (R_{tc}).
- ❖ La capacité de double couche (C_{dc}).

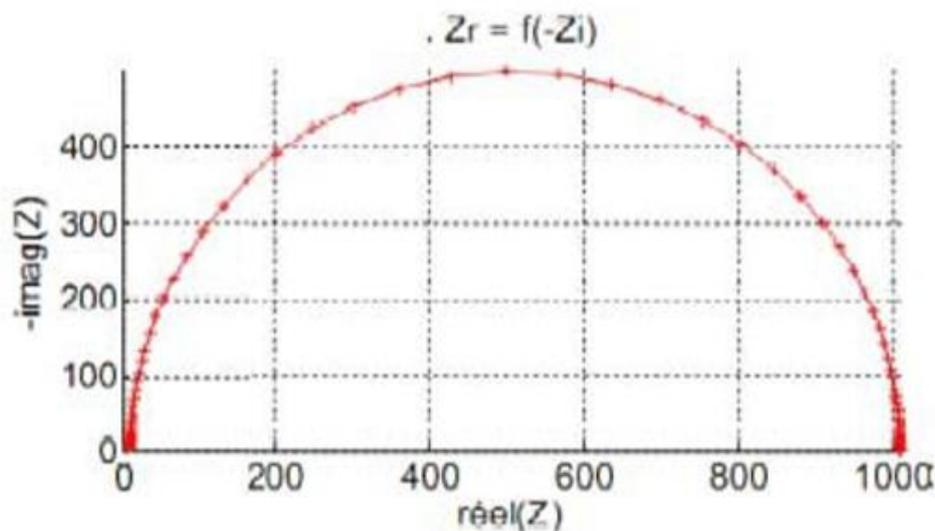


Fig. I.4: Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes en mode de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simple (Résistance, capacité, inductance, ...).

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [24].

I.7.2.2. Avantages et Inconvénients de la SIE

□ *Avantages*

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance. Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [25]

□ *Inconvénients*

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [25]

CONCLUSION

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la

CHAPITRE I : APERCU GENERALE SUR LA CORROSION

corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal- milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité

Différentes techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes électrolyte dans le cadre de l'inhibition de la corrosion humide. Ces techniques permettent d'appréhender l'étude selon un point de vue phénoménologique, l'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de corrosion et à des valeurs de paramètres physique décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

CHAPITRE II :
**Dispositif expérimental et conditions
expérimentales**

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter ; l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation de l'inhibiteur testé au cours de ce travail, Ainsi que pendant l'application des méthodes électrochimiques qui permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

II .1. PREPARATION DES ELECTRODES D'ESSAI

II.1.1. DECOUPAGE, POLISSAGE ET LAVAGE DES ELECTRODES

Les électrodes utilisées pour tous ces tests étaient des pièces découpées en aluminium pur, et ils ont été polis au moyen de différents papiers abrasifs jusqu'à celle du grade 2000, puis ils ont été dégraissés dans l'acétone et rincé à l'eau distillée et enfin l'échantillon est séché sous un flux d'air avant utilisation [1].



Fig. .II.1 - Électrode de travail utilisé dans les essais électrochimiques

Les électrodes sont ensuite placées dans un système d'embout d'électrode en Téflon.

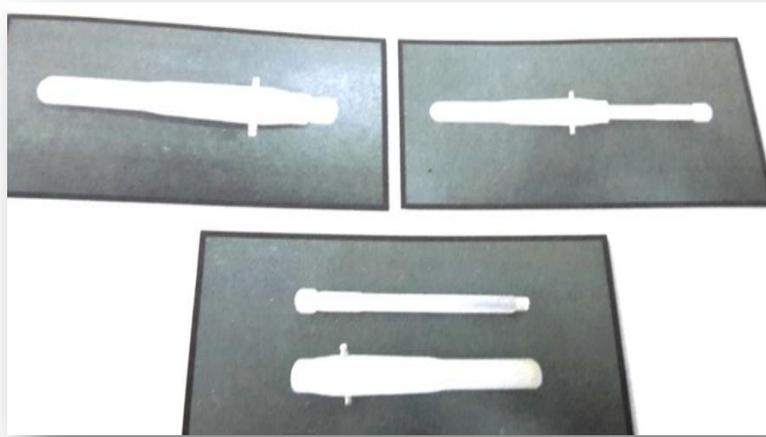


Fig. II.2 - Système d'embout d'électrode

II.1.2. PROPRIETES D'ALUMINIUM

L'Aluminium utilisé comme électrode de travail est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. Il est extrait de la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine (Al_2O_3). Il peut également être extrait d'autres minéraux : néphéline, leucite, sillimanite, andalousite et muscovite. Ses principales propriétés sont présentées dans le Tableau .II. 1 [2].

Tab.II.1 - Principales Propriétés physiques de l'aluminium

Masse volumique	2698 kg/m ³
Point de fusion	660 °C
Coefficient de dilatation	$2.5 \cdot 10^{-5} / ^\circ C$
Conductivité thermique	237 W/m.K

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. On peut rendre cette couche d'oxyde protectrice plus épaisse par anodisation. L'aluminium et ses alliages peuvent alors être utilisés sans protection supplémentaire comme revêtements extérieurs dans le bâtiment. Par, dans contre les

CHAPITRE II :DISPOSITIFS EXPERIMENTALES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

milieux corrosifs, les alliages d'aluminium sont sujets à la corrosion par piqûre, la corrosion sous contrainte, la fatigue corrosion, voire la corrosion généralisée. Le degré de l'attaque dépend de l'alliage utilisé et de son état [3].

II.2. INHIBITEUR TESTE

Le but de notre travail est l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion MEDACHAUD fabriqué par une entreprise algérienne « COCHIMA ». Il est destiné à la protection contre le tartre de corrosion dans les circuits de chauffage et les chaudières à vapeur.(Sa fiche technique est présentée dans l'annexe).

II.3.MONTAGE ELECTROCHIMIQUE ET CONDITIONS OPERATOIRES

II.3.1. POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT SP300

Le dispositif expérimental utilisé pour tracer les courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat SP300 associé au logiciel « EC-lab » qui assure le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données (Fig. II.3).



Fig.II.3 - Potentiostat / Galvanostat SP300

II.3.2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique à double parois en verre à trois trous des électrodes.



Fig.II.4 - Cellule électrochimique à trois électrodes

a). Une électrode de référence

Est une électrode en calomel saturée par KCL (ECS). Cette électrode possède un potentiel spécifique, connu et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.



Fig.II.5 - Electrode de référence ECS

CHAPITRE II :DISPOSITIFS EXPERIMENTALES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

b). Une électrode auxiliaire

Appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique. C'est une électrode en platine, dont le rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule de mesure.

c). Une électrode de travail

C'est l'électrode sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. Elle est conçue à partir d'une tige d'Aluminium.

L'ensemble **EC Lab SP 300** (potentiostat/galvanostat) relié avec les trois électrodes est utilisé pour exécuter les mesures électrochimiques. Le système est piloté par un microordinateur équipé par le logiciel EC Lab (fig.II. 6).

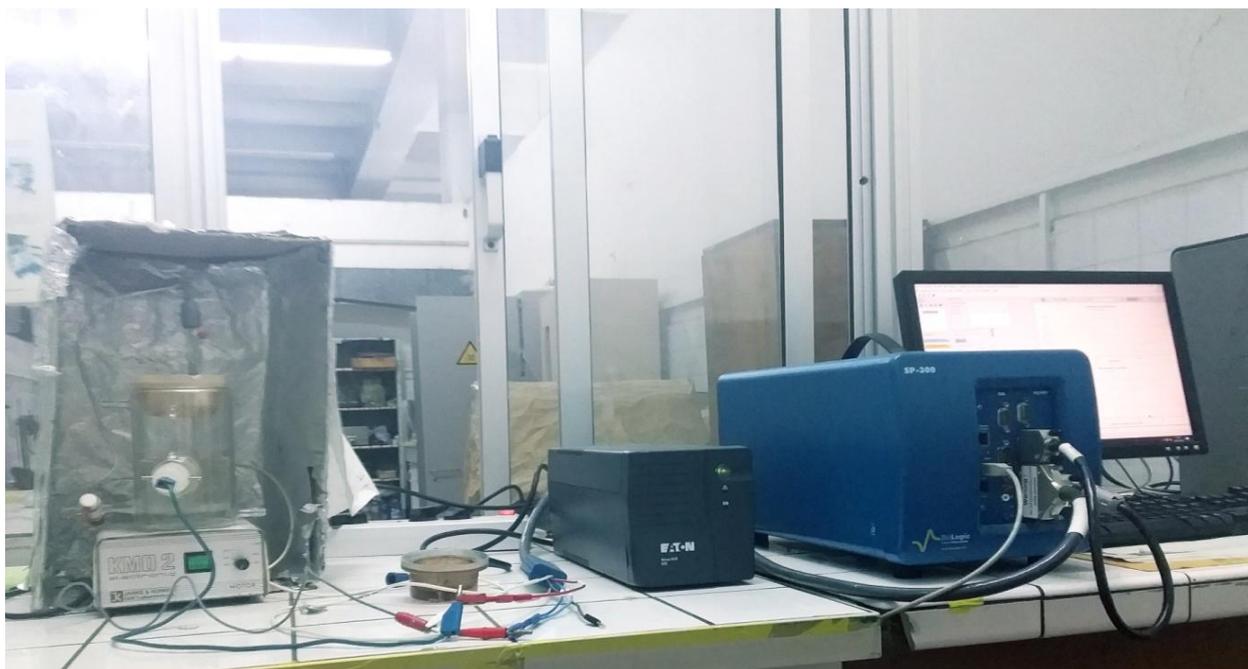


Fig . II.6 - dispositif expérimental pour les mesures électrochimique

II.3. 3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Un état d'équilibre stable est atteint avant de commencer chaque manipulation en immergeant l'électrode de travail dans les solutions électrolytiques étudiées pendant 45 min à une température constante de $25\pm 1^{\circ}\text{C}$, sous le potentiel en circuit ouvert.

CHAPITRE II :DISPOSITIFS EXPERIMENTALES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été enregistrées par le balayage automatique du potentiel de $E_{abd} -250$ à $E_{abd} +250$ (mV/ECS) à une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées autour du potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz, avec un signal de 10 mV d'amplitude sinusoïdale.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs expérimentaux et les conditions utilisées pour chaque technique électrochimique qui ont été utilisés durant ce travail, Dans le chapitre suivant, ces différents dispositifs seront utilisés pour l'optimisation et la validation des différents essais électrochimique appliqués.

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons évalué l'activité inhibitrice de l'inhibiteur **MEDACHAUD** contre la corrosion de l'Aluminium en milieu naturel (eau de robinet) en utilisant les techniques électrochimiques suivantes :

- Stationnaire : les courbes de polarisation potentiodynamiques.
- Transitoire : les impédances électrochimiques.

Pour cela, on présente les résultats expérimentaux obtenue au cours de ce travail. Qui sont scindés en deux parties :

La première partie sert à présenter les résultats obtenus par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel avant et après l'ajout de chaque concentration de l'inhibiteur «MEDACHAUD».

La deuxième partie est consacrée à l'étude du comportement du même métal dans l'eau de robinet en utilisant la méthode des impédances électrochimiques. Les tests ont été conduits dans les mêmes conditions opératoires.

III.1. COURBE DE POLARISATION

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de l'Aluminium immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion par piqûres. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif [1] .

Au cours de ce travail, nous avons tracé les courbes de polarisation dans les conditions suivantes par rapport au potentiel libre (abondant) **Tableau III .1.**

Tab.III.1. Conditions utilisées pour les essais des courbes de polarisation.

Potentiel initial	$E_{\text{abond}} - 250 \text{ mV}$
Potentiel final	$E_{\text{abond}} + 250 \text{ mV}$
Vitesse de balayage du potentiel	1 mV /s
Volume de l'eau dans la cellule	250 mL

III.1.1.VITESSE DE POLARISATION

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion), La vitesse de corrosion est calculée selon la formule (1) :

$$V_{\text{CORR}} = I_{\text{CORR}} / nFA \dots\dots\dots(\text{Eq III.1})$$

Où :

I_{CORR} : la densité de courant de corrosion (A/cm^2).

F = constante de Faraday (96500 C).

n= nombre de charge mis en jeu

La densité du courant de corrosion I_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) selon la formule Stren–Geary [2].

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

$$I_{\text{corr}} = \frac{|\beta_a||\beta_c|}{(2.303 \times R_p(|\beta_a| + |\beta_c|))} \dots \dots \dots \text{(Eq III.2)}$$

Tels que :

β_c et β_a sont les pentes de Tafel cathodiques et anodiques respectivement.

R_p : Résistance de polarisation.

III.1.2. RELATIONS UTILISEES POUR CALCULER DE L'EFFICACITE INHIBITRICE

✚ Pour déterminer l'efficacité inhibitrice E (%) à partir des données des courbes de polarisation, on utilise l'équation suivante :

$$E \% = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq (III.3)}$$

Où : i_{corr} et i'_{corr} sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence des inhibiteurs étudiés, On peut aussi utiliser l'expression suivante :

$$E \% = \frac{V_{\text{corr}} - V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq (III.4)}$$

Dans laquelle V_{corr} et V'_{corr} représentent les vitesses moyennes de corrosion de métal utilisé respectivement en l'absence et en présence du composé de conditionnement.

✚ Pour calculer l'efficacité inhibitrice ($E\%$) à partir des mesures de la spectroscopie d'impédances électrochimiques, on utilise la relation suivante :

$$E \% = \frac{R_t - R_t'}{R_t} \times 100 \dots \dots \dots \text{Eq (III.5)}$$

Où : R_t et R_t' sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence absence et en de l'inhibiteur étudié [3].

III.1.3.EFFET DU MEDACHAUD SUR LA CORROSION DE L'ALUMINIUM

Afin d'avoir une indication de l'effet du MEDACHAUD sur le comportement de L'Aluminium vis-à-vis de la corrosion, il est intéressant de tracer sa courbe de polarisation.

La Figure ci-dessous présente les courbes de polarisation obtenues dans l'eau de robinet sans et avec l'inhibiteur.

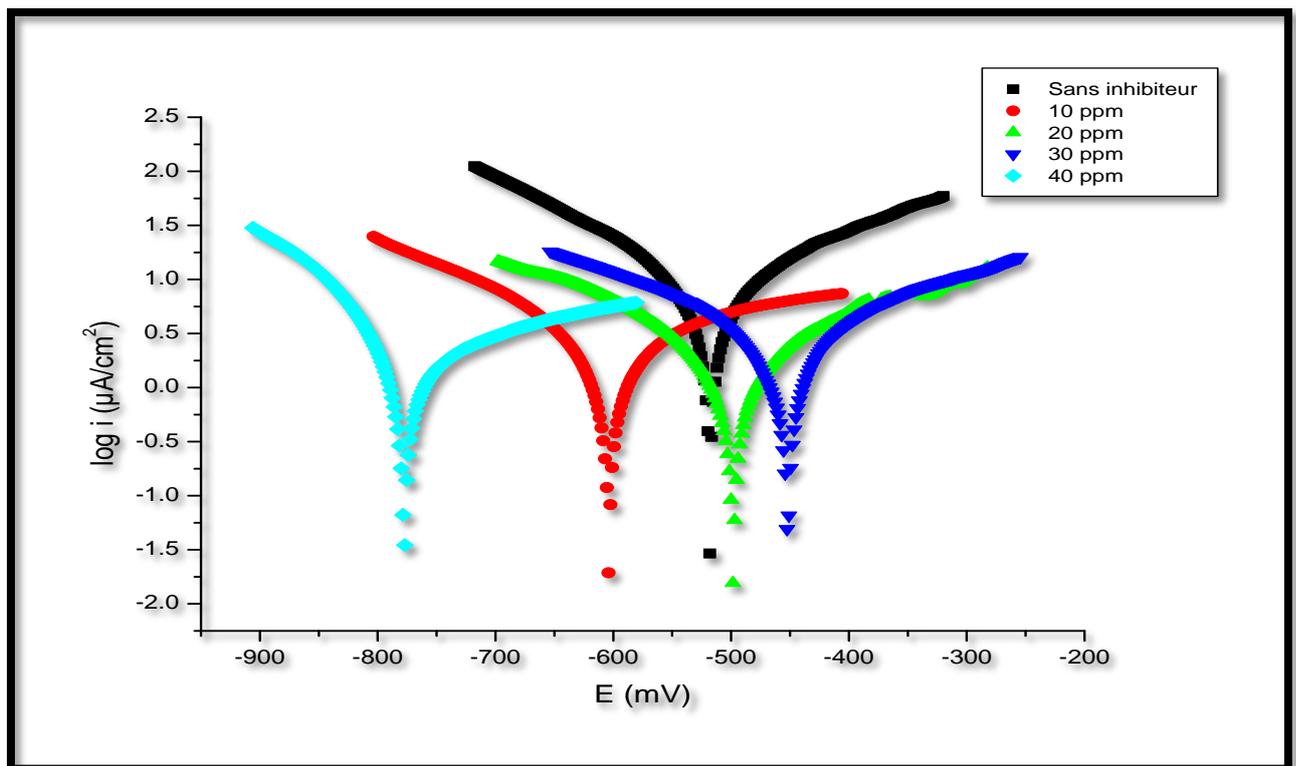


Fig .III.1- Courbes de polarisation de l'Aluminium à différentes concentration de MEDACHAUD

D'après ci-dessus, nous constatons que les densités de courant de corrosion (anodique et cathodique) diminuent d'une façon importante en présence de l'inhibiteur MEDACHAUD dans l'eau de robinet.

Nous remarquons aussi que les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) sont déplacés vers des valeurs plus négatives pour les deux concentrations de 10 et 40ppm, et vers des valeurs plus positives c-à-d vers des valeurs plus nobles à 20 et 30ppm de MEDACHAUD.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

L'évolution du potentiel dans ce cas, traduit l'efficacité de l'inhibiteur à préserver notre matériau contre la corrosion, cela est dû aux interactions entre les ions contenus dans l'eau de robinet avec l'inhibiteur.

D'après ces constatations, il est clair que le Madachaud montre un comportement d'un inhibiteur anodique et cathodique au même temps, ce qui nous permet de conclure que le l'inhibiteur agit comme inhibiteur mixte.

III .1.4. PARAMETRE ELECTROCHIMIQUE DE COURBE DE POLARISATION

Le Tableau Suivant regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la vitesse de corrosion (V_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'Aluminium (E%).

Tab .III.2 – Paramètres électrochimiques tirés des courbes de polarisation de l' Aluminium à différentes concentration de MEDACHAUD

Concentrations (ppm)	$V_{\text{corrosion}}$ ($\mu\text{m}/\text{an}$)	$I_{\text{corrosion}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (Kohm.cm ²)	E (%)
0	114,4	9,7886	4,00	/
10	35,76	3,2865	9,34	68,74
20	28,23	2,5948	11,42	75,32
30	38,31	3,5208	9,12	66,51
40	50,64	4,6537	7,62	55,73

D'après le Tableau précédant, on remarque que sans injection d'inhibiteur MEDACHAUD, la vitesse de corrosion est la plus élevée, de l'ordre de 114 $\mu\text{m}/\text{an}$ avec une résistance de polarisation la plus faible.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

Après l'addition de l'inhibiteur, on constate que la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue, la résistance de polarisation de l'Aluminium pour une concentration de 20 ppm de MEDACHAUD atteint **11.42 kohm.cm²** avec une densité de courant plus faible de l'ordre de **2.5948 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$** , ce qui représente le pouvoir protecteur de 'MEDACHAUD' à empêcher le phénomène de la corrosion dans l'eau de robinet.

A cette concentration d'inhibiteur, Le pouvoir protecteur est maximal ou l'efficacité atteint **75.32%**.

En augmentant la concentration de 20ppm à 30 et 40ppm, on observe l'abaissement de la résistance de polarisation et l'augmentation de la vitesse de corrosion ainsi que les densités de courant. Dans ce cas on peut dire que plus la concentration augmente, l'Aluminium devient moins résistant à la corrosion.

III.1.5. Effet de temps d'immersion

Le traçage des courbes de polarisation (Figure III.2) à différents temps d'immersion dans l'eau de robinet et à la concentration de 20ppm de l'inhibiteur permet de tirer les valeurs de la vitesse de corrosion et par conséquent de calculer l'efficacité inhibitrice qui sont récapitulés dans le Tableau III.3.

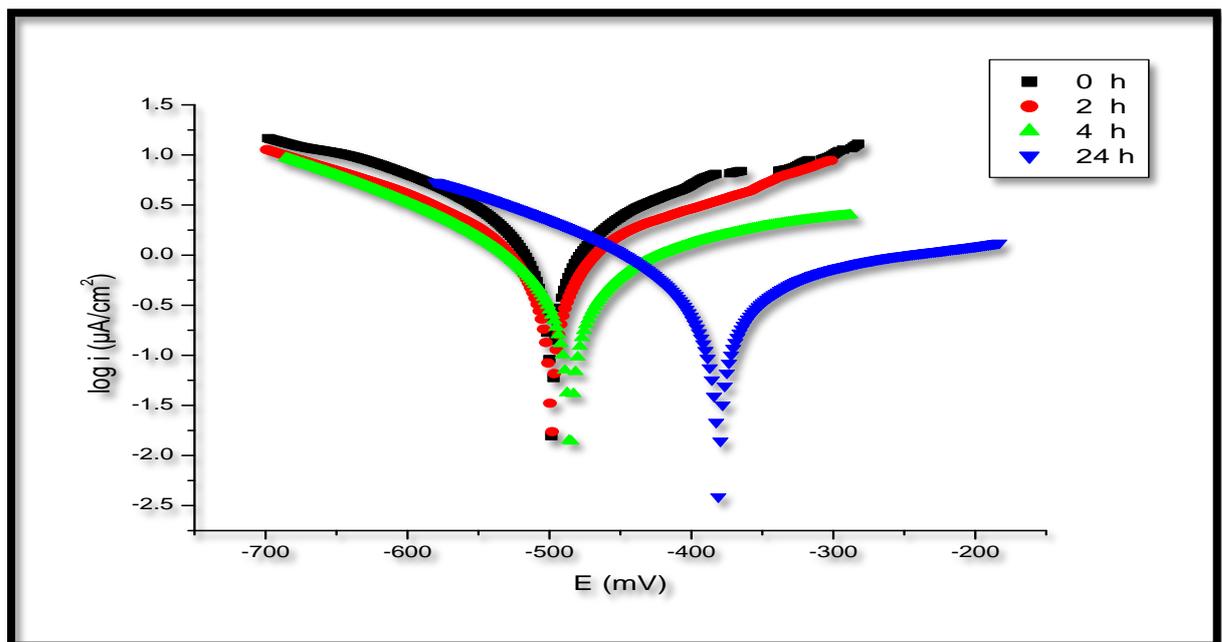


Fig. III.2- Courbes de polarisation de l'Aluminium à 20 ppm de MEDACHAUD après différents temps d'immersion

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

D'après la Figure III.2, on voit que le déplacement des potentiels de corrosion se fait vers les valeurs plus électropositives, De ce fait, plus le temps d'immersion est long, plus l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur anodique. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Cela s'explique par la possibilité de former une couche protectrice sur la surface du substrat due à l'adsorption des molécules de notre produit.

Tab .III.3 – Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices à différents temps d'immersion.

Temps d'immersion(h)	V _{corrosion} (µm/an)		E (%)
	0 ppm	20 ppm	
0	114,4	28,23	75,32
2	101,7	19,19	81,13
4	93,63	11,98	87,20
24	85,43	6,71	92,15

L'analyse du Tableau III.3 montre que sans injection d'inhibiteur, la vitesse de corrosion est la plus élevée.

Au contraire, lorsque l'inhibiteur est ajouté à 20 ppm après le temps d'immersion, en particulier toutes les deux heures, la vitesse de corrosion diminue avec le temps jusqu'à 24 heures, de sorte que son efficacité atteint 92.15% pour une

vitesse de $6.71 \mu\text{m} / \text{an}$. Ceci peut être expliqué par une modification du film protecteur qui deviendrait de plus en plus compact et protecteur.

III.2. DIAGRAMMES DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE

L'étude classique des courbes intensité-potentiel ne donne pas suffisamment de renseignement pour fournir un modèle de l'interface mais ces renseignements peuvent être complets au moyen des méthodes électrochimiques non stationnaires tel que la méthode d'impédance qui permettra une bonne compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placé en parallèle en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents [4].

- ✓ Les courbes d'impédance sont représentées par le diagramme de Nyquist d'où l'intersection des demi-cercles avec l'axe des réels (Z') représentent la résistance de la solution (haute fréquence) et la résistance de polarisation (basse fréquence).

- Dans le plan de Nyquist $Z_{Re} = f(Z_{Im})$, chaque élément de circuit simple (résistance-condensateur ou résistance-self inductance en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire.

Z_{Re} et Z_{im} sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z mesurés expérimentalement.

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \dots \dots \dots (\text{Eq.III.6})$$

III.2.1. CONDITION DES IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUES

- ✓ Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence **100 KHz-10 mHz**, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude **10 mV** associé à un logiciel Zview.
- ✓ Les concentrations des inhibiteurs utilisées dans cette technique sont les mêmes que celles utilisées dans la technique des courbes de polarisation.

III.2.2. CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT A UNE CELLULE ELECTROCHIMIQUE

L'impédance électrochimique peut être modélisée par l'impédance d'un circuit électrique équivalent composé de divers éléments électriques, qui interprètent les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

Le circuit électrique équivalent le plus simple figure III.3. (a) est celui qui modélise une électrode qui est le siège d'une réaction faradique sans contrôle diffusionnel), ce circuit est connu sous le nom de Randles.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

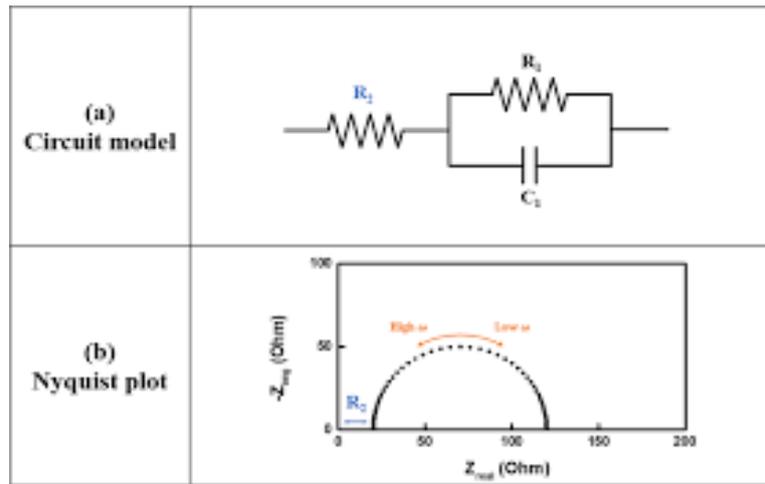
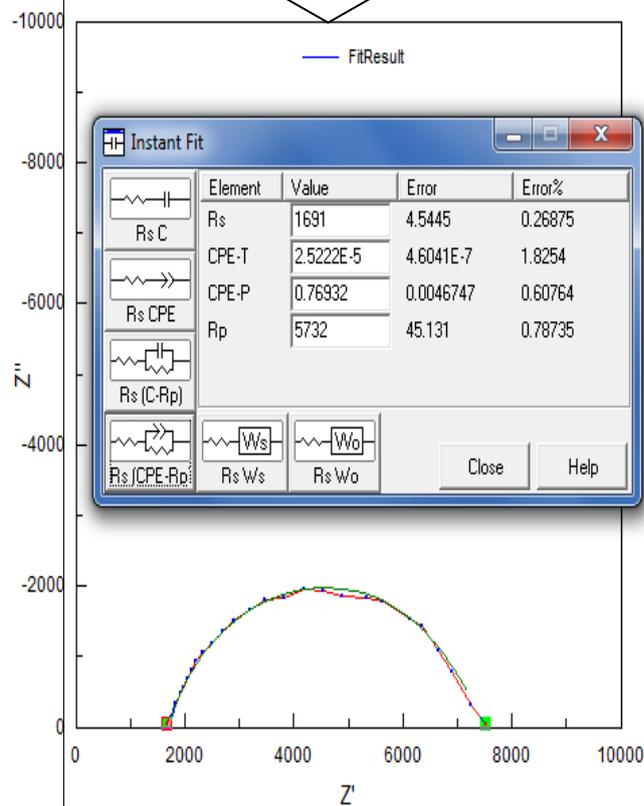


Fig .III.3. (a) circuit équivalent de rendles simple ,(b) diagramme de Nyquist

III.2.3. MODELISATION DES DIAGRAMME D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE AVEC LE LOGICIEL ZVIEW.

Sélectionner le meilleur circuit équivalent



Tracer le circuit équivalent pour obtenir les meilleures valeurs

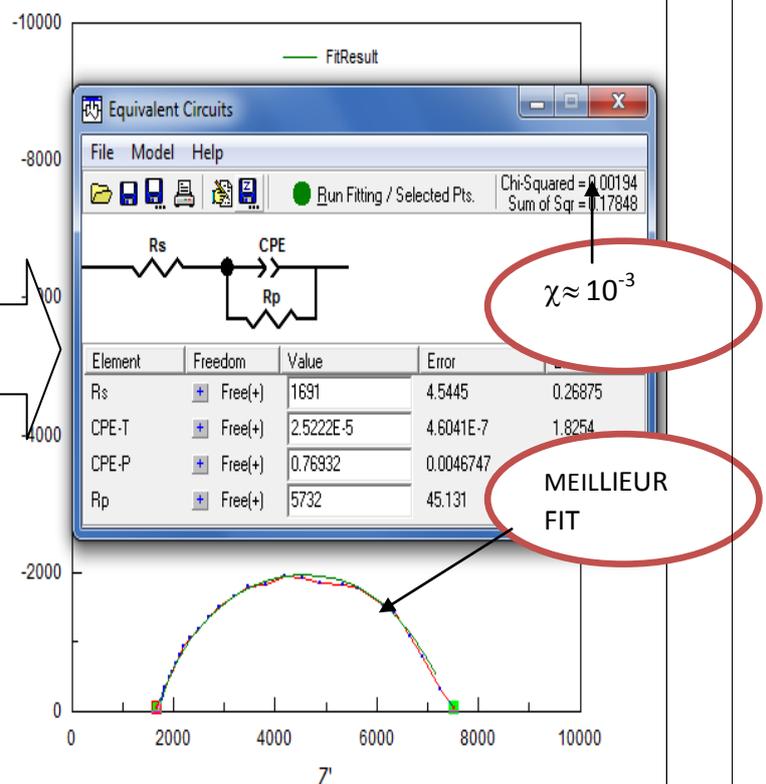


Fig .III.4. Modélisation des diagrammes d'impédance électrochimique avec le logiciel Zview

Les diagrammes de l'impédance obtenus ont été analysés en employant plusieurs modèles des circuits électriques équivalents. La majorité des fittes obtenus ont été peu satisfaisants (le coefficient de corrélation x^2 été insuffisant).

III.2.4. ANALOGUE ELECTRIQUE DE LA DOUBLE COUCHE

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée *capacité de double couche*) en parallèle avec une résistance R_t (appelée *résistance de transfert de charge*) selon le schéma simple ci-dessous.

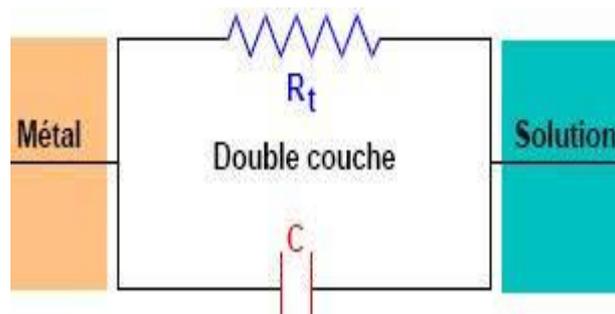


Fig. III .5 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal - solution

Le schéma de la Figure III - 5 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé *courant de transfert de charge* ou *courant faradique*, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface. Correspond.

III.2.5. MODELISATION DE LA DOUBLE COUCHE

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Nous examinerons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman, et de Stern.

a) Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité C peut être calculée selon la relation :

$$C = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{LH} \dots \dots \dots (EqIII.7)$$

Où ϵ_{H_2O} représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 la constante de permittivité du vide ($F.m^{-1}$), q : la densité de charges dans la double couche ($C.m^{-2}$), $\Delta\Phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$) et LH son épaisseur (m), suivant le schéma de la Figure III.7.

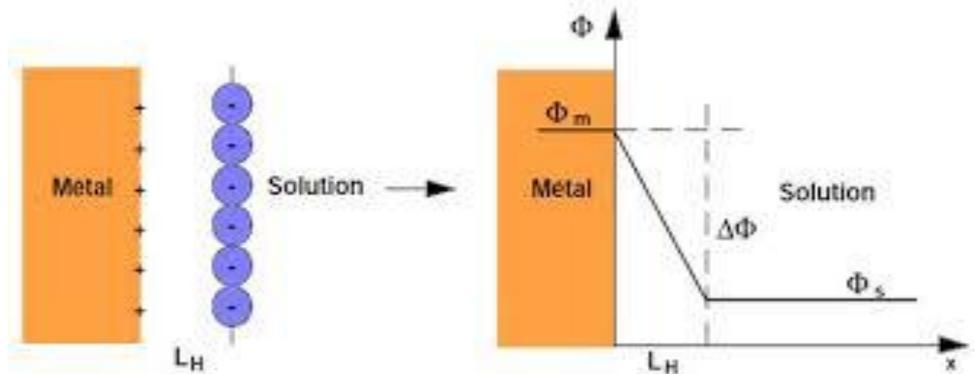


Fig. III .6 : Modèle de Helmholtz de la double couche

b) Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions.

En effet, contrairement à la Figure ci dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal

appelée *double couche diffuse* ou couche de Gouy-Chapman (Figure III – 7). La largeur de cette zone LGC peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz [5].

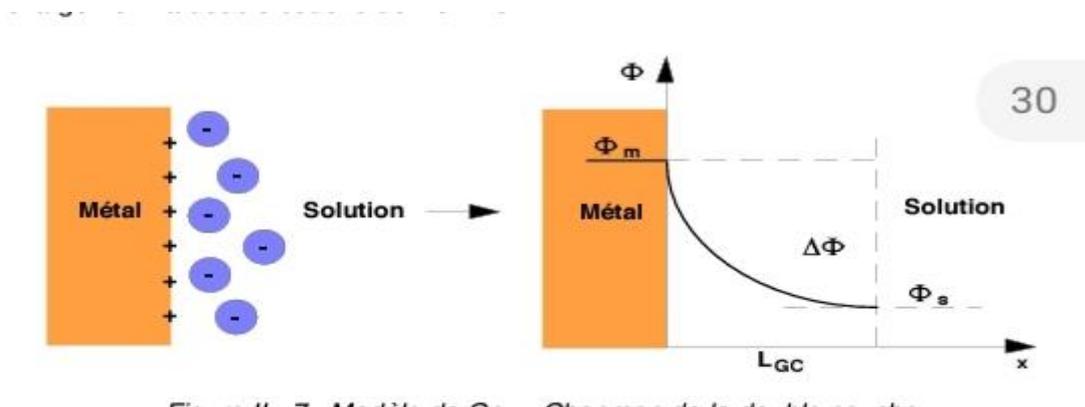


Fig. III .7 : Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

III.2.6. ETUDE DE L'EFFICACITE INHIBITRICE DE L'INHIBITEUR « MEDACHAUD »

En plus des courbes de polarisation dynamiques, on a étudié l'efficacité inhibitrice de MEDACHAUD, par la Méthode transitoire à savoir la spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

L'inhibiteur « MEDACHAUD.» est ajouté à l'eau de robinet de manière à travailler dans une gamme de concentration allant de 10 ppm à 40 ppm afin de tester son pouvoir inhibiteur.

La Figure suivante représente les diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist d'un échantillon d'Aluminium en absence et en présence de l'inhibiteur 'MEDACHAUD' à différentes concentrations.

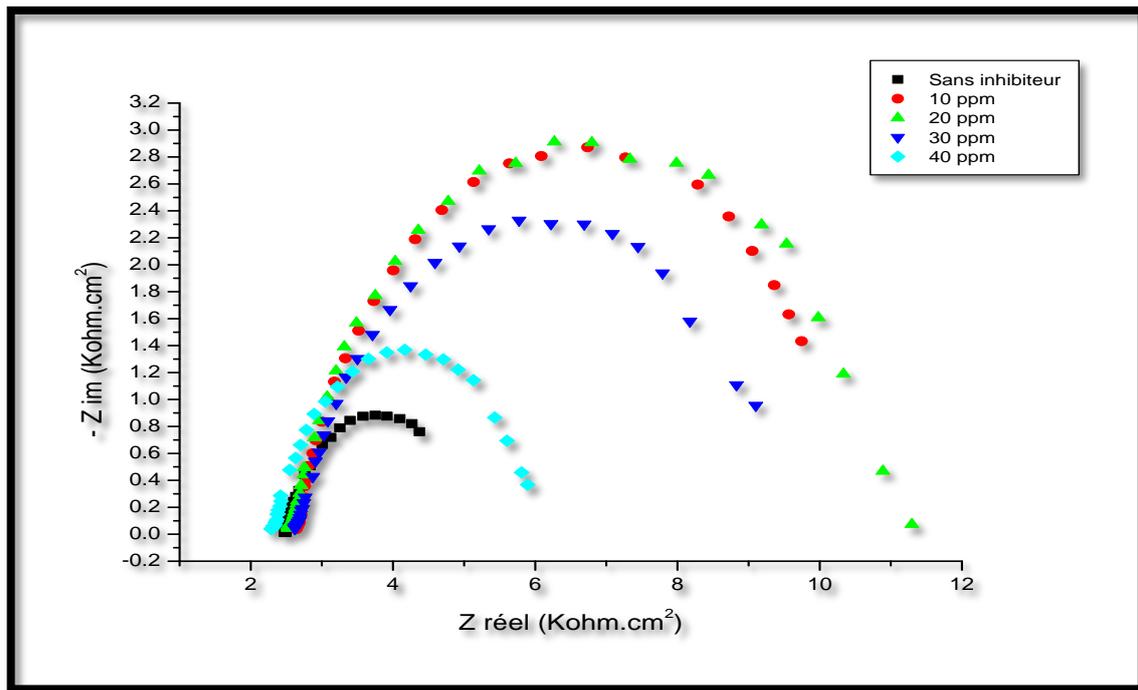


Fig. III.8. Diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist.de l'aluminium à différentes concentrations de MEDACHAUD

Le spectre d'impédance selon le diagramme de Nyquist obtenu sans inhibiteur, montre l'existence une boucle capacitive sous forme de demi-cercle sur l'axe des réels dans les hautes fréquences. Ce type de spectre indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. Toutefois, on remarque que l'ajout de MEDACHAUD permet d'accroître la taille de la boucle capacitive avec la concentration de l'inhibiteur jusqu' à une concentration de 20ppm, caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la formation d'un film protecteur à la surface du métal. Ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active du métal [6].

Au delà de 20 ppm, on constate que la taille des boucles capacitives diminue, ce qui traduit que le film protecteur devenant en effet moins efficace.

La modélisation des spectres d'impédance a été effectuée en utilisant le circuit équivalent représenté dans la Figure ci-dessus où R_s , CPE, α et R_p , représentent

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

respectivement : la résistance de l'électrolyte, l'élément à phase constante, le coefficient de rugosité et la résistance de la polarisation.

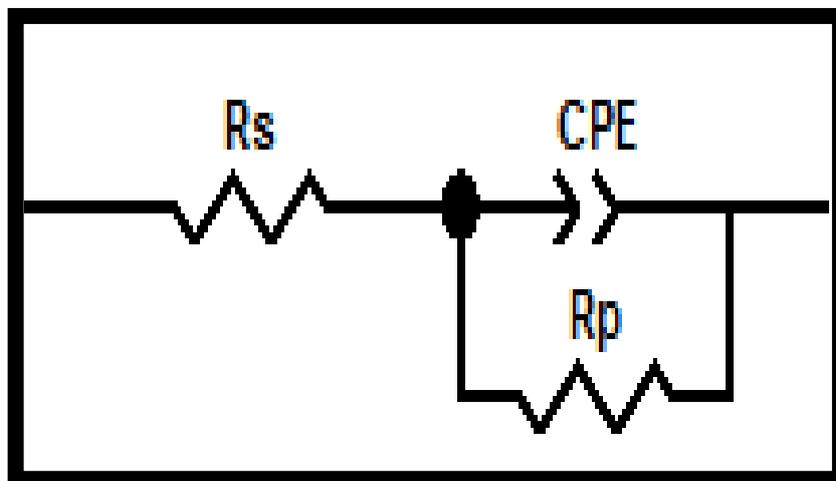


Fig.III.9. Circuit équivalent électrique simple de Randle convenable avec le diagramme de Nyquist

Le fitting de ces spectres nous donne les paramètres électriques de l'interface métal/solution et qui sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tab.III.4. Paramètres électrochimiques des d'impédance de l'aluminium différentes concentrations de MEDACHAUD

Concentrations (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE} \cdot 10^{-5}$ (mF/cm^2)	α (mF/cm^2)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	χ^2	E (%)
0	2546	3,5604	0,74754	3400	4.7237	/
10	2637	3,5469	0,77933	8274	0,00317	58.90
20	2498	2,455	0,74716	9260	0,00207	63.28
30	2481	3,0278	0,76217	7721	0,00572	55.96
40	2282	3,09	0,7629	4205	0,00193	23.67

On constate que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur a conduit à l'augmentation de la résistance de polarisation de la double couche jusqu'à la concentration 20ppm ou on note la résistance la plus élevée de l'ordre de **9260 $\Omega \cdot \text{cm}^2$** .

Par contre la capacité (CPE) diminue ou la plus faible valeur est enregistrée pour la concentration de 20ppm (**$2,455 \cdot 10^{-5} \text{ mF/cm}^2$**). Cette faible capacité est associée à la formation du film protecteur sur la surface de l'Aluminium. En effet, plus le film se forme, plus l'épaisseur du dépôt augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression présentée dans le modèle d'Helmoltz :

$$C_{dt} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} S \quad \text{Eq.III.7}$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

D'après le calcul de l'efficacité inhibitrice, il est clair que la concentration optimale de MEDACHAUD qui donne l'efficacité la plus grande est de 20 ppm.

Pour des concentrations au delà de 20 ppm, on remarque d'après le tableau III.4 que la valeur de R_p diminue et il ya croissance progressive de CPE, indiquant que le film passif est devenu poreux.

III.2. 7. EFFET DU TEMP D'IMMERSION SUR L'EFFICACITE DE L'INHIBITEUR

Cette expérimentation a pour objectif d'étudier l'effet du vieillissement de l'Aluminium en temps réel, jusqu'à 24 heures d'immersion dans l'eau de robinet, à la température ambiante.

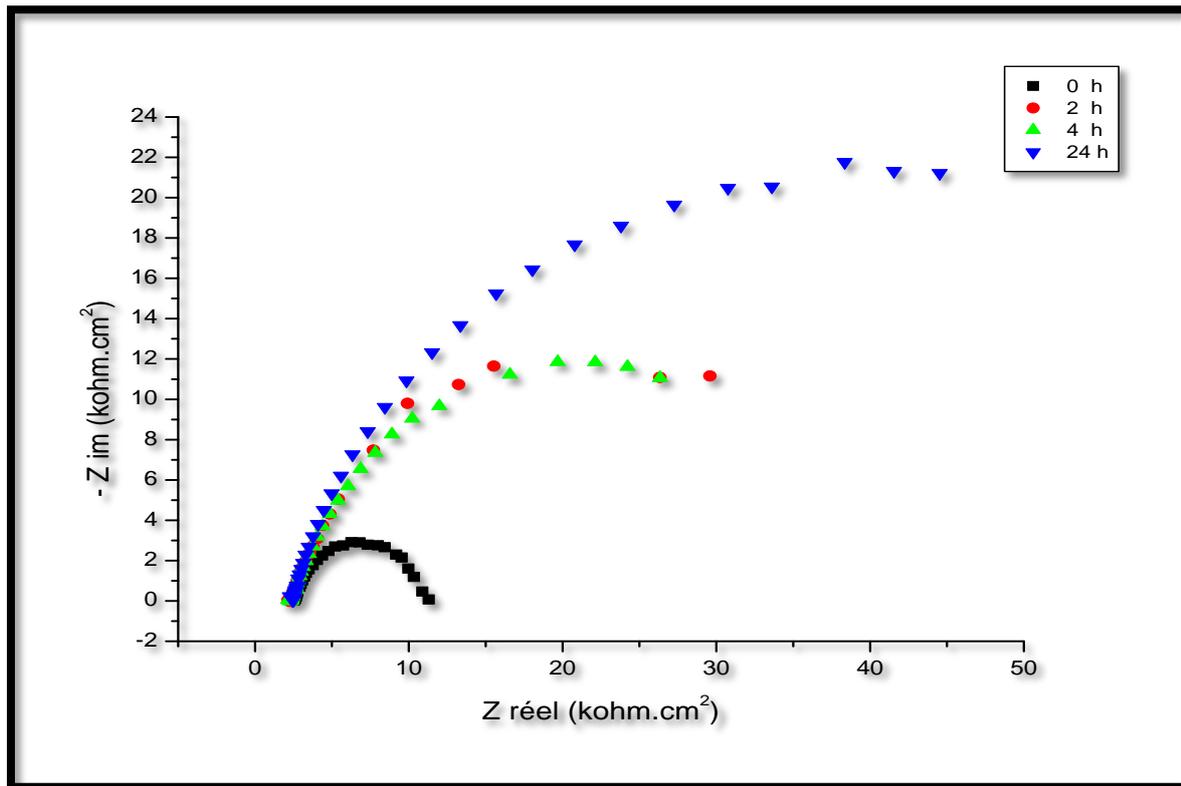


Fig.III.10. Diagrammes d'impédance obtenus à différents temps d'immersion dans l'eau de robinet et à une concentration de 20 ppm d'inhibiteur

D'après la Figure ci-dessus, on remarque que les diagrammes de Nyquist obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, de et de la formation des couches poreuses sur la surface de l'Aluminium.

En plus, on constate que le diamètre le plus large de la boucle capacitive est obtenu pour un temps d'immersion 24 heures, ce qui indique que la résistante de polarisation est la plus grande et donc une meilleure protection de l'Aluminium vis-à-vis de la corrosion.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSIONS

Tab III.5. Paramètres électrochimiques des d'impédance de l'aluminium à différents temps d'immersion.

Temps (h)	R_s ² ($\Omega.cm$)	$CPE*10^{-5}$ ² (mF/cm ²)	α (mF/cm ²)	R_p ² ($\Omega.cm$)	χ^2	E%
0	2498	2,455	0,74716	9260	0,00207	/
2	1534	2,1252	0,58995	24204	0,00324	61.74
4	1493	2,4451	0,5976	19012	0,00987	51.29
24	1624	1,7559	0,77099	62010	0,00121	85.06

Ainsi ce Tableau, recueillant les valeurs des différents paramètres électrochimiques, issus de la figure III.10, montre que lorsque le temps d'immersion augmente, la valeur de (R_p) augmente, et il ya une diminution de la valeur de CPE, signifiant qu'il y a lieu d'une formation de film passif sur la surface de l'Aluminium.

CONCLUSION

Le présent chapitre a été consacré à l'étude de l'effet d'inhibition de Medachaud vis- à -vis de la corrosion de l'Aluminium dans l'eau de robinet par la méthode de polarisation potentiodynamique ainsi que par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenue montre que le dépôt de molécules de MEDACHAUD sur la surface de l'Aluminium conduit la formation d'un film protecteur qui entraine l'augmentation de la résistance de polarisation ou bien de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été étudié l'efficacité d'inhibition de MEDACHAUD relative à la corrosion d'Aluminium et déterminer l'influence de la concentration et du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur et par la suite déterminer la nature de l'inhibiteur.

Grâce à la polarisation potentiodynamique et plus précisément la méthode d'extrapolation des droites de Tafel, les paramètres cinétiques ont été évalués. D'après les résultats l'efficacité de l'inhibiteur a été déterminée pour différentes concentrations et les résultats tirés à partir des paramètres de polarisation étaient en corrélation étroite avec celles de la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'effet du temps d'immersion a été évalué également.

Les résultats déterminés par les courbes de polarisation ont démontré que parmi les différentes concentrations testées, un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 20 ppm de MEDACHAUD ou on atteint 75.32%.

La vitesse de corrosion, étant en variation directe avec la densité de courant, elle diminue avec l'augmentation de la concentration.

L'étude de l'influence de temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition de MEDACHAUD marque des résultats intéressants de la concentration optimale de 20 ppm après les durées d'immersion [2 h, 4 h et 24 h] dans ce composé ou on a obtenu 92.15 % pour un temps de 24 h d'immersion, donc le temps d'immersion est directement proportionnel au pouvoir protecteur. Ce qui montre clairement une performance remarquable de MEDACHAUD comme un inhibiteur de corrosion. L'inhibiteur a été identifié comme de type mixte.

Les résultats obtenus montrent aussi que le dépôt des molécules de MEDACHAUD sur la surface de l'Aluminium conduit la formation d'un film protecteur qui entraîne l'augmentation de la résistance de polarisation ou bien de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche.

CONCLUSION GENERALE

D'autre part l'ajout de MEDACHAUD permet d'accroître la taille de la boucle capacitive avec la concentration de l'inhibiteur jusqu' à une concentration de 20ppm, caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la formation d'un film protecteur à la surface du métal. Ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active du métal.