

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'études

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

Option : Génie Chimique

Présenté par

Belloul Yamina & Djouder Cilia

Thème

Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l'inhibition de la corrosion du cuivre

Soutenu le 28/juin/2018

Devant le jury composé de :

M ^{me} ALIOUANE Nabila	Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} BRINIS Naima	Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} AOUDIA Kahina	Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur
M ^{lle} SAIT Naima	Doctorante à l'Université de Bejaia	Co-encadreur

Promotion 2017/2018

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tout notre ALLAH, le très miséricordieux, grâce à qui nous sommes arrivés à ce stade.

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaïa, sous la direction de **M^{me} AOUDIA Kahina**.*

*Tout d'abord, nous tenons à remercier très chaleureusement **M^{me} AOUDIA Kahina** Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité et son aide. Elle a dirigé activement ce travail et a su nous guider et nous communiquer une partie de son savoir, de sa passion et ses encouragements durant ce travail.*

*Nous voulons également remercier notre Co-Encadreur **M^{lle} Sait Naima** doctorante à l'Université A. Mira de Bejaia pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec ses encouragements et ses conseils.*

*Nos remerciements vont également à **M^{me} Aliouane Nabila** Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour l'honneur qu'elle nous fait en présider ce jury.*

*Nous sommes très honorées de la participation de **M^{me} BRINIS Naima** Maître de Conférences à l'Université de Bejaia à notre jury de soutenance, on la remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nous remercions également tous les techniciens et ingénieurs de laboratoire, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, Merci à tous nos collègues et les enseignants avec lesquels on a eu le plaisir de côtoyer durant notre formation à l'Université de Bejaia.

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce modeste Travail à :

A Mes Très chers parents, Aucune dédicace ne saurait exprimer leurs amour qui m'ont toujours encouragé et soutenue durant toute ma carrière d'étude et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.

A Mes Très chers frères : Kousseila, Billal , et mon ptit poussin Zizou

A Mes Très chères tantes Hmama et Safia que j'aime beaucoup et que je considère comme ma deuxième maman et Naima que j'aime comme ma sœur

A toute ma famille Djouder et Sadelli

A ma chère binome Yamina ainsi toute sa famille

A ma promotrice M^{me} Aoudia Kahina

A tous mes amis que j'admire d'ici ou d'ailleurs Dina, Lila, Jij, Diduche, Dida et sofiane, particulièrement Haoua, collègue le premier jour, amie le jour suivant, et ma soeur à présent pour notre complicité amicale si immédiatement naturelle mais tellement précieuse à mes yeux.

A tout mes amis de facebook

A tout mes cousins et cousines

A toute ma promotion Génies des Procèdes particulièrement Génie Chimique

Enfin

Pour toute personne qui m'aime et j'aime

Cilia

Grâce à dieu tout puissant, qui nous a donné le courage, la volonté, la force pour réaliser ce Mémoire, que nul ne peut faire sans son désir.

Je dédie ce modeste travail :

Profondément à la mémoire de ma mère (Que Dieu tout puissant l'accueille dans son vaste paradis)

A mon très cher Père, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A tout ma famille

Ma tante Berkahoum

Mes frères Hassan, Radoun, Abd El-Hak et leurs familles. A mes chers Omar et Ferhat

A mes sœurs, Ndjima, Baya, Naima, Dahbia, Karima, et leurs enfants a Dalila et ces petite jumeau « Asma et Israa », a ma chère seour qui je la considère comme amie « Kaho » a Chaima, et Hadjar

A ma chère Collègue de travail Djouder Cilia et sa famille

A tous mes amies et mes proches, Lilia, Nabila, Kaki et Walid, a mes copines de chambre Moniya et Dihiya, et à tout mes collègues de laboratoire d'Electrochimie.

Liste des abréviations et symboles

C.R.F.H : composé réducteur de frottement hydrodynamique

M : Métal

e : électron

OX : oxydant

Red : Réducteur

CO₂ : Dioxyde de Carbone

SO₂ : Dioxyde de soufre

pH : Potentiel à hydrogène

°C : celsius

Cu : cuivre

Cu₂O : Oxyde cuivreux

CuO : Oxyde cuivrique

M : Molaire

E : Potentiel

NACE: national association of corrosion engineers

I_{corr}: courant de corrosion en absence de polysavon

I_{corr}^{inh} : courant de corrosion en présence de polysavon

ECS : électrode calomel saturée

ET : électrode de travail

ER : électrode de référence

CE : contre électrode

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

PCO : potentiel en circuit ouvert

ST : styrène

CMS : chlorométhylstyrène

DNPA : diffusion des neutrons aux petits angles

DRX : diffraction des rayons X

R_p : Résistance de polarisation

Liste des figures

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION DU CUIVRE ET LES MOYENS DE PROTECTION

Figure I.1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	05
Figure I.2 : Corrosion uniforme.....	05
Figure I.3 : Corrosion localisée.....	06
Figure I.4: (a) Amorçage et (b) propagation d'une piqure.....	07
Figure I.5: Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux.....	07
Figure I.6: Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C.....	09
Figure I.7: Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur le substrat	12
Figure I.8 : Diagramme E-pH du système Cu/H ₂ O/Cl ⁻ à T = 25 °C et pour des concentrations de 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ . Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.....	13
Figure I.9 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	16
Figure I.10 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	17
Figure I.11: Alignement de micelles cylindriques sous l'effet de l'écoulement.....	18
Figure I.12 Etirement des macromolécules engendrant une augmentation de la viscosité ...	18
Figure I.13: Illustration de la structure des tensioactifs monomères, oligomères et polysavons.....	20
Figure I.14 : Représentation schématique d'un tensioactif.....	20
Figure I.15 : Représentation schématique des polysavons de type : a) tête, b) milieu de queue, c) queue, d) chaîne principale.....	21
Figure I.16 : Schéma de synthèse en 2 étapes des polysavon XCn.....	22
Figure I.17 : Diagramme d'état macroscopique du 80C12, dans l'eau à 20°C.....	23

CHAPITRE II : DISPOSITIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTAUX

Figure II.1 : Montage de la cellule électrochimique.....	31
Figure II.2 : Photo du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....	33
Figure II.3 : courbe $\log I = f(E)$ et droit de Tafel.....	35

Figure II.4 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de Fonctionnement stationnaire M (E_0, I_0).....37

Figure II.5 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de Polarisation stationnaire M ($E_s ; I_s$).....38

Figure II.6 : Exemple d'un diagramme de Nyquist.....39

Figure II.7 : Diffraction des rayon X.....40

Chapitre III : Étude de la corrosion du cuivre en milieu HCl

Figure III.1 : Figure récapitulative des états des solutions 10 g/L 80C12/HCl.....43

Figure III.2 : Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl, 20°C44

Figure III.3 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en milieu HCl aéré (10, 25 et 35 mM), (a) 0tr/mn et (b) 1000tr/mn.....45

Figure III.4 : Courbes intensité-potential cathodiques et anodiques tracées sur une électrode de cuivre en solution HCl, (a) électrode immobile et (b) à 1000tr/mn.....46

Figure III.5 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl (10mM) après 5 minutes d'immersion de l'électrode et à $\Omega=0$ tr/mn.....47

Figure III.6 : Courbes intensité-potential cathodiques et anodiques tracées sur une électrode de cuivre en solution HCl (10mM) pour différentes vitesses d'agitations de l'électrode.....49

Figure III.7 : Courant limite de diffusion i_1 de l'oxygène obtenu sur une électrode tournante de cuivre en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\omega^{1/2}$ de l'électrode. Solutions HCl 10, 25 et 35mM.....50

Figure III.8 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl 10mM, à différentes vitesses de rotation.....51

Figure III.9 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl 35mM, à différentes vitesses de rotation.....51

Figure III.10: Diffractogramme obtenu sur un échantillon de cuivre immergé durant 72 heures dans le milieu HCl pH= 2 (10mM) et pH=1.45 (35mM).....53

Figure III.11 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl (10mM) après différents temps d'immersion de l'électrode, (a) 0 tr /mn (b) à 1000 tr /mn.....53

Figure III.12 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre immobile obtenues après un maintien de 5mn dans le milieu HCl (10, 25 et 35mM).....54

Figure III.13 : Etat de surface d'une l'électrode de cuivre après 24 heures d'immersion dans une solution [HCl]=35mM a) 0tr/mn, b) 1000tr/mn.....54

Figure III.14 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl, après différents temps d'immersion à une vitesse de rotation de 1000tr/mn. **a)**[HCl] =10mM, **b)** [HCl] =35Mm.....55

Figure III.15 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu HCl pour différents temps d'immersion à 1000 tr/mn. **a)** [HCl] = 10mM, **b)** [HCl] = 25mM.....57

Figure III.16 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracé au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée durant 30 minutes dans le milieu HCl à différentes concentrations, la vitesse d'agitation est de 1000 tr/mn.....58

Figure III.17 : Diagrammes d'impédance tracé au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu HCl (**a)**10mM et **b)** 35mM) après 30minutes d'immersion, pour différents vitesses de rotation.....59

Figure IV.18 : Evolution de la capacité haute fréquence en fonction de la vitesse de rotation, pour trois concentrations en HCl différentes.....59

Chapitre IV

Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide chloridrique en présence d'un polysavon (80C12)

Figure IV.1 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre immobile en contacte avec un milieu HCl (10mM, 25mM et 35mM) **a)** en absence et **b)** en présence de 10g/l 80C12.....63

Figure.IV.2 : Photo d'une solution aqueuse HCl 35mM + 10 g/L 80C12 ($\Omega = 1000$ t/mn) montrant l'effet Weissenberg.....64

Figure IV.3 : Courbes de polarisation relatives au cuivre obtenues dans un milieu HCl 10mM à différentes vitesses de rotation de l'électrode en présence et en absence de 10g/l 80C12....64

Figure. IV.4 : Evolution du courant limite de diffusion en fonction de $\Omega^{1/2}$ dans une solution HCl 1mM en absence et en présence de 10g/l 80C12.....65

Figure IV.5 : Courbes de polarisation relatives au cuivre obtenues dans un milieu HCl 25mM et 35 mM à différentes vitesses de rotation de l'électrode en présence et en absence de 10g/l 80C12.....66

Figure IV.6 : Courbe de réduction cathodique d'une électrode de cuivre immobile après 24 heures d'immersion dans un milieu HCl (25mM) en présence et en absence d'inhibiteur...69

Figure IV.7 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée durant 6 heures dans le milieu HCl; (a) 10mM et (b) 35mM en présence et en absence de 80C12.....69

Figure IV.8 : Etat de surface d'une l'électrode de cuivre après 6 heures d'immersion dans une solution [HCl]=35mM en présence et en absence de 10g/l 80C12.....70

Liste des tableaux

Chapitre III

Étude de la corrosion du cuivre en milieu HCl

- Tableau III.1** : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} à deux vitesses de rotation dans le milieu HCl (10mM, 25mM et 35mM) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.....48
- Tableau III.2** : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} et V_{corr} à diverses vitesses de rotation dans le milieu HCl (10 et 35mM) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.....52
- Tableau III.3** : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} et V_{corr} à différents temps d'immersion dans le milieu HCl (10mM) à 0tr/mn et 1000tr/mn.....55
- Tableau III.4** : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} et V_{corr} à différents temps d'immersion dans le milieu HCl (35 mM) à 0tr/mn et 1000tr/mn.....56

Chapitre IV

Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide chloridrique en présence d'un polysavon (80C12)

- Tableau IV.1** : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de cuivre dans le milieu HCl 10mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différentes vitesses de rotation.....66
- Tableau IV.2** : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCl 25mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différentes vitesses de rotation.....67
- Tableau IV.3** : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCl 10mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différentes vitesses de rotation.....68

Sommaire

Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

CHAPITRE I**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION DU CUIVRE ET LES
MOYENS DE PROTECTION**

I.1 Introduction.....	04
I.2-Généralité sur la corrosion.....	04
I.2.1-Définition de la corrosion.....	04
I.2.2- Les différents types et formes de corrosion.....	05
a) Corrosion généralisée (uniforme).....	05
b) Corrosion localisée.....	06
I.2.3- Les mécanismes de la corrosion.....	07
I.2.3.1 Corrosion chimique.....	08
I.2.3.2 Corrosion électrochimique.....	08
I.2.3.3 Corrosion biologique	08
I.2.4. Les Facteurs qui influencent la corrosion.....	08
I.2.5. Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion.....	10
I.2.5.1- Les Oxydes de Cuivre.....	11
I.2.5.1.1- L'oxyde cuivrique (CuO).....	11
I.2.5.1.2- L'oxyde cuivreux (Cu ₂ O).....	11
I.2.5.2- Comportement du cuivre en milieu chlorure.....	12
I.3- Les inhibiteurs de corrosion.....	14
I.3.1- Définition.....	14

I.3.2- Propriété.....	14
I.3.3- Utilisation industrielles courantes.....	15
I.3.4- Les classe d'inhibiteur.....	15
a) Leur nature chimique	15
b) Leur effet sur les réactions électrochimiques.....	15
c) Le type de protection sur la surface.....	16
d) Domaine d'application.....	16
I.3.5- Pouvoir protecteur des films formés.....	17
I.3.6- Efficacité inhibitrice des composés réducteurs de frottement hydrodynamique.....	18
I.4- Les Polysavons nommés XCn.....	19
I.4.1- Structure chimique, nomenclature et synthèse.....	20
I.4.2- Comportement des polysavons en solution.....	21
I.4.3- Synthèse du polysavon 80C12.....	22

Chapitre II

DISPOSITIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTAUX

II.1. Cellule électrochimique.....	30
II.1.1. Milieu d'étude	30
II.1.2 Le matériau.	31
II.1.3. Electrodes.....	31
II.1.3.1. Electode de travail (ET).....	32
II.1.3.2. Electode de référence (ER).....	32
II.1.3.3. Contre électrode (CE).....	32
II.2. Dispositifs expérimentaux.....	32
II.3. Techniques expérimentales.....	33
II.3.1. Techniques quasi-stationnaires.....	33
II.3.1.1. Courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation).....	33
II.3.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO).....	35
II.3.2. Les techniques transitoires.....	35

II.3.2.1. Méthodes impulsionnelle.....	35
II.3.2.2. Méthode à balayage en potentiels.....	36
II.3.2.2. 1 Voltampèromètrie.....	36
II.3.2.3. La méthode par modulation: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)...	37
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	40

Chapitre III

Étude de la corrosion du cuivre en milieu HCl

III.1 Introduction.....	43
III.2 Résultats obtenus sur le comportement du cuivre dans le milieu HCl.....	44
III.2.1 Courbes chronopotentiométrique.....	44
III.2.2 Courbes de polarisation I(E).....	45
III.2.2.1 Comportement anodique.....	46
III.2.2.2 Comportement cathodique.....	46
III.2.2.3 Influence de la concentration en chlorure.....	47
III.2.2.4 Influence de la vitesse de rotation.....	49
III.2.2.4.1 Détermination de la vitesse de corrosion du cuivre à diverses vitesses de rotation et dans différents milieux.....	51
III.2.2.5 Influence du temps d'immersion.....	52
III.2.2.5.1 Détermination de la vitesse de corrosion du cuivre après différents temps d'immersion du cuivre dans différents milieux.....	54
III.2.3 Etude de la corrosion du cuivre par mesure d'impédance électrochimique.....	56
III.2.3.1 Influence de la concentration en chlorure.....	58
III.2.3.2 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédances.....	58

Chapitre IV

Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide chloridrique en présence d'un polysavon (80C12)

IV.1- Introduction.....	62
IV.2- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu HCl en présence du polysavon.....	62

IV.2.1- Courbes chronopotentiométrique.....	63
IV.2.2 Etude du transport de matière dans la solution de 80C12.....	64
IV.2.2.1 Courbes de polarisation.....	64
IV.2.2.2 Courbe de polarisation cathodique après 24 h d’immersion de l’électrode.....	68
IV.2.3 Mesures d’impédance électrochimique.....	69
IV.3 Conclusion.....	70
Conclusion générale.....	73

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un phénomène de surface connu sous le nom d'attaque de métaux ou d'alliages par leur environnement, tels que l'air, l'eau ou le sol par réaction chimique ou électrochimique pour former des composés plus stables. Il est nécessaire de consacrer plus d'attention à la corrosion métallique de nos jours du fait que : l'environnement est de plus en plus corrosif dû à la pollution croissante de l'air et de l'eau. Une utilisation accrue des métaux dans tous les domaines de la technologie et l'utilisation de métaux rares et coûteux pour des applications spéciales comme dans le domaine de l'énergie atomique [1]. Dans la plupart des pays les coûts de la corrosion se situent entre 2 et 4% du produit national brut. Il est donc impératif que des mesures économiques utiles soient prises pour minimiser la corrosion.

Le comportement à la corrosion du cuivre et ses alliages dans différents environnements agressifs a suscité beaucoup d'attention en raison des nombreuses applications importantes du métal.

Le cuivre se caractérise par ses hautes conductivités électriques et thermiques, une bonne résistance mécanique et une forte résistance à la corrosion. Le métal a été largement utilisé comme matériau dans les pipelines pour les réseaux de distribution d'eau, les conducteurs de chaleur, les échangeurs de chaleur, dans les industries électroniques, et de communications en tant que conducteur dans les lignes électriques. Le cuivre est connu pour résister à la corrosion dans la plupart des environnements en raison de la formation initiale d'un film d'oxyde stable compact et adhérent sur sa surface [2]. Les produits de corrosion déposés ont un effet négatif sur le transfert de chaleur. Cet effet diminue l'efficacité de chauffage de l'équipement, par conséquent un détartrage périodique et un nettoyage dans des solutions d'acide chlorhydrique sont nécessaires. Ainsi, la corrosion du cuivre et son inhibition dans les solutions d'acide chlorhydrique ont été largement étudiées par plusieurs chercheurs [3-5].

L'inhibition de la corrosion des matériaux a fait l'objet de plusieurs recherches depuis des siècles et dans de nombreux cas a été bien analysée et comprise [6, 7]. En effet, l'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion dans les milieux acides. Pour être efficace, un inhibiteur doit interagir avec des sites de réaction anodiques ou cathodiques pour retarder l'oxydation et réduire la réaction de corrosion et empêcher le transport d'espèces corrosives sur la surface métallique.

L'originalité et la complexité de notre étude est la mise en évidence du phénomène de corrosion du cuivre en milieu acide et de montrer le rôle d'un composé réducteur de

frottement hydrodynamique (C.R.F.H) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre sous conditions d'écoulement laminaire. Résoudre les problèmes de corrosion localisée par ajout dans le milieu de tels additifs chimiques est souvent préconisé et se justifie par les nombreux avantages qui ne sont plus à démontrer [8,9].

Dans ce travail, nous avons opté pour une formulation à base d'un polysavon de type tête, qui réunit à la fois les avantages des polymères et des tensioactifs. Il s'avère d'après une étude récente [10] que ce type de polysavon, une fois dispersé dans l'eau conduit à des micelles cylindriques branchées par auto-assemblage et à des gels.

La structure de ce mémoire est présentée comme suit :

Nous présentons en premier lieu une étude bibliographique et théorique concernant la corrosion du cuivre et son inhibition, celle-ci est ensuite suivie de la partie de mise en œuvre expérimentale où sont détaillées nos conditions et méthodes de travail.

Enfin, sont exposées la présentation et la discussion de nos résultats concernant le comportement électrochimique du cuivre en milieu acide chloridrique et ce, en absence et en présence du polysavon.

L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]: H. Ati Al-Malki, « A Study of Some Natural Products as Corrosion Inhibitors for Aluminium-Copper Alloy in Aqueous Media », these de doctorat, Umm AL-Qura University, 2008.
- [2]: El-Sayed M. Sherif. « Corrosion Behavior of Copper in 0.50 M Hydrochloric Acid Pickling Solutions and its Inhibition by 3-Amino-1,2,4-triazole and 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazole », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1884 – 1897.
- [3]: El-Sayed M. Sherif, « Electrochemical and Gravimetric Study on the Corrosion and Corrosion Inhibition of Pure Copper in Sodium Chloride Solutions by Two Azole Derivatives », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1482 – 1495.
- [4]: M. M. Antonijevic, M. B. Petrovic, « Copper Corrosion Inhibitors. A review » , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1 – 28.
- [5]: Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, Zaheer Khan, «Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review» , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1927 – 1948.
- [6]: (M.M. Caroline, P. Christian, C.S. Hannes, K. Boris, A.A. « Inhibition and Promotion of Copper Corrosion by CTAB in a Microreactor System », *Ilhan, Langmuir*, 24 (2008) 14269.
- [7]: S.A.Abd El-Maksoud, «The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 528 – 555.
- [8]: L.Chaal, «Caractérisation d'un composés tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts », thèse de doctorat, Université Abderrahmane Mira Bejaia, (2005).
- [9]: C. Deslouis, « Etude par une méthode électrochimique du transport de matière dans un liquide en écoulement turbulent. Application à la réduction de la traînée hydrodynamique », Thèse de doctorat, Université de Paris 6, (1975).
- [10]: M. Talantikite, « Caractérisation Structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traînée », Thèse de doctorat, Université du Maine, (2017).

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
CORROSION DU CUIVRE ET LES MOYENS DE
PROTECTION

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORROSION DU CUIVRE ET LES MOYENS DE PROTECTION

I.1-Introduction

De nombreuses études ont été menées et continuent d'être menées afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion dans divers domaines en particulier dans l'industrie [1]. En effet, les conséquences sont importantes notamment dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. Dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du Produit National Brut [2].

Le cuivre et ses alliages sont considérés depuis longtemps comme étant des matériaux stratégiques, et ce compte tenu de leurs propriétés physicochimiques et mécaniques, notamment leur bonne conductivité électrique et leur résistance à la corrosion [3]. Ils sont largement utilisés comme matériaux dans les pipelines, dans les réseaux de distributions d'eau domestiques et industriels, les échangeurs de chaleur, dans les industries électroniques et de communications en tant que conducteur dans les lignes électriques. Cependant, comme pour la majorité des métaux placés au contact d'une phase liquide ou gazeuse dans des environnements variés, le cuivre peut présenter une susceptibilité plus ou moins élevée à la corrosion. Ainsi, la corrosion du cuivre et son inhibition dans divers milieux ont été largement étudiées par la communauté scientifique.

I.2-Généralités sur la corrosion

I.2.1-Définition de la corrosion

On définit la corrosion comme la destruction des métaux qui se produit sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques, lorsqu'ils sont en contact avec un milieu gazeux ou aqueux. Autrement dit, la corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même ou de son environnement [4].

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau où réduit ses propriétés. Parfois la corrosion est un phénomène bénéfique et souhaitée, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature comme ceux des matériaux biodégradables qui sont utilisés dans la fabrication d'emballage [5].



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

I.2.2- Les différents types et formes de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend quelques nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

Les différents types de corrosion qui peuvent avoir lieu sur le cuivre sont les suivantes :

La corrosion généralisée, la corrosion localisée, corrosion par piqures, corrosion par érosion et la corrosion par cavitation.

a) Corrosion généralisée (uniforme)

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée, toute la surface est simultanément cathode et anode. Elle se traduit par une diminution de l'épaisseur si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas [6].



Figure I.2 : Corrosion uniforme

b) Corrosion localisée

Le terme de corrosion localisée désigne une « corrosion qui se concentre préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [7]. Cette forme de corrosion est généralement assez imprévisible en ce qui concerne le moment de l'initiation et le lieu de l'attaque [8].

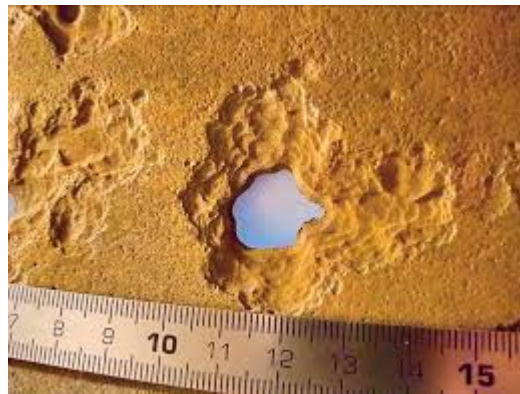


Figure I.3 : Corrosion localisée

Il existe plusieurs types de corrosion localisée, notamment :

- **Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)**

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques et thermodynamiques à l'interface [9].

- **Corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage [10].

- **Corrosion par piqûre**

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure. La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [9-11]

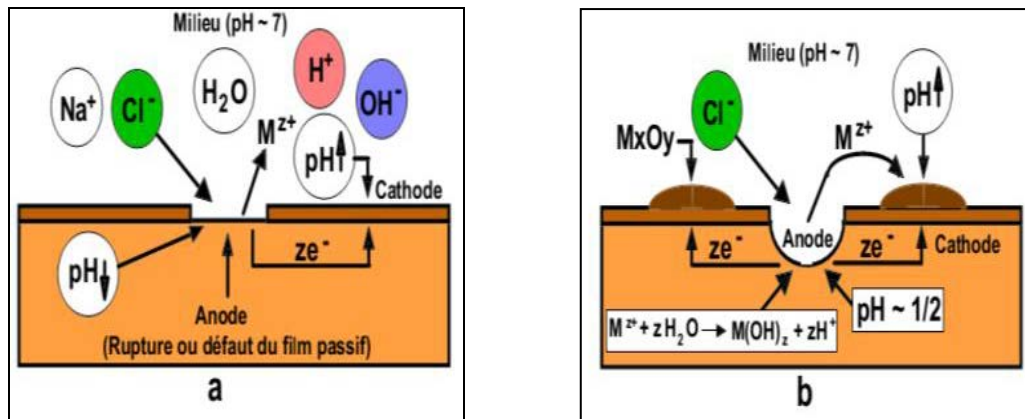


Figure I.4 : (a) Amorcage et (b) propagation d'une pique [11]

▪ **La corrosion sous contrainte**

Elle résulte de l'action commune de la corrosion et d'une contrainte mécanique (déformation du métal sous l'effet de contraintes appliquées ou résiduelles). Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment matériaux passivables dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée [9].



Figure I.5 : Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux

▪ **Corrosion-érosion**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. La corrosion par érosion est un phénomène qui s'observe aux points où se crée une turbulence. Cette turbulence empêche la formation du film protecteur qui recouvre normalement la paroi interne du tube et provoque l'érosion de la surface du métal à ce point [3].

I.2.3- Les mécanismes de la corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus : la corrosion chimique et la corrosion électrochimique.

I.2.3.1 Corrosion chimique

Ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et le plus souvent à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant [13, 14, 15].

I.2.3.2 Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [16].

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact de l'électrolyte.

A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution).



A la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. [17]



Il existe deux types de réaction électrochimique (réaction d'oxydoréduction) :

- ❖ réaction chimique directe : métal plongé dans une solution.
- ❖ pile électrochimique : apparition d'un courant entre deux électrodes lorsqu'on les réunit [18].

I.2.3.3 Corrosion biologique

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [19].

I.2.4. Les facteurs qui influencent la corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui jouent un rôle déterminant dans leur évolution. Ces facteurs dépendent des caractéristiques du métal et du milieu environnant.

▪ Effet de la température

L'effet de la température est un facteur très important [19]. Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [20].

- **pH du milieu**

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques sont dues au pH de la solution. POURBAIX a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou stable vis à vis du réactif. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [19, 21].

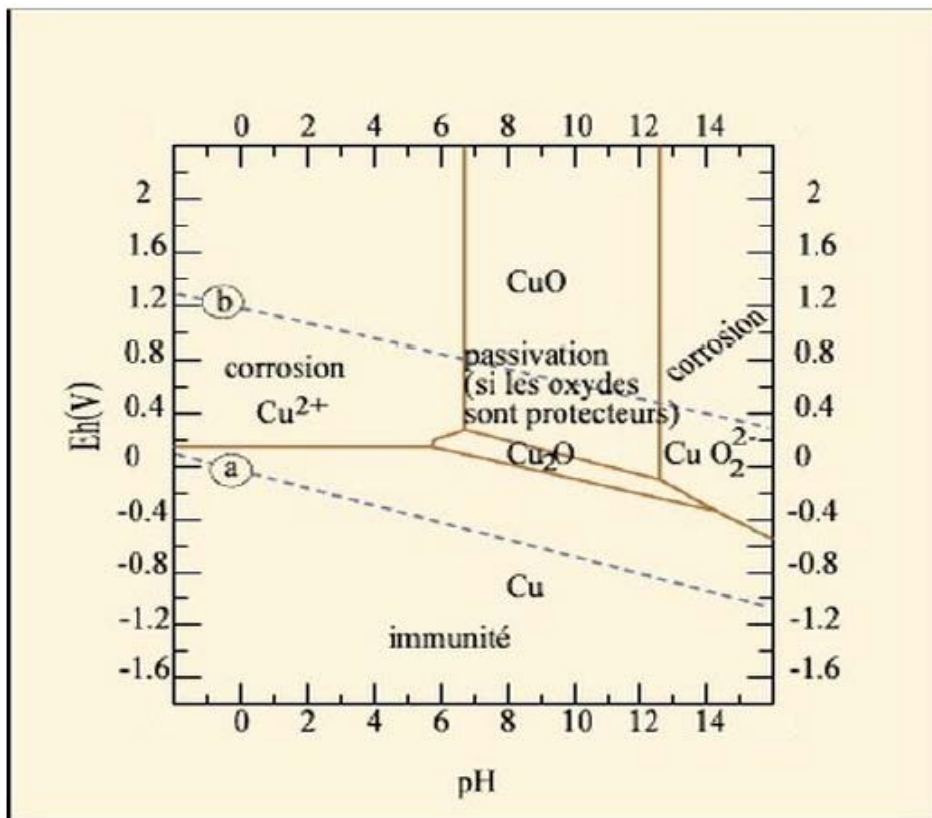


Figure I.6 : Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C

Ce diagramme a été tracé en tenant compte des espèces Cu, Cu_2O et CuO . Les droites **a** et **b** délimitent le domaine de stabilité de l'eau (Concentration du cuivre en solution : 10^{-6}M).

- **La Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de

mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [22].

- **Influence de l'oxygène**

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. En effet, La présence d'oxygène dissout dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est plongée dans l'eau, elle se recouvre rapidement de rouille. Si l'expérience est faite dans l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air, la rouille ne se forme pas. La présence d'oxygène est donc indispensable à la formation de la rouille [23].

- **Le matériau :**

La composition chimique du métal joue un rôle très important vis-à-vis de la vitesse de corrosion électrochimique. Par exemple, un acier ordinaire rouille en contact de l'eau de mer, alors qu'un acier inoxydable (18% Cr-10% Ni) n'est pas attaqué [24].

I.2.5.Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion

Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie. Il existe sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus et utilisé par l'homme. Sa malléabilité, la fiabilité des contacts qu'il permet ainsi que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre dans l'industrie électrique et chimique [25].

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. En effet, l'un des principaux avantages du cuivre et de ces alliages est la résistance à la corrosion au contact de l'air et des liquides. Il s'agit d'une importante raison pour laquelle ces matériaux sont choisis pour de nombreuses applications. Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère pendant de longues périodes de temps, le cuivre va former une coloration à la surface connue comme patine. En réalité, la coloration est un produit de corrosion qui agit comme un film protecteur contre la corrosion. En pratique, le bon comportement du cuivre et de ses alliages dépend, pour une part très importante, de la formation et de la bonne tenue de ce film continu et protecteur de produits insolubles de corrosion [26]. D'une façon générale les corrosions en milieu aqueux sont de type électrochimiques.

I.2.5.1 Les Oxydes de Cuivre

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques [27]. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [28]. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines ; dans les cellules solaires [29], les batteries [30], les supraconducteurs [31], les systèmes de stockage magnétiques [32], les capteurs de gaz [33], revêtements électro-chromes [34], et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [33].

I.3.5.1.1 L'oxyde cuivrique (CuO)

L'oxyde cuivrique ou l'oxyde de cuivre (II) est un composé chimique de formule CuO . Il s'agit d'un solide noir à structure ionique fondant vers 1200°C en dégageant un peu d'oxygène [33]. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitation, pulvérisation et déposition électrochimique [34,37]. L'oxyde de cuivre (CuO), appelé aussi ténorite, est un semi-conducteur de type P dont la bande se situe entre 1.21 et 1.51 eV de structure cristalline monoclinique. Sa densité est de 6310 kg/m^3 et sa couleur est noire [3].

I.3.5.1.2 L'oxyde cuivreux (Cu_2O)

L'oxyde de cuivre (I), Cu_2O , est le plus étudié en raison de son coefficient d'absorption optique élevé dans la gamme du visible et de ses propriétés électriques raisonnablement bonnes. L'oxyde cuprique (Cu_2O) est un semi-conducteur de type P dont la bande se situe à approximativement 2.0 eV et de structure cubique. Sa couleur est rouge, voir brune et sa densité est de 6000 kg/m^3 [38].

Lorsque l'oxydation du cuivre a lieu sous une pression d'oxygène supérieure à la pression de l'équilibre, les deux oxydes sont susceptibles de se former. Une couche de Cu_2O se forme alors entre le cuivre métallique et le CuO .

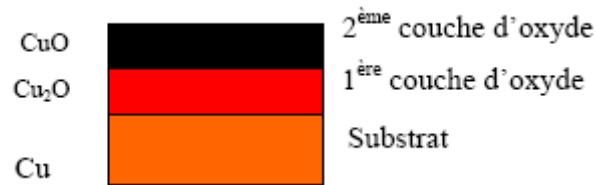
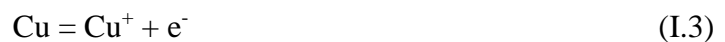


Figure I.7 : Vue schématique de la superposition des couches d'oxyde sur le substrat [3]

I.2.5.2 Comportement du cuivre en milieu chlorure

La présence de certaines espèces dans le milieu peut modifier le comportement du cuivre à la corrosion. Les ions chlorures favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion du cuivre, ce qui conduit à des pertes économiques énormes et de nombreux problèmes.

Il a été montré que dans des solutions aqueuses et neutres, où l'oxygène est présent, la réaction globale de la dissolution anodique du cuivre est comme suit :



Quand des agents complexant, tels que le Cl^- , sont présents dans le milieu corrosif, des complexes d'ions de cuivre, tels que CuCl^- , doit être considéré. En milieu chlorure, le diagramme E-pH (**figure I.9**) a été tracé par Bianchi [39].

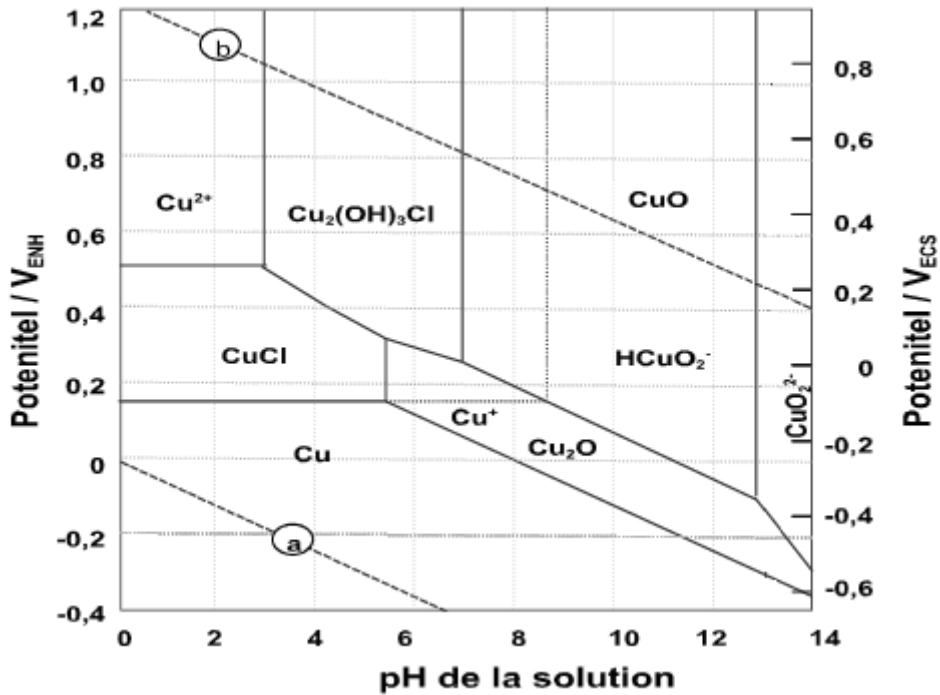


Figure I.8 : Diagramme E-pH du système Cu/H₂O/Cl⁻ à T = 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l’eau.

Les espèces thermodynamiquement stables à l’interface cuivre/solution chlorure sont le chlorure de cuivre CuCl, l’oxyde de cuivre(I) Cu₂O, l’hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂, l’oxyde de cuivre(II) CuO, l’atacamite Cu₂(OH)₃Cl ou la malachite CuCO₃ .Cu(OH)₂ [25, 3].

Dans les milieux où le pH est situé entre 2 et 5, la dissolution du cuivre est très rapide, comme le montre le diagramme de Pourbaix (figure I.6), la formation d’une couche de passivation est impossible ; le cuivre est seulement passivé dans les milieux faiblement acide, et les solutions alcalines par la formation d’une couche d’oxyde à la surface. Le mécanisme de dissolution du Cu dans une solution de Cl est largement étudié, il est généralement admis que la dissolution anodique est influencée par la concentration du Cl, indépendamment du pH, pour les solutions de concentrations inférieure à 1M. Le mécanisme est exprimé comme suit [40] :



La réaction cathodique :



Fontana et coll. [41] ont établi pour le cuivre des diagrammes tension-pH cinétiques pour différentes valeurs de la densité de courant en milieu chloruré de pH compris entre 0 et 4,5. En milieu chloruré ils observent un palier de passivation attribué à la formation de CuCl avec apparition d'un courant limite dû à la vitesse de diffusion de CuCl_n .

I.3- Les inhibiteurs de corrosion

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu. Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion, il existe des méthodes de protection (revêtement, inhibiteurs, etc.) qui nécessitent des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires [42]

I.3.1- Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle 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 » [43]. On peut dire aussi que les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques que l'on ajoute en faible quantité dans le milieu corrosif pour ralentir voir stopper le processus de corrosion d'un métal. Les besoins industriels ont conduit à mettre en œuvre des traitements à base d'inhibiteurs de corrosion dans des domaines variés tels que l'aéronautique, les chaudières, les pétroliers et les raffineries, ou encore les circuits de refroidissement [25].

I.3.2- Propriété

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [3].

I.3.3- Utilisation industrielles courantes

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

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [44].

I.3.4- Les classes d'inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés suivant plusieurs critères :

- a) **Leur nature chimique** : organique ou minéral. Les inhibiteurs organiques offrent un large domaine d'application et sont aujourd'hui préférentiellement utilisés pour des raisons écologiques.

b) Leur effet sur les réactions électrochimiques

▪ **Les inhibiteurs anodiques**, généralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction anodique d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion (figure I.10.a). Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée peut se corroder et former une piqûre profonde.

▪ **Les inhibiteurs cathodiques** ralentissent la vitesse de la réaction cathodique de l'oxydant (oxygène, ou H^+ de l'eau). Ces inhibiteurs causent la diminution du potentiel de corrosion (figure I.10.b).

▪ **Les inhibiteurs mixtes** agissent à la fois sur la réaction anodique et cathodique. Ils modifient peu le potentiel de corrosion (figure I.10.c) [25].

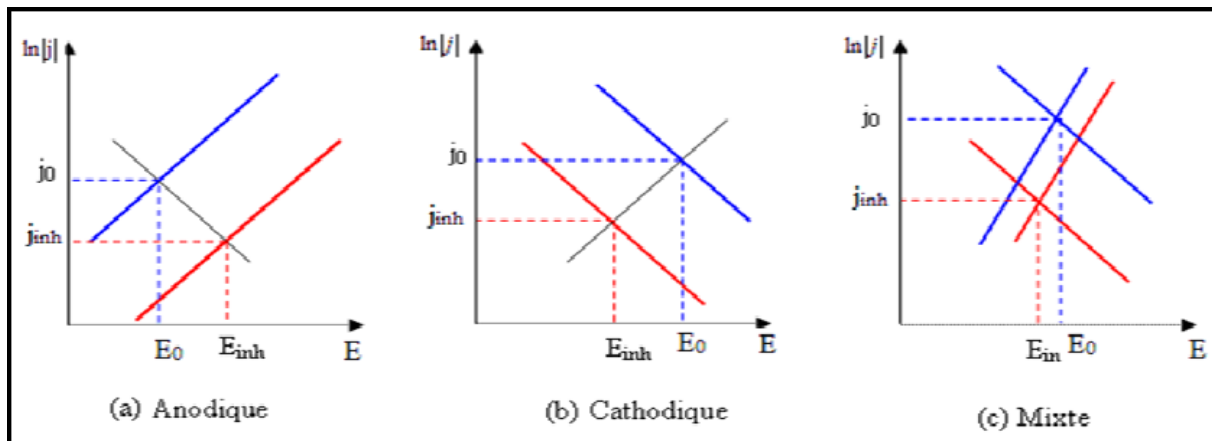


Figure I.9 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [45].

c) Le type de protection sur la surface

Les modes de protection suivants peuvent être distingués :

- **Adsorption :** La corrosion peut ralentir suite à la formation de couches moléculaires adsorbées. Ces inhibiteurs peuvent être naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique.
- **Passivation :** Certains inhibiteurs provoquent une passivation du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.
- **Précipitation :** D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de complexes peu solubles.

d) Domaine d'application

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application (figure I.11).

- **Inhibiteurs pour milieux neutres :** Ils servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement. La corrosion en milieu neutre est due essentiellement à l'oxygène dissout et à la présence des ions agressifs tels les ions chlorure, sulfate et les nitrate.
- **Inhibiteurs pour milieux acides :** Ils sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de métal lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage.
- **Inhibiteurs pour milieux organiques :** Ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs par exemple. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

- **Inhibiteurs pour peintures** : Ils jouent également un rôle important tels les pigments inorganiques ou les tannins.
- **Inhibiteurs pour milieux gazeux** : Ils sont employés pour une protection temporaire des objets emballés pendant le transport et le stockage. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protège contre la corrosion atmosphérique [25].

I.3.5- Pouvoir protecteur des films formés

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). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{I.8})$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [44].

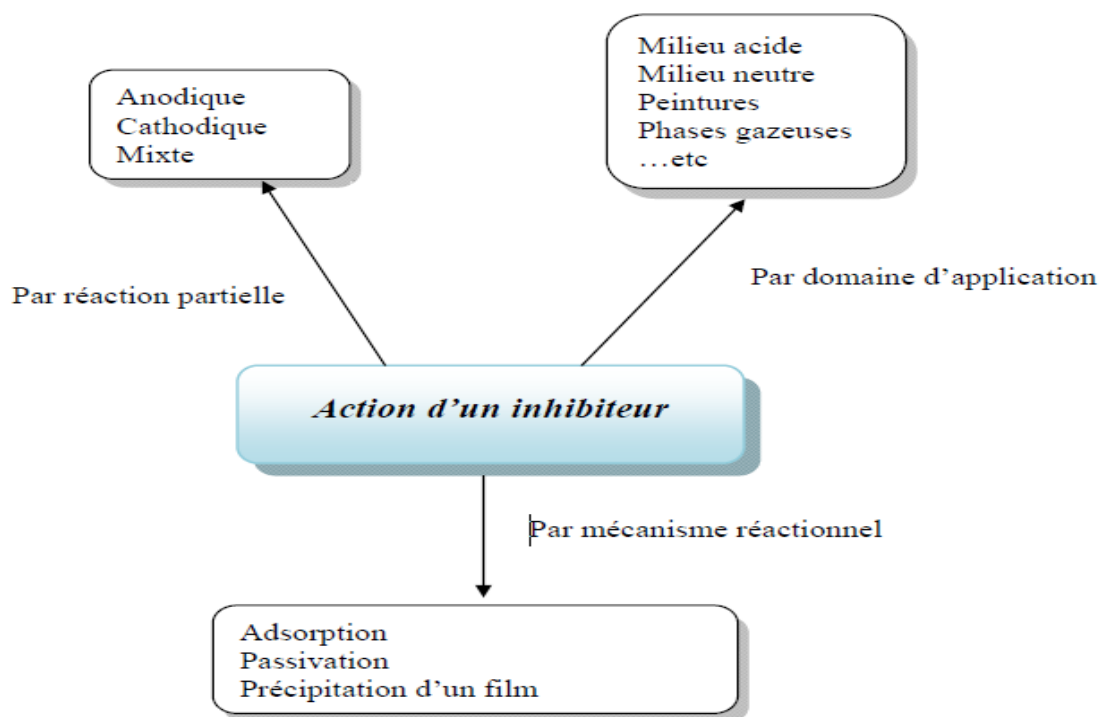


Figure I.10 : Classement des inhibiteurs de corrosion [45].

I.3.6- Efficacité inhibitrice des composés réducteurs de frottement hydrodynamique

La réduction de la traînée connue depuis 1948 [46, 47] est un phénomène d'écoulement, qui se produit lorsque l'on injecte de très faibles quantités d'additifs (polymères, tensioactifs ou fibres) dans la couche limite turbulente entre une paroi et un fluide en mouvement. Ces additifs, en agissant en régime turbulent, peuvent montrer des pourcentages de réduction de frottement de l'ordre de 70 % à 80 % par rapport au solvant pur [48]. Les premières interprétations données à ce phénomène provoqué par la présence des polymères dans l'écoulement peuvent généralement être regroupées en deux théories suivant la distance à la paroi où le composé est censé agir :

- Une interaction entre les molécules du polymère et la paroi.
- Une interaction viscoélastique entre les molécules du polymère et l'écoulement turbulent [49].

La seconde théorie reposant sur des interactions viscoélastiques entre les molécules de polymère et l'écoulement, attribue un rôle très important aux champs de vitesse qui peuvent dérouler les macromolécules. En effet, plusieurs auteurs [50, 53] relient ce phénomène de réduction de la traînée au changement brutal de la conformation du polymère de l'état de pelote statique à l'état déroulé du fait de l'importance des contraintes élongationnelles. Cet étirement des macromolécules engendre une augmentation de la viscosité qui se traduit par un épaissement de la sous couche visqueuse, et par conséquent par une réduction du gradient de vitesse pariétale, donc de la contrainte de frottement [48].



Figure I.11 : Alignement de micelles cylindriques sous l'effet de l'écoulement

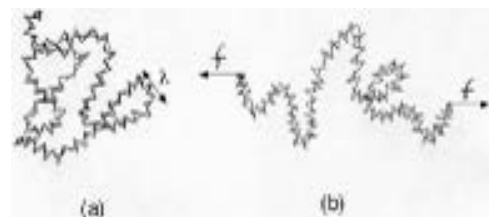


Figure I.12 : Etirement des macromolécules engendrant une augmentation de la viscosité

Il existe trois types d'additifs réducteurs de frottement qui ont fait l'objet de plusieurs études, à savoir les fibres, les polymères et les tensioactifs [54, 55]. Récemment, certains auteurs [56, 57] se sont intéressés à l'étude de la réduction de frottement induite par des additifs supramoléculaires de la famille des bis-urées, à savoir l'EHUT (2,4-bis (2-ethylhexylureido

toluène) a été réalisée en milieu organique. Les auteurs ont montré que ce composé s'auto-associe dans le dodécane et le toluène pour former des cylindres très longs, de faible diamètre et de grande rigidité. L'étude des propriétés viscoélastiques des EHUT révèle un comportement similaire à celui observé dans le cas des micelles géantes. De plus il s'avère que, comparés aux micelles géantes, les filaments d'EHUT sont plus rigides. Talantikit et al. [58, 59] a étudié un nouveau système qui a la capacité de s'auto-organiser en milieux aqueux. Elle s'est intéressée à un polysavon (80C12) composé d'un squelette polystyrène auquel sont liées des amines tertiaires portant des chaînes alkyles de 12 carbones. L'auteur a mis en évidence le caractère viscoélastique qui est responsable du phénomène de réduction de frottement hydrodynamique recherché.

Il a été admis dans la littérature [60] que le fait de réduire le frottement, implique une diminution de la vitesse de cisaillement pariétal. La réduction de frottement s'accompagne également de la réduction du transport de matière. Ceci peut se traduire alors par la diminution de la vitesse de corrosion dans la mesure où le processus cathodique régissant la vitesse de corrosion, comme la réduction de l'oxygène dissout en milieux neutres, est lui-même atténué. L'originalité du travail présenté ici, est une contribution dans le domaine de la protection contre la corrosion induite par un composé réducteur de frottement, un polysavon (80C12). Un mode de protection par modification du milieu est proposé, ce qui nous a permis de montrer une synergie entre l'inhibition de la corrosion et la réduction de frottement apportée par des additifs polysavons.

I.4- Les Polysavons nommés XCn

Les polysavons amphiphiles sont connus depuis longtemps, mais n'attirent le regard des scientifiques que depuis quelques années, grâce à leur tendance à s'auto-organiser en milieux aqueux [61,62]. Leur structure consiste en une succession de fragments tensioactifs moléculaires liés entre eux par un squelette polymère d'où le nom général de polysavons avec une structure en peigne.

Le concept de polysavons a été rapporté par Laschewsky [63], dans cette revue il distingue les différents types de polysavons possibles, et décrit leur association en solution. L'une des principales caractéristiques des polysavons est leur capacité à s'agréger de façon intramoléculaire, contrairement à la majorité des composés amphiphiles qui s'auto-assemblent uniquement de façon intermoléculaire.

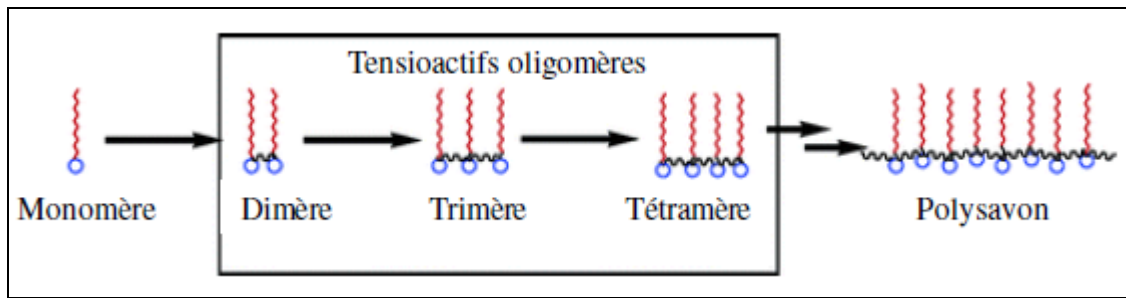


Figure I.13 : Illustration de la structure des tensioactifs monomères, oligomères et polysavons [64].

I.4.1- Structure chimique, nomenclature et synthèse

La structure chimique des polysavons combine les caractéristiques d'un polymère et celles d'un tensioactif monomère « classique » (Figure I.13).

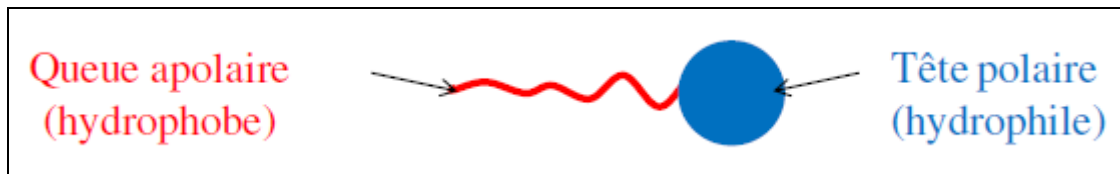


Figure I.14 : Représentation schématique d'un tensioactif [56]

Selon la position du point d'attache des fragments tensioactifs sur la chaîne principale du polymère, plusieurs types de géométrie peuvent être obtenus (figure 1.16) :

- **Type « tête »** : le tensioactif est attaché par la tête polaire frontalement au squelette polymère (a).
- **Type « milieu de queue »** : la chaîne polymère lie les tensioactifs par un point intermédiaire sur la chaîne alkyle (b).
- **Type « queue »** : le tensioactif est attaché par l'extrémité de la chaîne alkyle au squelette polymère (c).
- **Type « chaîne principale »** : les tensioactifs forment le squelette polymère (d) [63].

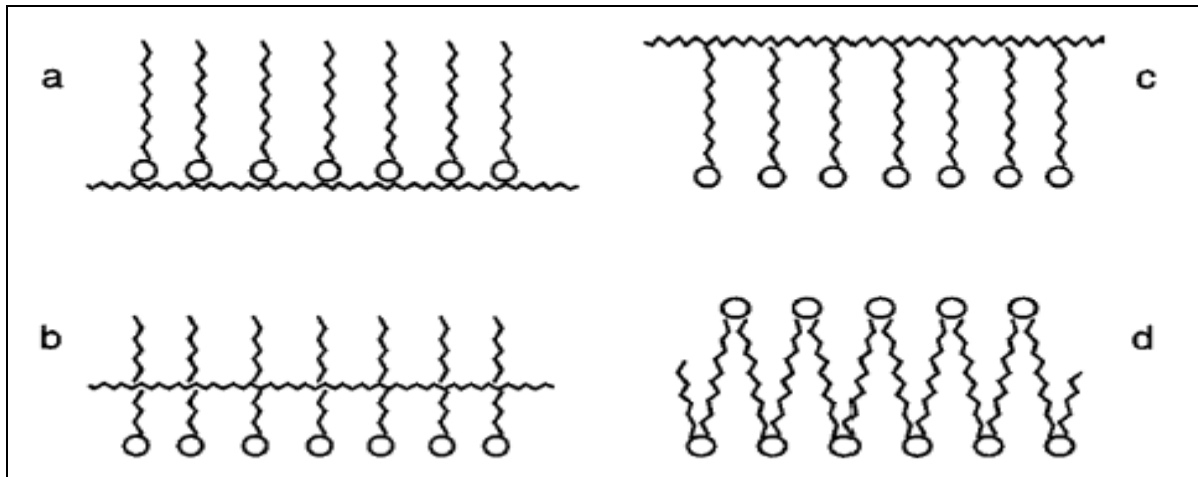


Figure I.15 : Représentation schématique des polysavons de type : a) tête, b) milieu de queue, c) queue, d) chaîne principale [63].

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

- ✓ La polymérisation de tensioactifs possédant un site polymérisable (surfactant). La polymérisation peut se faire dans un solvant non sélectif, ce qui est difficile dans le cas d'un surfactant ionique, ou directement dans l'eau, on parle alors de polymérisation en phase micellaire.
- ✓ La polycondensation ou polyaddition de réactifs non amphiphiles qui forment un fragment tensioactif après réaction. Cette stratégie est particulièrement utilisée pour les polysavons de type « chaîne principale »
- ✓ La modification chimique d'un polymère précurseur, soit par greffage d'un fragment tensioactif sur un site réactif du polymère, soit par réaction d'un réactif hydrophobe sur un polymère hydrophile ou vice versa [63].

I.4.2- Comportement des polysavons en solution

Le type de géométrie des polysavons, la densité en greffons tensioactifs, la structure chimique et la nature du squelette polymère impactent considérablement le comportement en solution des polysavons. Dans la plupart des cas, les polysavons sont chargés et peuvent être considérés comme des polyélectrolytes avec de multiples greffons hydrophobes [66].

Quand on met un polysavon en solution (dans l'eau) à faible concentration, les groupements hydrophobes s'agrègent entre eux, on a donc une agrégation intramoléculaire qui se traduit par une baisse de la viscosité des solutions comparé aux solutions de polymères hydrophiles homologues en masse molaire et structure chimique. Cela est dû à la réduction du volume

hydrodynamique des chaînes de polysavon. Il faut cependant noter que tous les polysavons ne sont pas solubles dans l'eau. Les chaînes alkyles doivent contenir au moins 08 carbones (C_8), en général les polysavons de type tête sont insolubles dans l'eau.

Quand on augmente la concentration du polysavon jusqu'à une concentration critique qu'on nommera concentration de percolation, on remarque une augmentation brutale de la viscosité, qui est attribuée à des associations intermoléculaires. Ce type d'association est favorisé quand la densité des groupements hydrophobes est faible ($<20\%$), et quand la distribution de ces groupements est statistique [6].

I.4.3- Synthèse du polysavon 80C12

La synthèse de polysavons nommés XC_n s'est faite en deux étapes ; la première consiste en la polymérisation radicalaire du styrène (St) et du chlorométhylstyrène (CMS), la deuxième étape quant à elle consiste en la modification des unités CMS par une amine tertiaire portant une chaîne alkyle de 12, 16 ou 18 carbones (figure I.17). L'utilisation du styrène comme comonomère, permet de contrôler la densité de greffage X, et joue le rôle d'espaceur entre les unités tensioactives.

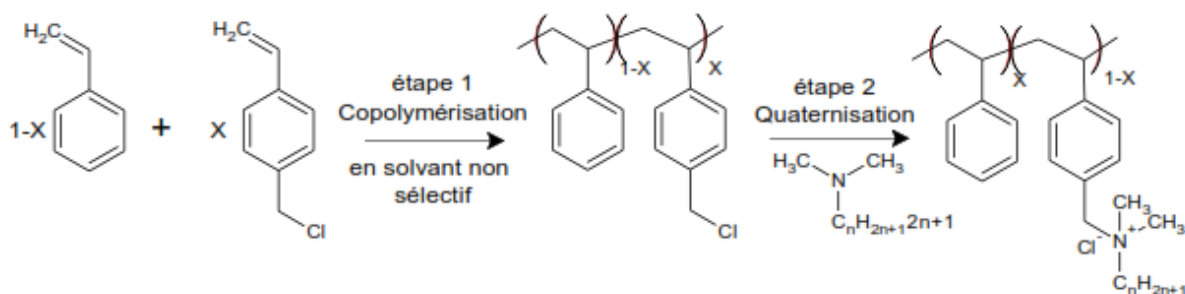


Figure I.16 : Schéma de synthèse en 2 étapes des polysavons XC_n [68].

La structuration des polysavons XC_n dépend de la fraction en CMS quaternisée. Ainsi selon X les polysavons s'auto-assemblent dans l'eau pour former des agrégats vésiculaires multicouche type « oignon » ($X = 35\%$), lamellaire ($40 = X = 55\%$) ou cylindrique ($65 = X = 80\%$). La longueur de la chaîne alkyle (n) n'a aucune influence sur la morphologie des agrégats.

Tous les auteurs qui se sont intéressés aux propriétés rhéologiques et réductrices de frottement des solutions affirment que seule la forme cylindrique des micelles peut induire le phénomène

de réduction de frottement. On s'est donc intéressé aux propriétés rhéologiques et structurales des systèmes 80Cn qui sont les seuls capables de former des micelles cylindriques, nous allons par la suite nous pencher sur les travaux réalisés sur ce système. En effet, des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) ont montré que le copolymère 80C12 s'auto-assemble spontanément en milieu aqueux, pour former des micelles cylindriques ayant une interface franche avec le solvant. Le rayon de cœur de ces cylindres est de 1,8 nm, il ne varie pas avec la température, la concentration en sel et la concentration en polymère.

Dans ses travaux, F. Dutertre [65, 68, 69] s'est intéressé aux propriétés rhéologiques et structurales des systèmes 80Cn. Nous rapportons ici les différentes conclusions de ses travaux. Il a d'abord réalisé un diagramme d'état du 80C12 dans l'eau, établi en fonction de la concentration en polymère et en sel (NaCl). Les observations macroscopiques à l'œil nu ont montré 4 états distincts : liquide, réseau, réseau turbide et biphasique (figure I.18).

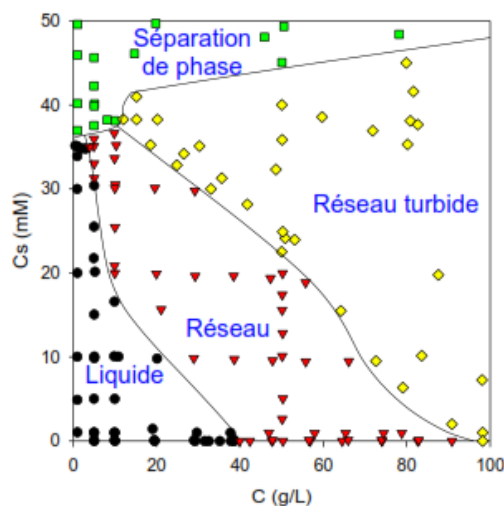


Figure I.17 : Diagramme d'état macroscopique du 80C12, dans l'eau à 20°C

Références bibliographique

- [1]: F. Bentiss, «Hétérocycles Pentaatomique : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes » Habilitation à diriger des recherches, Université de Lille, France (2006).
- [2]: M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane,(2013).
- [3]: K. Aoudia, « Comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde préforme en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », Mémoire de Magister, Université A. Mira Bejaia, (2009).
- [4]: Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993).
- [5]: Pierre-jean-cunat, les techniques de l'ingénieur : « aciers inoxydables » édition (2000), M4541.
- [6]: S.M. SHARLAND «a review of the theoretical Modelling of crevice and pitting corrosion», Theoretical Physics Division, Harwell Laboratory. Didcot. Oxon OX110RA, U.K. Corrosion Science. Vol. 27. No.3. pp. é89-323.1987 Printed in Great Britain.
- [7]: ISO8044, « In Corrosion des métaux et alliages- Termes principaux et définitions ».
- [8]: S.M A.Habchi, A review of the theoreticalModelling of crevice and pitting corrosion, «Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en prém et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20% », Mémoire Master, (2011).
- [9]: M. HadjMeliani, Y.G. Matvienko, G. Pluvinage, «Corrosion defect assessment on pipe using limit analysis and notch fracture mechanics», Engineering Failure Analysis, 18 (2011) 271–283.
- [10]: Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattos O.R., Pebere N. et Tribollet B., «Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles» Acta, 47 (2002)(2109).
- [11] : C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, « Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion » Matériaux & Techniques 95 (2007) 385.

- [12] : K. O. Orubite, N. C. Oforika, Mat. Lett. « Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl » 58 (2004) 1768.
- [13] : D. Lundolt, « corrosion et chimie des surfaces des métaux », paris, (1984).
- [14]: L. Entropov, « électrochimie théorique », mira moscou, (1979).
- [15]: Y. Adda, Jp. Duppouy, « éléments de métallurgie physique », commissariat à l'énergie atomique(1991) tome 6, paris.
- [16]: O. K. Abiola, J. O. E. OtaigbeCorros.. «The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution» Sci. 51(2009) 2790
- [17] : I. Guenfoud « Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique », Thèse de doctorat, Université de Tlemcen ,(2014).
- [18]: I.Vervisch-fortuné, « sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009)
- [19]: I. LACOME, Thèse de doctorat INP Toulous; (1994).
- [20] : H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. G. Hosseini, Corros. Sci. 50 (2008) 3363.
- [21]: E. S. Ivanov, «Inhibitors for Métal Corrosion in Acid Media, Metallurgy», Mscow, (Russia), (1986).
- [22] : Mahmoud Sana, « étude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304l et un alliage de titane ti6al4v », Mèmoire de master, Université Mentouri-Constantine, (2008) .
- [23] : N. Lebozec, Thèse Doctorat « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Université de Bretagne Occidentale (2000).
- [24]: Waldrip h.e. present day aspects of condensate well corrosion. Corrosion, (1948),vol. 4, pp. 611-618.
- [25] : Z. Khiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorureet sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2013).

- [26] : H. Brahim Ladouani, «Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène », Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [27]: K. G. krishna, V. Ramesh, M. Ragumathan, thanilselvan, Digest journal of nanomatériels and Biostructureurs, vol 7, pp 833-840, (2012).
- [28]: L. Wang, « preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films », these doctorat, university of texas at arlington, (2006).
- [29]: M. F. AL-kuhaili, « characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuproux oxide (Cu₂O) », vacuum, vol 82, pp 623-629, (2008).
- [30]: W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, « copper oxide films grown by plasma evaporation method », J. Nanopart, (2011).
- [31]: K. Zhang, C. Rossel, C. Tenailleau, P. Alphonse and J. Y chane-Ching, Nano technology 18, (2007).
- [32]: R.V. Kumar, Y. Diamont and A. C. Gedanken, « Sonochemical synthesis and characterization of nanometer- size Transition metal oxides from metal acetates », Department of chemistry, Bar-Ilanuniversity, Ramat-gane 52900, Israel, chem.Mater, pp 2301-2305, (2000).
- [33]: M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilgin and I. Akyuz, « Growth and characterization of Zn-Incorporated copper oxide films », journal of Electronic Materials, vol 38, pp787-796,(2009).
- [34]: O. Ghodeselahia, M. A. Vesaghia, A. shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, Applid surface science vol 255, pp 2730-2734, (2008).
- [35] : « oxyde de cuivre (I) », fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, (2009).
- [36] : Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures, 78e session, pp. T1-T21, 1989, (et pp. T23-T42, version anglaise).
- [37]: T. A. Rickard, « The Nomenclature of Copper and its Alloys », The Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland, vol 62, (2007).
- [38] : P. Bernard, «Étude du polissage mécano-chimique du cuivre et modélisation du processus d'enlèvement de matière », Thèse de doctorat, École Doctorale Matériaux de Lyon, (2006)
- [39] : Bianchi, P. Longhi, Corrosion Science, 13, 853(1973).

- [40] : Sili Moncef, « Contribution à l'étude des couches minces anti-corrosives déposées par pulvérisation cathodique », Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara Boumerdès, (2014).
- [41]: A. Fontana, J. Muijlder et R. Winand. *J. Electrochem. Acta* 30 (1985) 641.
- [42]: H. Messauadi, « Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion par la corrosion de cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Mémoire de Magister, Université 20 Aout 1955 Skikda, (2014).
- [43]: Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [44] : A. Fiala, thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat D'état en Chimie, Faculté des sciences, Département de Chimie Université Mentouri Constantine, 2007.
- [45] : Dieter Landolt, « Corrosion et chimie des surfaces des métaux » Presses polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [46] : B. A. Toms, Some observations on the flow of linear solutions through straight tubes at large Reynolds numbers, *Proc. 1st Int. Congress of Rheology*, Vol. II, p. 135 (North-Holland, 1948).
- [47]: K. J. Mysels, *Flow of Thickened Fluids*, U.S. Patent 2, 492, (1949) 173.
- [48] :K. Aoudia, « Nouvelles formulation de composes reducteurs de frottement hydrodynamique a base d'un polymere supramoleculaire : Etude electrochimique et rhéologique en milieu non- aqueux », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, 2015.
- [49] : N. Brinis, « Transport de matiere et cinetique electrochimique en milieu organique, peu conducteur : effet tensioactifs non- ioniques », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2015).
- [50] : P.G. deGennes ; « Quelques reflexions sur la dynamique des chaînes flexibles » ; *J. de Chimie Physique*, 76 (9) (1979) 763.
- [51]: O. Cadot, D. Bonn et S. Douady; Turbulent drag reduction in a closed flow system: Boundary layer versus bulk effects», *Physics of Fluids*, 10 (1998) 426.
- [52] : B. Herzhaft, « Additifs réducteurs de perte de charge en écoulement », *Oil & Gas Science and Technologie*, rev. IFP, 55 (5) (2000) 501.
- [53]: C. Deslouis, « Microscopic aspects of surfactants action on flow induced corrosion », *Electrochem. Acta*, 48 (2003) 3279.
- [54]: P. G. De Gennes, Towards as scaling theory of Drag Reduction, *Physica* 140A, North Holland Physics Publishing Division, (1986).

- [55] :A. Gyr, H. W. Bewersdorff, Drag Reduction of Turbulent Flows by Additives, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1995).
- [56]: E. Sabadini, K. R. Francisco, and L. Bouteiller, Bis-Urea-Based Supramolecular Polymer: The First Self-Assembled Drag Reducer for Hydrocarbon Solvents, Langmuir, 26(3), (2010) 1482–1486.
- [57] : K. Aoudia, N. Brinis, L. Chaal, B. Saidani, L. Benyahia, C. Chassenieux, C. Deslouis, « Electrochemical characterization of viscoelastic solutions of supramolecular polymers in phosphonium-based ionic liquids », Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, Elsevier, 2015, 744, pp.101-109.
- [58] : M. Talantikite, « Caractérisation structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de trains », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2017).
- [59] : M. Talantikite, K. Aoudia, L. Benyahia, L. Chaal, C. Chassenieux, C. Deslouis, C. Gaillard, B. Saidani, « Structural, Viscoelastic, and Electrochemical Characteristics of Self-Assembled Amphiphilic Comblike Copolymers in Aqueous Solutions », Journal of Physical Chemistry B, American Chemical Society, 2017, 121 (4), pp.867 - 875.
- [60] :L. Chaal, «caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulement forts », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2005).
- [61]: C. Tanford, «the hydrophobic effect», Wiley, New York, (1973).
- [62]:W. Blockzijl, J.B.F.N. Engberts, AngewChemIntEng, 32,1545, (1993).
- [63]: A. Laschewsky, "Molecular concepts, self-organisation and properties of polysoaps Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR", Springer Berlin / Heidelberg, 1995, p. 1.
- [64]: A. Laschewsky, L. Wattebled, M. Arotçaréna, J.-L. Habib-Jiwan, R. H. Rakotoaly, Langmuir (2005), 21, 7170.
- [65] : F. Dutertre, « structure et propriétés rhéologiques d'auto-assemblage de copolymères amphiphiles cationiques en peigne », Thèse de doctorat, Université de Maine, (2014).
- [66] : I. Iliopoulos, Current Opinion in Colloide & Interface Science (1998), 3, 493.
- [67]: Y. Chang, C.L. McCormick, Water-Soluble Copolymers. 49. Effect of the Distribution of the Hydrophobic cationic Monomer Dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium

Bromide on the Solution Behavior of Associating Acrylamide Copolymers, *Macromolecules*, 26, 6121-6126, (1993).

[68]:F. Dutertre, C. Gaillard, C. Chassenieux, T. Nicolai, Branched Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604-7612, (2015).

[69] : F. Dutertre, L. Benyahia, C. Chassenieux, T. Nicolai, «Dynamic mechanical properties of networks of wormlike micelles formed by self-assembled comb-like amphiphilic copolyelectrolytes», *Macromolecules*, 49,7045-7053, (2016).

Chapitre II

DISPOSITIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTAUX

Chapitre II

DISPOSITIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons les méthodes utilisées et décrivons le dispositif approprié pour les mettre en œuvre lors de l'étude du problème de corrosion du cuivre dans une solution HCl.

La première partie, relative aux procédures expérimentales, est consacrée tout d'abord à la présentation des solutions électrolytiques. Dans la suite de cette partie, sont présentés les dispositifs de mesure et le montage électrochimique. La deuxième partie est consacrée aux méthodes d'études électrochimiques, stationnaires et non stationnaires. Dans la troisième et dernière partie, sont présentées les techniques d'analyse et de caractérisation des films d'oxydes de cuivre.

II.1. Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante et en milieu aéré dans une cellule en verre pyrex de 50 ml contenant l'électrolyte et les électrodes. Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

II.1.1. Milieu d'étude

Les tests de corrosion ont été réalisés dans les milieux suivants :

- Des solutions d'acide chlorhydrique (10mM, 25mM et 35mM) préparées par dilution de HCl concentré 1M dans l'eau distillée et constituant le milieu corrosif.

Pour les tests d'inhibition, nous avons utilisé le composé organique suivant :

- Un polysavon 80C12 dont les propriétés d'auto-assemblage dans l'eau conduit à des micelles cylindriques branchées et à des gels, nous avons eu l'idée de le tester pour atteindre nos objectifs.

La synthèse du polysavon 80C12 a été réalisée à l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) France.

La synthèse du polysavon « 80C12 » se fait en deux étapes :

Dans ce travail, nous avons utilisé une concentration en 80C12 de l'ordre de 10 g/l.

II.1.2. Le matériau

Les échantillons de cuivre étudiés sont constitués d'un barreau de cuivre. Ils ont la forme d'une tige de 0.8 cm^2 de diamètre et présentent une surface de travail plane et circulaire de $0,5 \text{ cm}^2$. L'échantillon est maintenu en place dans un embout cylindrique en téflon ; une couche de résine coulée entre l'échantillon et l'embout assure une bonne étanchéité.

II.1.3. Electrodes

Les essais sont réalisés dans une cellule aérée, munie d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS), d'une contre électrode en platine et d'une électrode tournante, type TACCUSSEL EDI 201, reliée à l'unité d'asservissement (figure II-1).

Pour maintenir le régime laminaire au voisinage de l'électrode, la vitesse de rotation varie dans l'intervalle 0 - 1500 tours par minute (tr/mn).

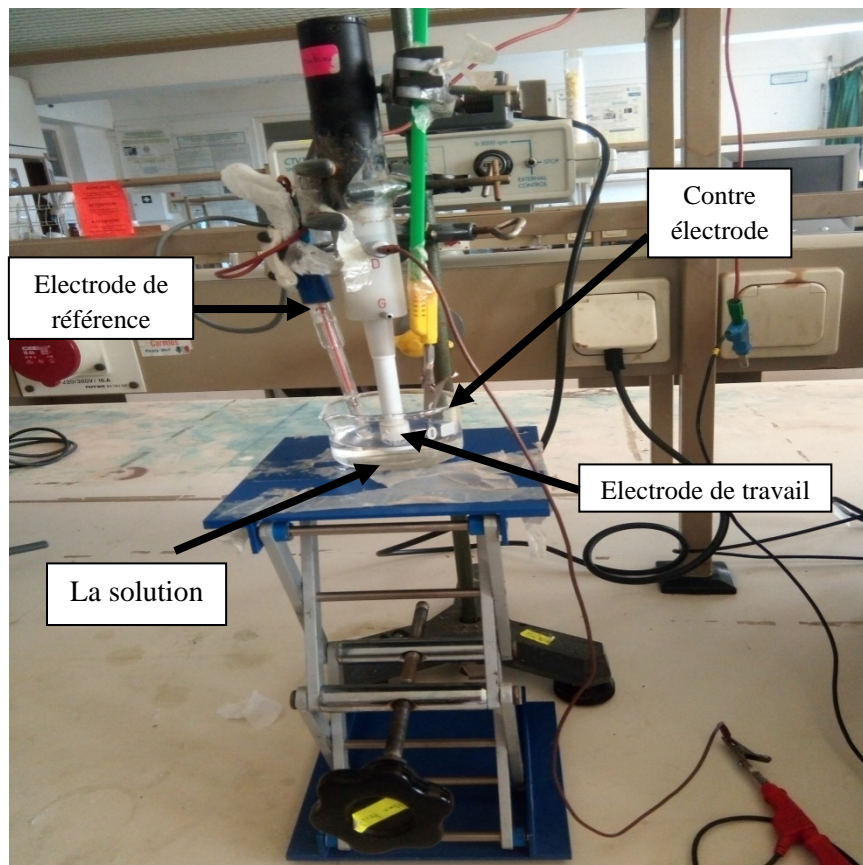


Figure II.1 : Montage de la cellule électrochimique.

II.1.3.1. Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est un disque de cuivre adapté sur un dispositif tournant dont la vitesse de rotation peut varier de 0 à 5000 tr/mn. L'utilisation d'un disque tournant présente l'avantage de réaliser une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode de travail et offre donc la possibilité d'étudier le comportement de cette électrode dans des conditions hydrodynamiques bien définies.

Avant chaque essai, la surface de l'électrode de travail est polie aux papiers abrasifs de carbure de silicium jusqu'à la granulométrie 1200, rincée abondamment à l'eau distillée et essuyée avec du papier absorbant.

II.1.3.2. Electrode de référence (ER)

L'électrode utilisée est au calomel saturé (ECS), placée près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique. Tous les potentiels indiqués dans ce travail sont donnés par rapport à cette électrode et leur unité est alors notée V/ECS.

II.1.1.3. Contre électrode (CE)

Aussi appelée électrode auxiliaire. C'est une grille de platine de grande surface supérieure à celle de l'électrode de travail son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

II.2. Dispositifs expérimentaux

Les trois électrodes sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat (PGSTAT 30) (figure II.2) qui fixe un courant de consigne ou qui contrôle un balayage de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un ordinateur assure l'acquisition des données par le logiciel d'acquisition Autolab. Les techniques d'analyses utilisées dans cette étude sont la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les diagrammes d'impédances électrochimiques ont été réalisés en mode potentiostatique et en régime linéaire avec un signal sinusoïdal de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points par décade.

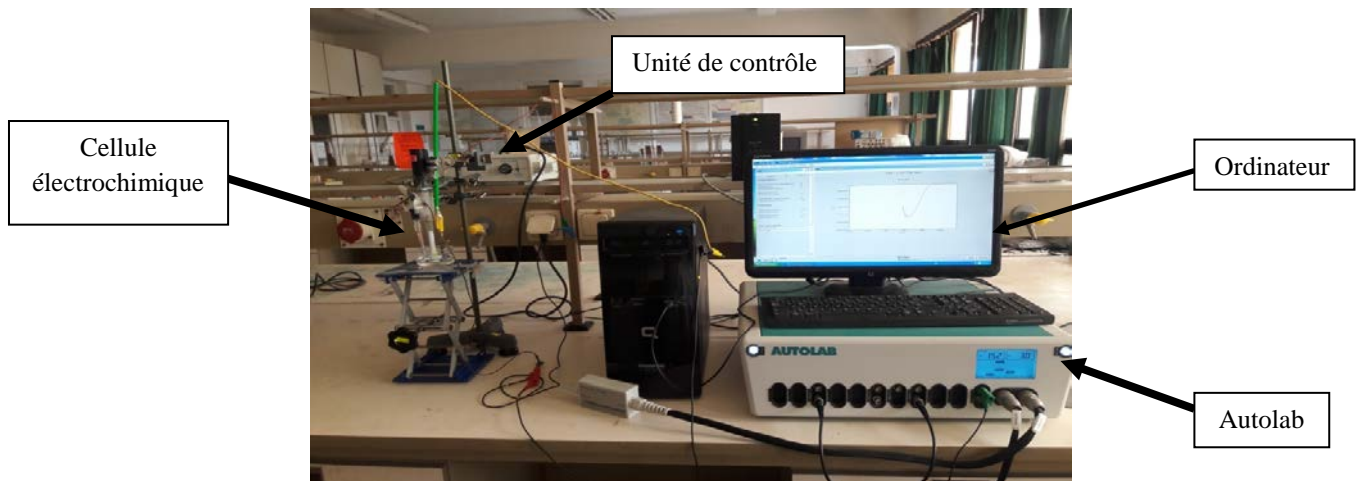


Figure II.2 : Photo du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

II.3. Techniques expérimentales

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques électrochimiques utilisées dans cette étude. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes dites quasi-stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.3.1. Techniques quasi-stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

II.3.1.1. Courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale généralement $E_{(i=0)}$ jusqu'à une valeur limite $E_{(1)}$ et à enregistrer la réponse en courant. On obtient ainsi des courbes de polarisation $i=f(E)$ renseignant sur les processus électrochimiques mis en jeu. La tension E mesurée contient, outre la tension V qui existe entre l'électrode de travail et la référence, un terme $Re.I$ dû à la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

La tension E s'écrit comme suit [1] :

$$E=V+ReI \quad (II.1)$$

Re: résistance de l'électrolyte (Ω), I : intensité de courant (A), V : tension de l'électrode de travail (V)

La chute ohmique est minimisée en plaçant dans la cellule d'électrolyse l'électrode de référence approximative proche ($\approx 2\text{mm}$) de l'électrode de travail [2].

L'analyse des courbes intensité-potentiel $i_f(E)$ permet :

- D'étudier le comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif
- De déterminer le courant de corrosion i_{corr} à partir de la résistance de polarisation R_p obtenue par l'inverse de la pente de la courbe $i(E)$ au voisinage du potentiel libre de corrosion $E_{(i=0)}$

En supposant une attaque uniforme, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal, exprimée en épaisseur de matériau dissout par unité de temps, est reliée au courant de corrosion i_{corr} et à la vitesse de corrosion V_{corr} par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (\text{II.2})$$

Où

M : masse molaire du métal (g/mol)

F : nombre de Faraday ($F = 96500$ Coulombs/mol)

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

ρ : la masse spécifique du métal (g/cm^3).

Les valeurs de la vitesse de corrosion du cuivre sont calculées en adoptant :

$$M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g/mol}, n(\text{Cu}) = 2, \rho(\text{Cu}) = 8.96 \text{ g/cm}^3.$$

Pour déterminer expérimentalement 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, et la résistance de polarisation (R_p), une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II.3).

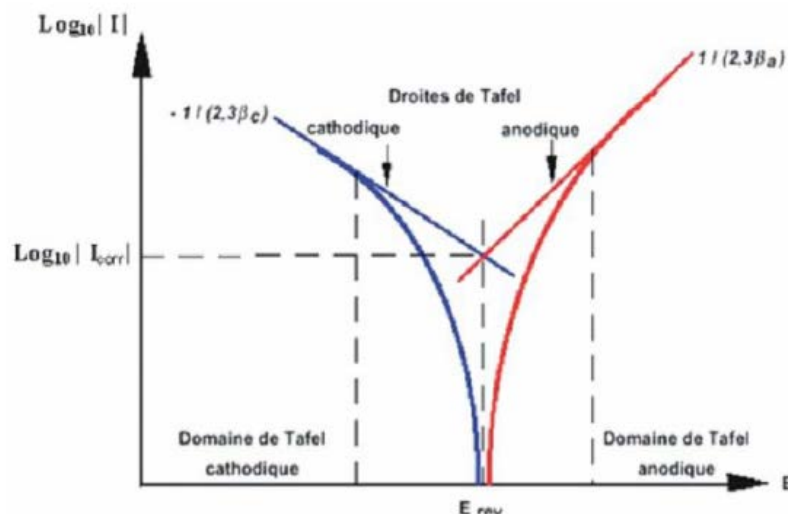


Figure II.3 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droit de Tafel [2].

III.3.1.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert (PCO)

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

II.3.2. Les techniques transitoires

Les techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué: une impulsion, un balayage ou une modulation.

- ✓ Méthode impulsionnelle: la chronoampérométrie;
- ✓ La méthode par modulation: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).
- ✓ La méthode à balayage en potentiels: la voltamétrie;

II.3.2.1. Méthodes impulsionnelle

▪ Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel avec le temps à un courant nul. Le potentiel mesuré est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}) ou potentiel d'abandon dans le cas d'une électrode métallique oxydable. Elle présente l'avantage d'éviter toute perturbation du système. A l'aide des diagrammes de Pourbaix et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'identifier le processus qui se déroule à la surface ; corrosion ; passivation ou immunité [3].

Cette méthode permet dans certains cas d'apprendre des informations préliminaires utiles: formation d'un film protecteur ou activation de la surface [4].

- **La chronoampérométrie**

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface.

II.3.2.2. Méthode à balayage en potentiels

II.3.2.2. 1 Voltampérométrie

Nous nous intéressons principalement à la réduction électrochimique qui permet d'étudier les couches d'oxydes formées à la surface du cuivre.

L'objectif de la voltampérométrie est de suivre l'évolution de l'intensité I du courant (Circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode disposé de façon à ce que la densité de courant sur l'électrode de travail soit aussi uniforme que possible), en fonction du potentiel E appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiel de l'électrode de travail varie de façon linéaire avec le temps et la variation de courant enregistrée. Ainsi une courbe $I=f(E)$ est obtenue pour chaque expérience réalisée. Le voltammogramme qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode [8].

- **Détermination de l'épaisseur des films d'oxyde**

Les courbes cathodiques permettent de connaître la quantité d'électricité qu'il a fallu pour réduire chacun des produits Q (mC/cm^2). Ainsi en appliquant la loi de Faraday [9] :

$$\delta(\text{Å}) = 10^3 \frac{Q \cdot V}{n \cdot F} \quad (\text{II.3})$$

Avec : Q = Quantité de charges électrique cathodiques (mC/cm^2)

V = volume molaire de Cu_2O ($23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

n = nombre d'électron échangés ($n=2$)

F = constante de Faraday = 96500 C/mol.

II.3.2.3. La méthode par modulation: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse....) d'une réaction globale lorsqu'elles ont des constantes de temps suffisamment différentes.

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse en courant ou en potentiel selon le type de régulation potentiostatique ou galvanostatique d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale, le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation [5].

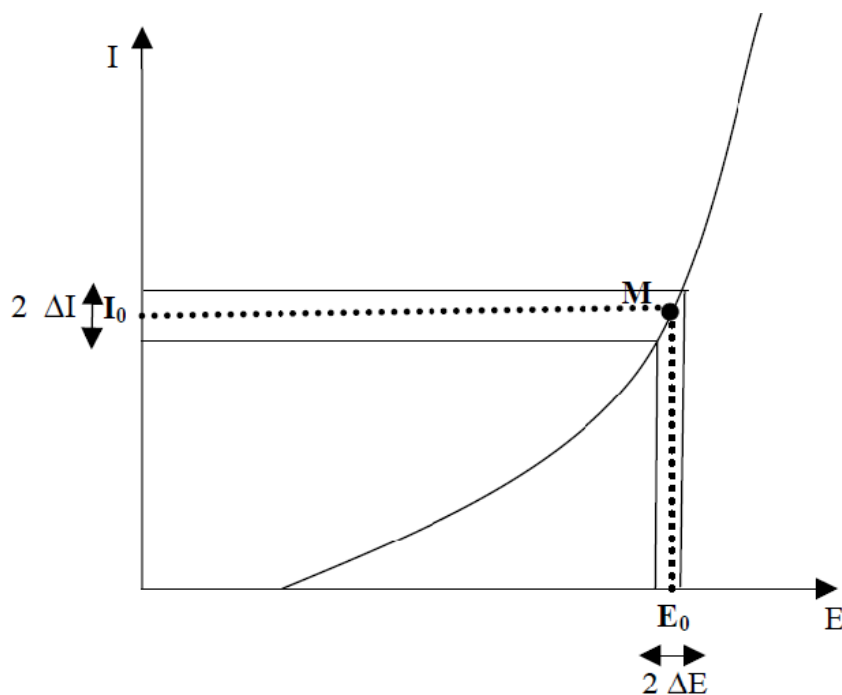


Figure II.4 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $M (E_0, I_0)$ [5].

L'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent un processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [6] :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charge)

- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine de basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption)

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel.

Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel est enregistré (figure. II.5). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et de l'allure de la courbe courant tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.3), avec ω la pulsation liée à la fréquence de modulation f par $\omega = 2\pi f$.

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \tag{II.4}$$

$|\Delta E|$ désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad \phi : \text{phase de la fonction de transfert}$$

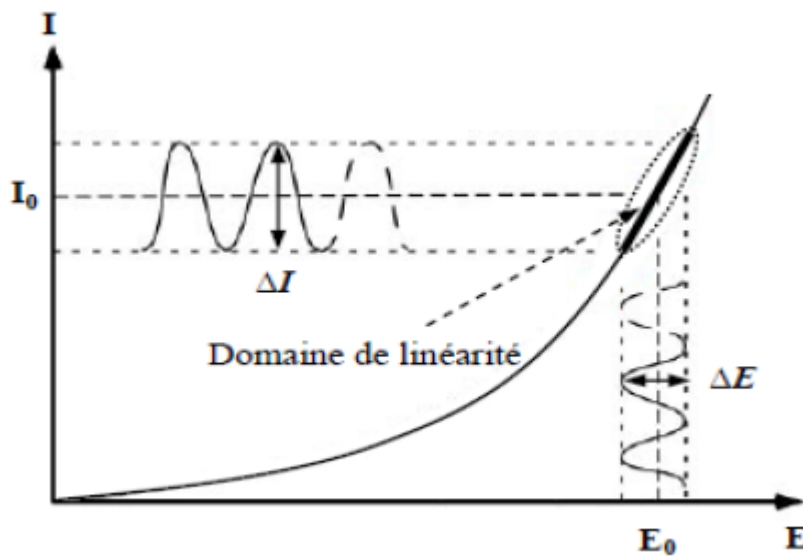


Figure II.5 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de Polarisation stationnaire $M(E_s ; I_s)$ [6].

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe [7] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(j\phi) \tag{II.5}$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e. $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

$|Z|$ représente le module et ϕ l'argument de l'impédance. Comme $|\Delta I|$ dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée [5].

L'impédance $Z(\omega)$ d'une interface électrochimique est un nombre complexe qui peut être représenté en coordonnées cartésiennes ou polaires :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) \quad (\text{II.6})$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.7})$$

Où Z' et Z'' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de $Z(\omega)$, toutes les deux sont en fonction de ω . L'impédance peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist ($\text{Im}(Z)$ - $\text{Re}(Z)$) ou dans le plan de Bode :

$$(\log|Z| - \log f \text{ et } \phi - \log f) \quad (f = \omega 2\pi) \quad (\text{II.8})$$

L'impédance d'interface métal-électrolyte a pour expression générale :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_f(\omega)}{1 + j\omega C_{dc} Z_f(\omega)} \quad (\text{II.9})$$

R_e : Résistance de l'électrolyte.

Z_f : Impédance faradique provenant du processus électrochimique de transfert d'électrons à travers l'interface.

C_{dc} : Capacité de double couche [7].

▪ Représentation de spectre d'impédance:

Deux représentations sont possibles la représentation de Bode et la représentation de Nyquist.

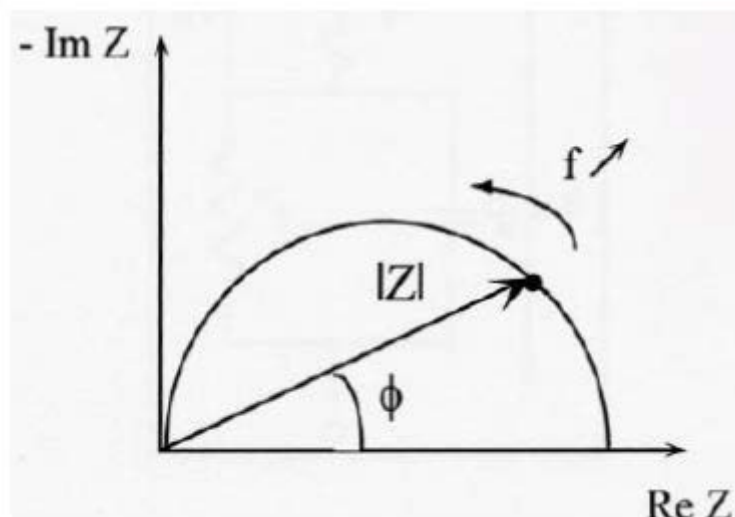


Figure II.6 : Exemple d'un diagramme de Nyquist [6].

II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX), permet d'étudier la structure cristalline des couches minces déposées sur une plaque et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former à l'interface entre le métal et la substance déposée. La diffraction des rayons X est la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux.



Figure II.7 : Diffraction des rayons X

II.3.3.1. Principe de la diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = p\lambda$$

λ : est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

d : la distance entre les plans réticulaires.

θ : l'angle du faisceau incident (généralement $\theta = 20^\circ$).

p : l'ordre de diffraction.

Lorsque l'ensemble des rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les longueurs d'onde réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur. La diffraction des rayons est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand

nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallines, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture [10].

Références bibliographiques

- [1]: V. G. Levich, «Physicochemical hydrodynamics», prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, (1962).
- [2]: F. Boumeguet, D. Iabbassen, « Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », mémoire de master, université de Bejaia, (2017).
- [3]: K. Rahmouni, «Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce», Thèse de doctorat, Université Paris VI, France (2005).
- [4]: S. Boukerche, « Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO_3) », mémoire de magister, université de Badji Mokhtar-Annaba, (2012).
- [5]: R. Leila, « Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer », Thèse de doctorat, Université de Reims, (2007).
- [6]: J. B. Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages : Al-Cu », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [7]: I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, « Electrochemical Corrosion Testing », ASTM STP 727, (1981).
- [8]: K. Aoudia, « comportement électrochimique de la cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde performe en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », Mémoire magister, université de Bejaia, (2009).
- [9]: Y. Feng, W. K. Teo, K. S. Siow, K. L. Tan and A. K. Hsieh, « The corrosion behaviour of copper in neutral Tap water. Part I: corrosion mechanisms », Corrosion Science 38, 369-385, (1996).
- [10]: N. Sait, D. Amrane «Elaboration et caractérisation de films d'oxyde de cuivre électrodéposés pour des applications photovoltaïques », Mémoire de master, université de Bejaia, (2017).

Chapitre III

Étude de la corrosion du cuivre en milieu HCl

Chapitre III

Étude de la corrosion du cuivre en milieu HCl

III.1 Introduction

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

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. Dans ce chapitre, nous allons étudier le phénomène de corrosion du cuivre en milieu HCl par les méthodes électrochimiques déjà citées dans le chapitre II.

L'objectif de ce travail est de montrer le rôle d'un polysavon (80C12) réducteur de frottement hydrodynamique sur l'inhibition de la corrosion du cuivre sous conditions d'écoulements laminaire et montrer l'effet de synergie qui en résulte. De ce fait, Avant de fixer la concentration en HCl à étudier nous avons d'abord préparé des solutions de 80C12 à 10 g/L auxquelles on a ajouté différentes quantités de HCl, de manière à visualiser l'impact de l'ajout de cet électrolyte sur le diagramme d'état du polymère à température ambiante.

L'observation à l'œil nu de l'état macroscopique des solutions préparées a permis de distinguer différents comportements. En effet, les solutions peuvent se présenter sous forme de liquides limpides, de gels limpides ou turbides ou même être biphasiques (référence aux photos rapportées sur la Figure (III.1) : lorsque l'on ajoute HCl au polymère, une transition sol/gel est mesurée à 10 mM en HCl et une séparation de phase apparaît aux alentours de 40 mM.

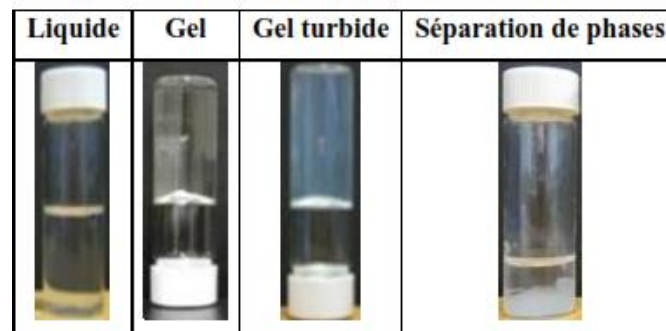


Figure III.1 : Figure récapitulative des états des solutions 10 g/L 80C12/HCl

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

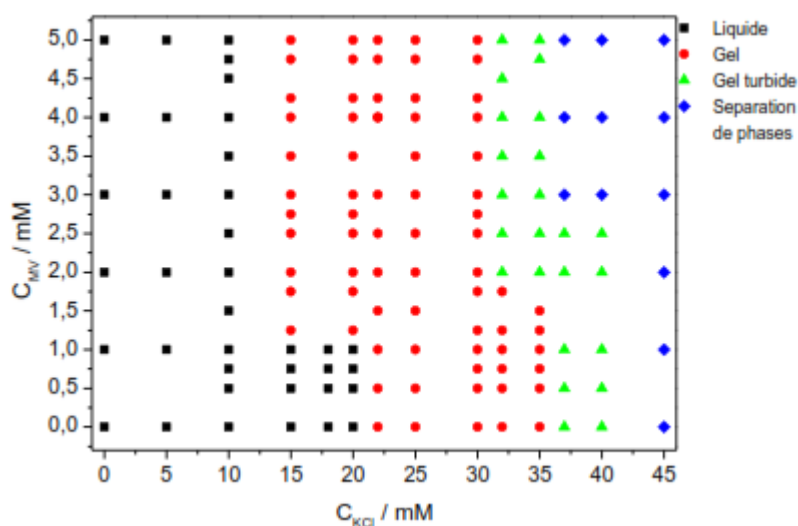


Figure III.2 : Diagramme d'état macroscopique de 10 g/L de 80C12 en présence de KCl, 20°C [1]

Ce diagramme d'état nous permet d'établir dans quel domaine de compositions 80C12/HCl nous allons pouvoir travailler pour disposer d'échantillons présentant des propriétés viscoélastiques c'est-à-dire dans le domaine « gel ». Par conséquent, nous avons choisi de mettre en œuvre nos essais électrochimiques à des concentrations de 10mM, 25mM et 35mM en HCl correspondant respectivement aux $pH = 2$, $pH = 1.6$ et $pH = 1.45$

III.2 Résultats obtenus sur le comportement du cuivre dans le milieu HCl

III.2.1 Courbes chronopotentiométrique

Avant d'étudier le comportement à la corrosion du cuivre en milieu acide aéré, il est important de suivre l'évolution de son potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.

L'évolution du potentiel de corrosion relatif à une électrode de cuivre (0.5 cm^2) plongée dans le milieu HCl en présence de différentes concentrations (10, 25 et 35Mm) sont enregistrées en fonction du temps. Les courbes obtenues à 0 tr/min et 1000tr/mn sont représentées sur la figure III.3.

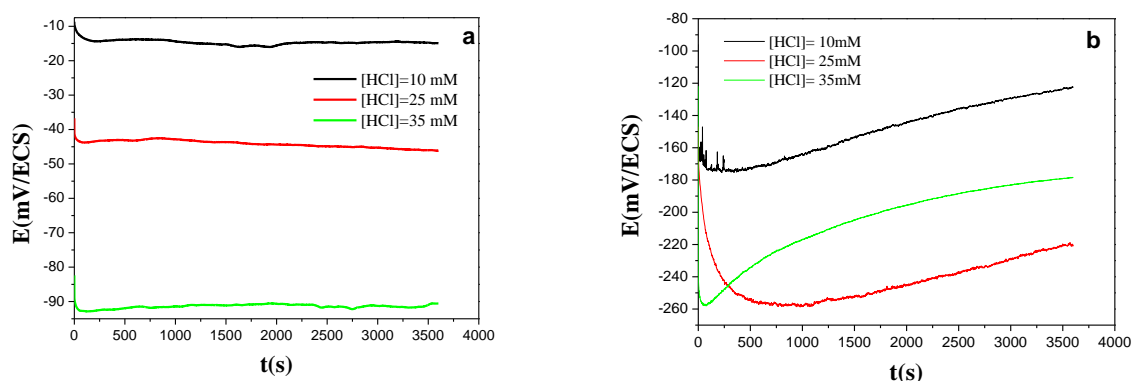


Figure III.3 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en milieu HCl aéré (10, 25 et 35 mM), (a) 0tr/mn et (b) 1000tr/mn

Le suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps (figure III.3), pour deux vitesses d'agitations de l'électrode de cuivre, montre qu'ils ont un comportement différent. En effet, on note qu'a :

- 0tr/mn : On remarque un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives durant les premières minutes d'immersion, pour atteindre après 5 minutes d'immersion une valeur quasi-stationnaire de l'ordre de -13 mV/ECS à 10mM, -44 mV/ECS à 25mM et -92 mV/ECS à 35mM en HCl. Cette évolution du potentiel est en général associée à une dissolution continue du matériau dans le milieu d'étude.
- 1000tr/mn : un anoblissement du potentiel qui se stabilise vers -148mV/ECS à 10mM, -248mV/ECS à 25mM et -200 mV/ECS à 35mM. La valeur stationnaire est atteinte au bout de 30 min d'immersion. Ce comportement peut être associé à la formation d'une couche de produit de corrosion à caractère protecteur en surface.

Le temps de maintien de 30 minutes avant tracé des courbes est indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante du potentiel, qui est nécessaire pour le tracé ultérieur de courbes de polarisation.

III.2.2 Courbes de polarisation $I(E)$

Les courbes intensité-potentiel sont tracées en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 10mV/s en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers les potentiels de plus en plus négatifs ou positifs selon la polarisation, cathodique ou anodique respectivement. Les courbes $i(E)$ sont tracées après 30 minutes de maintien des échantillons dans le milieu d'étude. Les courbes anodique et cathodique du cuivre obtenues sur une

électrode immobile et à 1000 tr/mn en solution 10mM, 25mM et 35mM HCl sont représentées sur la figure III.4.

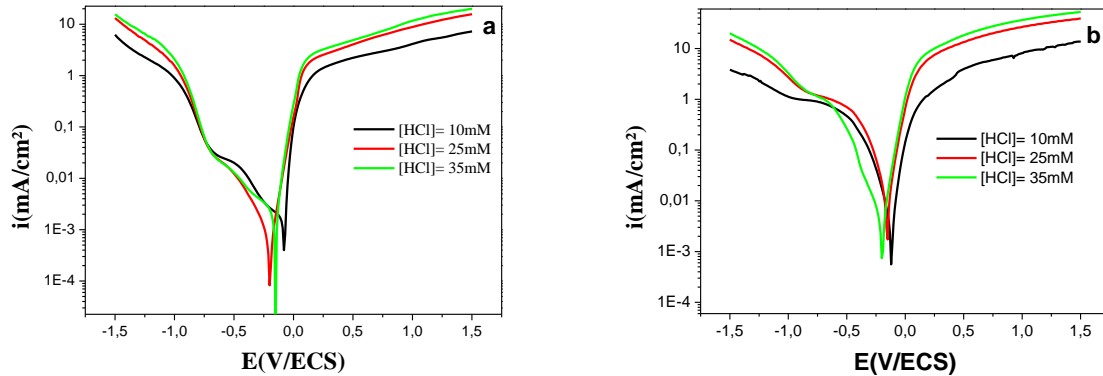


Figure III.4 : Courbes intensité-potential cathodiques et anodiques tracées sur une électrode de cuivre en solution HCl, (a) électrode immobile et (b) à 1000tr/mn.

III.2.2.1 Comportement anodique

Coté anodique, dans tout le domaine de potentiel étudié ($E_{i=0} \leq E \leq 1.5$ V/ECS), le courant i augmente avec le potentiel appliqué E et la courbe $i(E)$ anodique obtenue dans les trois milieux, ne présente aucun domaine de passivation (figure III.4), ce qui traduit une dissolution active du métal.

III.2.2.2 Comportement cathodique

Coté cathodique, l'analyse des courbes $i(E)$ cathodiques obtenues en solution HCl (10mM, 25mM et 35mM) (figure III.4) met en évidence trois domaines de potentiels :

Dans le premier domaine de potentiel compris entre le potentiel libre de corrosion du cuivre et -0.5 V/ECS, on observe un pic de réduction dont l'intensité est plus importante à 0tr/mn (figure III.5). Ce pic est attribué à la formation d'un film d'oxyde de cuivre natif à l'air qui se développerait éventuellement en solution. Sur la nature de cet oxyde certains auteurs pensent que c'est une variété de l'oxyde de cuivre Cu_2O , qui se forme à l'air avant d'introduire l'échantillon dans le milieu électrolytique [4, 5, 6] selon la réaction :



Certaines autres équipes [7, 8] l'ont par contre considéré comme étant de la nantokite, $CuCl$.

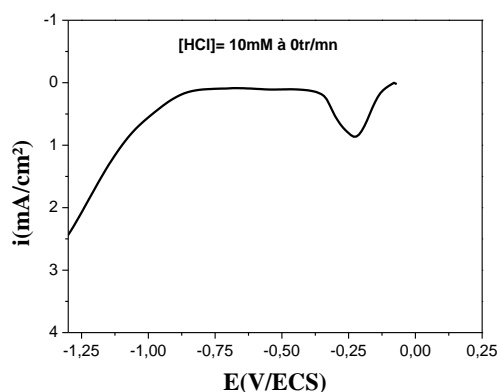


Figure III.5 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl (10mM) après 5 minutes d'immersion de l'électrode et à $\Omega=0$ tr/mn

Le second domaine de potentiels (-0.5 V/ECS à -1/ECS) est caractérisé par un plateau où le courant reste constant. Cette valeur constante du courant, appelée courant limite de diffusion, traduit la réduction de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode de cuivre, selon la réaction :



Le troisième domaine correspond aux potentiels les plus négatifs $E < -1$ V/ECS où le courant augmente rapidement, dans ce domaine se développe la réduction de l'eau selon :



III.2.2.3 Influence de la concentration en chlorure

Dans ce travail, nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'influence de la concentration en chlorure sur le comportement du cuivre en milieu HCl. Pour ce faire, différentes quantités en HCl ont été ajoutées au milieu d'étude. Les courbes $I(E)$ obtenues après un maintien de 30 minutes à une vitesse de rotation de 0 tr/mn et 1000 tr/mn au potentiel de corrosion sont également regroupées sur la figure III.4.

On remarque que la quantité en HCl n'a pas d'influence notable sur les courbes cathodiques enregistrées. Par contre, l'examen de figure III.4 montre une influence très nette de la concentration en chlorure sur le comportement anodique du cuivre. Un léger déplacement des valeurs de potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques est constaté avec l'augmentation de la concentration en HCl, qui est vraisemblablement lié à la nature plus corrosive du milieu entraînant ainsi une augmentation du courant de corrosion.

Le courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} ainsi que la résistance de polarisation (R_p) du cuivre peuvent être obtenus par extrapolation des courbes de Tafel cathodique et anodique.

vitesse d'attaque v_{corr} , exprimée en épaisseur de matériau dissous par unité de temps, est reliée au courant de corrosion i_{corr} par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (III.4)$$

où M : masse molaire du métal (g/mol) ;

F : constante de Faraday ($F=96500$ C/mol) ;

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation du métal;

ρ : est la masse spécifique du métal (g/cm^3).

Les valeurs de la vitesse de corrosion du cuivre sont calculées en adoptant les valeurs numériques suivantes :

$M(\text{Cu}) = 63.5$ g/mol ; $n(\text{Cu}) = 2$; $\rho(\text{Cu}) = 8.96$ g/cm; $F=96500$ C/mol.

Dans le tableau III.1 sont regroupées les valeurs obtenues de E_{corr} de i_{corr} ainsi que la vitesse d'attaque du cuivre en milieu HCl (10mM, 25mM et 35mM) pour deux vitesses d'agitations 0tr/mn et 1000tr/mn.

Tableau III.1 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} à deux vitesses de rotation dans le milieu HCl (10mM, 25mM et 35mM) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.

[HC] (mM)	$\Omega = 0\text{tr/mn}$				$\Omega = 1000\text{tr/mn}$			
	E_{corr} (mV/ECS)	R_p (KOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)	E_{corr} (mV/ECS)	R_p (KOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)
10	-73	14,59	6.076	0.007	-116	10,5	492,6	0.5705
25	-140	74,81	9.361	0.0108	-154	41,98	569,3	0.6593
35	-185	21,34	9.428	0.0109	-195	11,1	822,3	0.9523

L'analyse de ces résultats montre clairement qu'aussi bien les conditions hydrodynamiques que la nature du milieu entraînent une influence sur la vitesse de corrosion de notre métal. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que celle de la concentration en chlorure provoquent une augmentation significative du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion.

III.2.2.4 Influence de la vitesse de rotation

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques relatives à une électrode de cuivre en milieu HCl (10mM, 25mM et 35mM), sont enregistrées pour différentes vitesses de rotation (figure III.6). Ces courbes ont été obtenues après un maintien de 30 minutes au potentiel de corrosion.

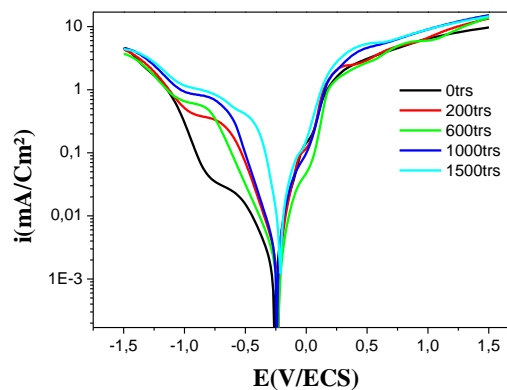


Figure III.6 : Courbes intensité-potential cathodiques et anodiques tracées sur une électrode de cuivre en solution HCl (10mM) pour différentes vitesses d'agitations de l'électrode.

Nous remarquons qu'au voisinage du potentiel libre, la cinétique est indépendante du transport de matière. Ce qui nous permet d'affirmer que le courant de corrosion est indépendant du transport de matière dans cette région.

De ces courbes deux domaines de potentiel peuvent être distingués :

Du côté anodique, on remarque une dissolution active du métal caractérisée par une augmentation importante du courant avec l'augmentation du potentiel.

Du côté cathodique, à toutes les valeurs étudiées de la vitesse de rotation, de 0 à 1500 tr/mn, le palier de diffusion de l'oxygène est bien défini, le courant restant sensiblement constant dans un large domaine de potentiels (de -0.5 à -1 V/ECS). La hauteur du palier de diffusion et le courant limite de diffusion i_l de l'oxygène, augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode.

Un comportement similaire est obtenu pour les deux autres concentrations en HCl à savoir 25 et 35mM.

L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode peut avoir deux effets sur le comportement du métal :

- Augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre suite à l'accélération de la diffusion de l'oxygène dissous vers la surface métallique (corrosion électrochimique). La valeur

théorique du courant limite de diffusion i_l de O_2 est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de rotation $\Omega^{1/2}$ de l'électrode, obéissant à l'équation de Levich :

$$I_l = 0,62.n.F.S.D^{2/3}.v^{-1/6}.\Omega^{1/2}.C_\infty = K.\Omega^{1/2} \quad (III.5)$$

Avec :

n : nombre d'électrons échangés

F : Faraday 96500 (C/mol)

S : surface de l'électrode de travail (cm^2)

D : coefficient de diffusion de l'espèce ($cm^2.s^{-1}$)

Ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail ($rad.s^{-1}$)

ν : viscosité cinématique du milieu ($cm^2.s^{-1}$)

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

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

- Augmentation de la vitesse de corrosion du métal provoquée par action mécanique du déplacement du fluide (érosion).

Afin de vérifier le critère de Levich, les valeurs du courant limite de diffusion i_l de O_2 , lues sur le palier de diffusion pour les différentes vitesses de rotation étudiées et à différentes concentrations en HCl, sont consignées sur la figure III.7.

Sur les courbes $i_l=f(\Omega^{1/2})$, le courant limite de diffusion de l'oxygène est une fonction linéaire de $\Omega^{1/2}$ (figure III.7) qui ne passe pas par l'origine, le critère de Levich est vérifié dans toute la gamme étudiée de la vitesse de rotation pour la réaction de réduction de l'oxygène sur le cuivre.

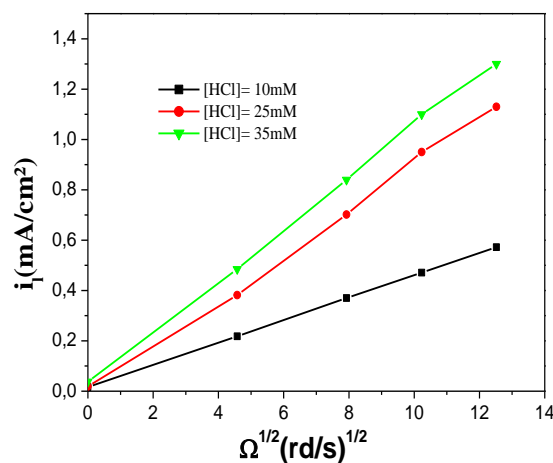


Figure III.7 : Courant limite de diffusion i_l de l'oxygène obtenu sur une électrode tournante de cuivre en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\Omega^{1/2}$ de l'électrode. Solutions HCl 10, 25 et 35mM.

L'ordonnée à l'origine s'explique généralement dans la littérature [9] par :

- Présence d'une réaction secondaire contrôlée par un transfert de charge.
- présence de la diffusion dans une couche poreuse solide.

Dans notre cas, nous pensons que cette ordonnée non nulle à l'origine est due à la fois au développement d'une couche de diffusion d'épaisseur variable, liée à la non uniformité à la surface de l'électrode du flux d'oxygène par convection naturelle [10], et à la présence d'un dégagement d'hydrogène parallèlement à la réaction principale de réduction de l'oxygène dissous [11].

III.2.2.4.1 Détermination de la vitesse de corrosion du cuivre à diverses vitesses de rotation et dans différents milieux:

Compte tenu des résultats obtenus dans cette étude qui montrent que le comportement du cuivre en milieu HCl est contrôlé par diffusion de l'oxygène dissous, nous avons déterminé de manière très simple la densité de courant de corrosion de notre métal en l'assimilant à celle obtenue sur le palier de diffusion de l'oxygène.

La représentation de Tafel des courbes de polarisation enregistrées sur le cuivre en milieu HCl à 10 mM et 35mM pour différentes vitesses de rotation est donnée sur les figures III.8 et III.9.

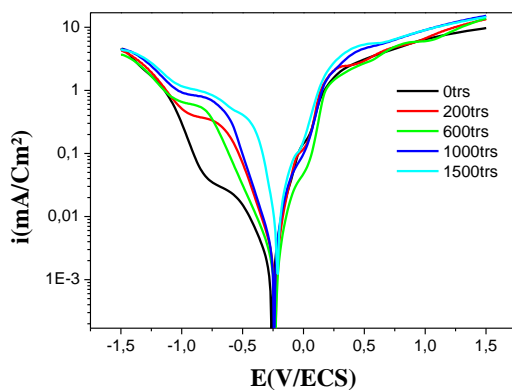


Figure III.8 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl 10mM, à différentes vitesses de rotation

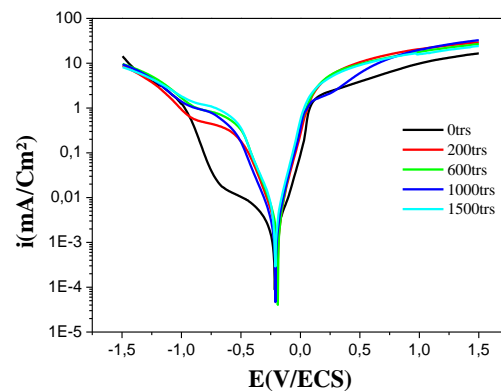


Figure III.9 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl 35mM, à différentes vitesses de rotation

Les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} , de la densité de courant i_{corr} et la vitesse d'attaque du cuivre en milieu HCl (10mM et 35mM) pour différentes vitesses de rotation sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} et V_{corr} à diverses vitesses de rotation dans le milieu HCl (10 et 35mM) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.

Ω (tr/min)	[HCl]= 10mM			[HCl]= 35mM		
	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)	E_{corr} (V/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)
0	-0.13	113.4	0.13	-0.15	232	0.264
200	-0.13	180	0.205	-0.21	253	0.289
600	-0.11	238	0.27	-0.20	304	0.347
1000	-0.16	382	0.44	-0.19	490	0.559
1500	-0.12	468	0.53	-0.20	510	0.582

D'après les résultats illustrés dans le tableau III.2, on constate une augmentation de la vitesse de corrosion du cuivre avec la vitesse de rotation de l'électrode observée dans le domaine de 0 à 1500tr/mn due à l'intensification du transport de l'oxygène dissous depuis le sein de la solution vers la surface de l'électrode.

III.2.2.5 Influence du temps d'immersion

La figure III.11 représente les courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre maintenu à 0tr/mn et 1000tr/mn dans le milieu HCl 10mM après différents temps d'immersion de l'électrode au potentiel d'abandon.

L'examen des courbes de réduction de l'électrode immobile montre la présence de pics sur toutes les courbes enregistrées quelque soit le temps d'immersion. Lorsque ce facteur augmente, on obtient des pics de plus en plus intenses qui se décalent légèrement vers des potentiels plus négatifs. Les données bibliographiques s'accordent pour l'attribuer à l'oxyde Cu_2O [12, 13] dont la réduction s'effectue selon la réaction suivante :



Il semblerait aussi qu'il n'existe globalement qu'un seul oxyde à la surface du cuivre quelque soit la durée de séjours. Il s'agit de l'oxyde cuivreux, Cu_2O , comme en témoigne, en outre, les résultats des analyses DRX (figure III.10)

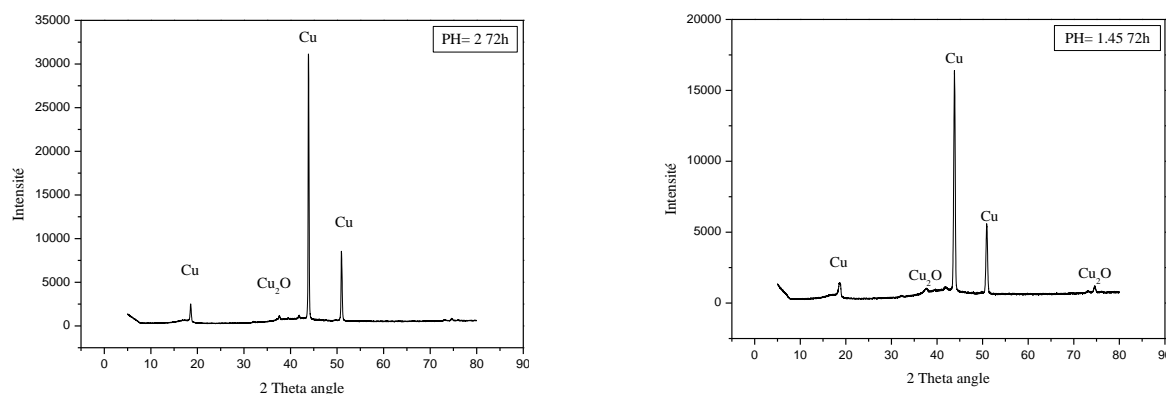
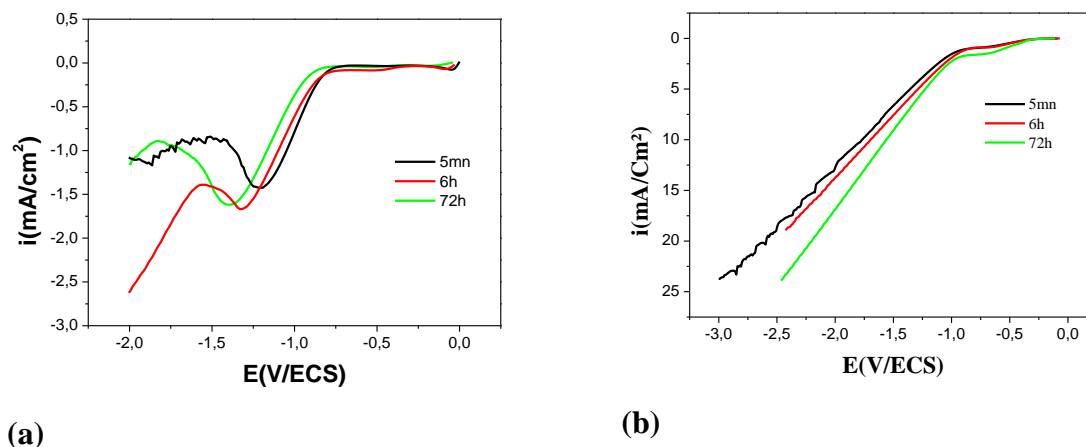


Figure III.10: Diffractogramme obtenu sur un échantillon de cuivre immergé durant 72 heures dans le milieu HCl pH= 2 (10mM) et pH=1.45 (35mM).

Cependant, aucun pic de réduction n'est observé sur les courbes cathodiques enregistrées à 1000tr/mn, ce qui indique que l'hydrodynamique entraîne une influence sur la vitesse de formation de films d'oxydes de cuivre susceptible de protéger le métal de son environnement.



(a)

(b)

Figure III.11 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl (10mM) après différents temps d'immersion de l'électrode, (a) 0 tr /mn (b) à 1000 tr /mn

Nous avons, en outre, relevé une augmentation de l'intensité de ce pic avec l'augmentation de la concentration en HCl (figure III.12) ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [13] qui montrent également une sensibilité de ce pic aux valeurs de pH du milieu. Cet effet se traduit par un déplacement du potentiel du pic vers des valeurs plus négatives et une augmentation de son intensité avec l'augmentation de la concentration en chlorure.

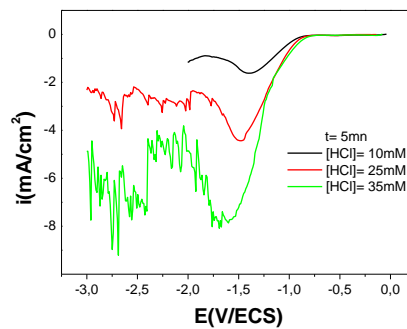


Figure III.12 : Courbes cathodiques relatives à une électrode de cuivre immobile obtenues après un maintien de 5mn dans le milieu HCl (10, 25 et 35mM).

Nous avons également constaté qu'au delà de 6h de maintien de l'électrode dans les différents milieux HCl (10, 25 et 35mM), la surface de l'électrode de cuivre immobile est uniformément recouverte d'une couche d'oxyde de couleur rougeâtre. Alors que sur les électrodes maintenus sous agitation la couche d'oxyde se forme mais pas de façon homogène. (Figure III.13)



Figure III.13 : Etat de surface d'une l'électrode de cuivre après 24 heures d'immersion dans une solution [HCl]=35mM a) 0tr/mn, b) 1000tr/mn

L'épaisseur des couches d'oxyde formées peut être calculée à partir de la loi de Faraday :

$$\delta(A^\circ) = 10^5 \frac{Q \cdot V}{n \cdot F} \quad (\text{III.7})$$

où Q représente la charge cathodique, V le volume molaire de Cu_2O ($V = 23,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) n le nombre d'électrons échangés ($n=2$) et F la constante de Faraday.

III.2.2.5.1 Détermination de la vitesse de corrosion du cuivre après différents temps d'immersion du cuivre dans différents milieux

La représentation de Tafel des courbes de polarisation enregistrées sur le cuivre en milieu HCl à 10 mM et 35mM pour différents temps d'immersion et pour une vitesse de rotation de 1000tr/mn est donnée sur les figures III.14. Un comportement similaire est obtenu sur une électrode statique.

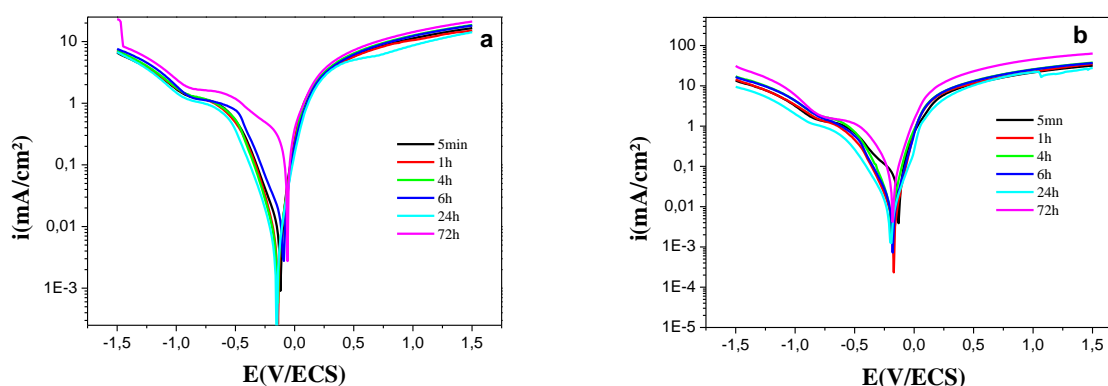


Figure III.14 : Courbes de Tafel relatives à une électrode de cuivre obtenues dans le milieu HCl, après différents temps d'immersion à une vitesse de rotation de 1000tr/mn. **a)**[HCl] =10mM, **b)** [HCl] =35mM

Les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} , de la densité de courant i_{corr} et la vitesse d'attaque du cuivre en milieu HCl (10mM) pour différents temps d'immersion pour une électrode statique et sous 1000tr/mn sont regroupées dans les tableau III.3 et tableau III.4.

Tableau III.3 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} et V_{corr} à différents temps d'immersion dans le milieu HCl (10mM) à 0tr/mn et 1000tr/mn

t	0 tr/mn				1000 tr/mn			
	E_{corr} (V/ECS)	R_p (kOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{Cm}^2$)	V (mm/an)	E_{corr} (V/ECS)	R_p (kOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{Cm}^2$)	V (mm/an)
5mn	-0.253	324	3.23	0.0037	-0.178	57.1	467	0.53
1h	-0.266	296	5.81	0.0067	-0.178	36.4	483	0.55
4h	-0.236	139	5.85	0.0067	-0.178	30.7	600.4	0.68
6h	-0.251	74.3	11.6	0.013	-0.178	23.7	728	0.83
24h	-0.303	88.4	12.6	0.014	-0.213	20.0	886	1.01
48h	-0.306	93.9	13.9	0.016	-0.082	16.9	892	1.02
72h	-0.126	34.0	15.3	0.017	-0.179	10.7	911	1.04

Tableau III.4 : Valeurs de E_{corr} et i_{corr} et V_{corr} à différents temps d'immersion dans le milieu HCl (35 mM) à 0tr/mn et 1000tr/mn

t (min)	0tr/mn				1000tr/mn			
	E_{corr} (V/ECS)	R_p (kOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mm/an)	E_{corr} (V/ECS)	R_p (kOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mm/an)
5min	-0.239	188	5.33	0.061	-0.133	8.76	673	0.76
1h	-0.151	115	3.23	0.037	-0.151	8.57	523	0.6
4h	-0.212	108	7.16	0.082	-0.133	4.73	578	0.66
6h	-0.114	61,4	9.39	0.108	-0.186	4.10	641	0.73
24h	-0.080	22,74	9.53	0.110	-0.034	3.19	739	0.84
72h	-0.064	19.9	26.2	0.304	-0.070	1.86	1040	1.18

Le tableau III.13 montre l'évolution de la résistance de polarisation, du courant de corrosion ainsi que la vitesse de corrosion dans une solution HCl (10mM) à 0 et 1000 tr/mn. Nous avons observé que la résistance de polarisation devient plus petite en fonction du temps ceci correspondant à une augmentation du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion. En augmentant la concentration en HCl jusqu'à 35mM, nous observons une valeur plus petite de la résistance de polarisation que pour le milieu HCl 10mM, mais le milieu présente néanmoins la même tendance défavorable.

III.2.3 Etude de la corrosion du cuivre par mesure d'impédance électrochimique

Le travail mené sur la corrosion du cuivre en milieu acide chloridrique est complétée par des mesures électrochimiques transitoires. Des mesures d'impédance électrochimique au potentiel d'abandon ont été effectuées en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV sur un domaine de fréquences de 100 KHz à 10 mHz , à raison de 10 points par décade. Le but est de suivre le comportement électrochimique du cuivre dans nos conditions de travail et accéder à la valeur de la résistance de polarisation qui dans ce cas est définie comme :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z_f)E \quad (\text{III.8})$$

$\text{Re}(Z_f)E$ correspond à la partie réelle de l'impédance complexe Z_f au potentiel E et ω représente la fréquence du signal sinusoïdal ($\omega = 2\pi f$).

L'extrapolation de ces courbes nous permet également à la fréquence infinie ($\omega \rightarrow \infty$), d'estimer la valeur de la capacité en présence d'un processus d'adsorption à la surface de l'électrode (voir équation III.9).

$$C_{HF} \rightarrow \frac{1}{Z \cdot \omega} \text{ lorsque } \frac{1}{\omega} \rightarrow 0 \quad (\text{III.9})$$

D'abord, nous présentons sur la figure III.15 l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique du cuivre en milieu HCl 10 et 25mM au potentiel d'abandon.

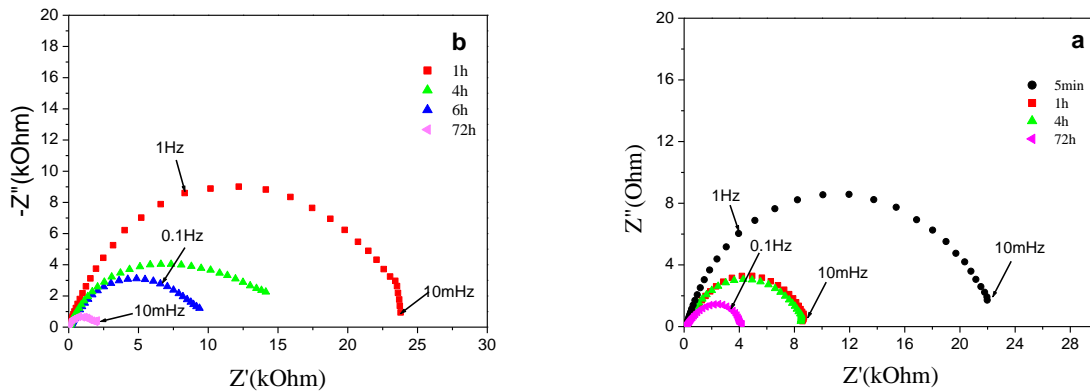


Figure III.15 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu HCl pour différents temps d'immersion à 1000 tr/mn. **a)** [HCl] = 10mM, **b)** [HCl] = 25mM

L'exploitation de ces résultats de mesures d'impédance électrochimique permet de déterminer certains paramètres cinétiques. Nous nous intéresserons, plus particulièrement dans le cadre de cette étude, à la résistance de polarisation et à la capacité aux hautes fréquences. Nous rappelons ici qu'à haute fréquence, l'intersection des diagrammes d'impédance avec l'axe des réels donne accès à la résistance d'électrolyte R_e qui correspond à la résistance ohmique de la cellule, de l'électrolyte et des conducteurs de courants. A basse fréquence, cette même intersection permet de définir la résistance de polarisation R_p .

L'examen de ces spectres d'impédance électrochimiques obtenus en milieu HCl après divers temps d'immersion révèle une seule boucle capacitive dont la taille diminue avec le temps d'immersion, montrant ainsi une décroissance de la résistance de polarisation avec le temps qui témoigne de l'activation progressive de l'électrode et parallèlement une augmentation de la capacité qui est probablement dû à la rugosité de la surface de l'électrode soumise au phénomène de corrosion. A titre d'exemple, après une heure d'immersion de l'électrode de cuivre à une vitesse de rotation de 1000 tr/mn, le diagramme d'impédance électrochimique tracé révèle une seule boucle capacitive dont la taille est de 24 kOhm à 10mM en HCl et 10

kOhm à 25mM en HCl correspondante à une capacité de $14.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 10mM en acide et $19.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 25mM en acide.

III.2.3.1 Influence de la concentration en chlorure

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre immergé pendant 30 minutes dans des solutions HCl de concentration différentes, sont représentés sur la figure III.16.

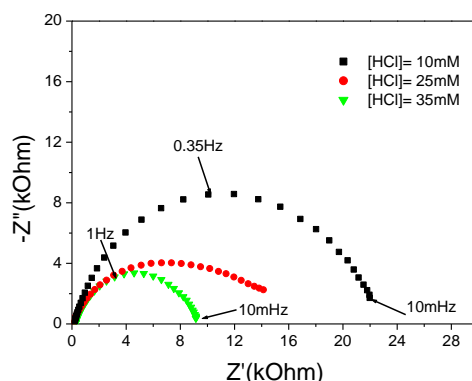


Figure III.16 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist tracé au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée durant 30 minutes dans le milieu HCl à différentes concentrations, la vitesse d'agitation est de 1000 tr/mn.

Un effet très net de l'influence de la concentration en acide est observé sur les boucles capacitives données par la représentation de Nyquist (Figure III.16). Ceci se traduit par une diminution importante des valeurs de la résistance de polarisation pour des concentrations élevées en HCl. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par les courbes de polarisation où l'on a confirmé un effet néfaste des ions chlorure sur le cuivre favorisant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion.

III.2.3.2 Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédances

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre immergé pendant 30 minutes dans la solution HCl (10 et 35mM) pour différents vitesses de rotation sont représentés sur la figure III.17.

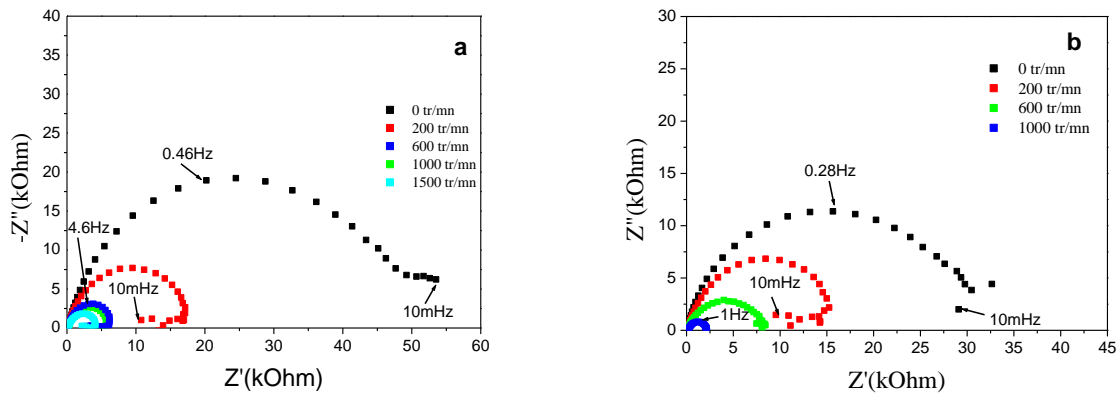


Figure III.17 : Diagrammes d’impédance tracé au potentiel de corrosion d’une électrode de cuivre, immergée dans le milieu HCl (a)10mM et b) 35mM après 30minutes d’immersion, pour différents vitesses de rotation.

Globalement, l'allure de ces diagrammes est identique à celle décrite dans le paragraphe précédent. Une seule boucle capacitive dont la taille diminue avec la vitesse de rotation est enregistrée, ce qui correspond à une diminution de la résistance de polarisation en fonction de ce paramètre qui est en relation avec l’hydrodynamique et qui devrait freiner, a priori, la formation du film d’oxyde passif au fur et à mesure que la vitesse de rotation croît.

La figure III.18 représente la variation de la capacité haute fréquence calculée à partir de l’équation III.9 en fonction du temps d’immersion pour différentes vitesses de rotation de l’électrode pour les trois concentrations en HCl étudiées.

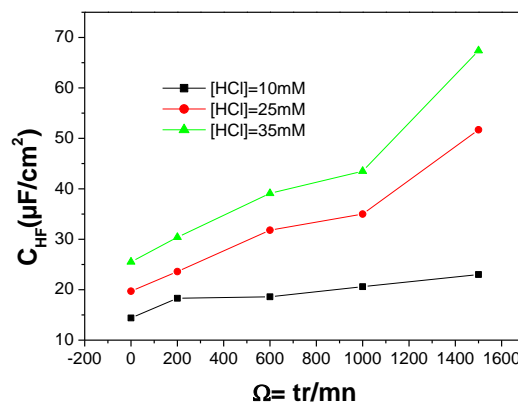


Figure IV.18 : Evolution de la capacité haute fréquence en fonction de la vitesse de rotation, pour trois concentrations en HCl différentes.

L’influence de l’hydrodynamique sur les valeurs de capacité calculées est très nette. Une augmentation de ces capacités est enregistrée pour des vitesses de rotation plus fortes. Il

ressort également de l'analyse de ces résultats, qu'une augmentation de la concentration en acide induit une augmentation des valeurs de la capacité, ce comportement se reflète par une diminution de l'épaisseur des couches d'oxydes passifs formées spontanément au contact du milieu environnant.

III.3 Conclusion

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre a montré que le phénomène de corrosion du cuivre est un phénomène complexe contrôlé par la diffusion de l'oxygène dissous. L'estimation de la vitesse de corrosion est fonction des conditions hydrodynamique appliquées, du temps d'immersion et du milieu d'étude.

Références bibliographiques

- [1] : M. Talantikite, « Caractérisation structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de trains », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2017).
- [2] : M. Talantikite, K. Aoudia, L. Benyahia, L. Chaal, C. Chassenieux, C. Deslouis, C. Gaillard, B. Saidani, « Structural, Viscoelastic, and Electrochemical Characteristics of Self-Assembled Amphiphilic Comblike Copolymers in Aqueous Solutions », *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, (2017), 121 (4), pp.867 - 875.
- [3]: F. Dutertre, C. Gaillard, C. Chassenieux, T. Nicolai, Branched Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604-7612, (2015).
- [4]: H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, H. H. Strehblow, *Ber. Bunsenger, Phys. Chem.*, 89, 392, (1985).
- [5] : N. Bellakhal, K. Draou, J. L. Brisset, *J. App. Electrochem.*, 27, 414, (1997).
- [6]: M.R.G. De Chialvo, S. L. Marchiano, A.J. Arvia, *J. App. Electrochem.* , 14,165, 1984
- [7]: A. Moreau, *Electrochim. Acta*, 26, 1609, (1981).
- [8]: W. D. Bjorndahl, K. Nobe, *Corrosion*, 40, 82, (1984).
- [9] : H. Teghidet, «Contribution et l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : Influence des paramètres sur la cinétique de dépôt du tartre » ; Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2004).
- [10] : L. Chaal, «caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulement forts », Thèse de doctorat, Université A. Mira Bejaia, (2005).
- [11]: R. Ketrane, L. Leleyter, F. Baraud, O. Gil, B.Saidani, « Effet de la température et du potentiel de polarisation sur les courants d'hydrogène mis en jeu lors de la déposition du tartre par voie électrochimique », 12ème Colloque National de la Recherche en IUT, Brest, 1-2 juin (2006).
- [12] : L. Chaal, C. Deslouis, A. Pailleret, B. Saidani, « On the mitigation of erosion–corrosion of copper by a drag-reducing cationic surfactant in turbulent flow conditions using a rotating cage », *Electrochimica Acta* 52, 7786–7795, (2007).
- [13] : A. Le Gal La salle- Molin, *Corrosion, passivation et protection du cuivre en solution aqueuses*, thèse de doctorat, université Paris 6, (1991).

Chapitre IV

Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide chloridrique en présence d'un polysavon (80C12)

Chapitre IV

Comportement électrochimique du cuivre en milieu acide chlorydrique en présence d'un polysavon (80C12)

IV.1- INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement. L'adoption de mesures préventives, implique la possibilité d'agir sur ces trois paramètres. En effet, le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une modification du milieu par ajout de composés chimiques inhibiteurs susceptibles de réduire la vitesse de corrosion.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner le rôle des polysavons dans la réduction de la corrosion. Notre choix s'est porté sur un polysavon 80C12. Les propriétés les plus originales de ces composés amphiphiles sont leur aptitude à former des micelles (agrégats) de forme cylindrique. Cette forme des micelles peut induire le phénomène de réduction de frottement.

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

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'étude du comportement des surfaces métalliques en cuivre dans le milieu HCl en présence d'un polysavon 80C12. L'objectif principal de ce travail de recherche est de pouvoir montrer une synergie, si possible avec ce composé, entre l'inhibition de la corrosion des métaux et la réduction de frottement hydrodynamique.

IV.2- Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu HCl en présence du polysavon

Des travaux récents [1, 2] ont montré qu'à 10g/l en 80C12 une fois dispersé dans l'eau, conduit à des micelles cylindriques branchées par auto-assemblage et à des gels. Pour cette raison nous avons choisi de travailler à cette concentration pour la caractérisation de notre solution de polysavon.

IV.2.1- Courbes chronopotentiométriques

L'évolution du potentiel de corrosion relatif à une des électrodes de cuivre plongée dans le milieu HCl (35mM) en présence de 10g/l 80C12 est enregistrée en fonction du temps. La courbe obtenue à 0 tr/mn est représentée sur la figure IV.1.

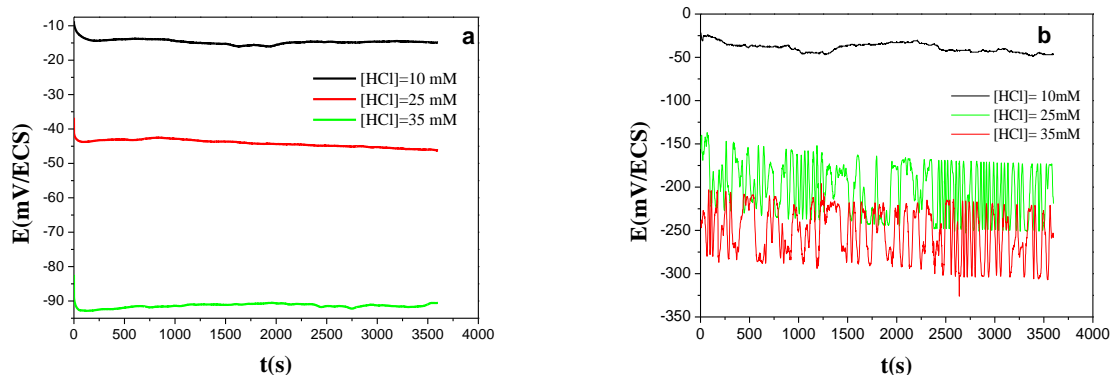


Figure IV.1 : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre immobile en contact avec un milieu HCl (10mM, 25mM et 35mM) **a)** en absence et **b)** en présence de 10g/l 80C12

On remarque de ces courbes un léger déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques en présence du polysavon ainsi que la présence d'instabilités de forte amplitude à 25 et 35mM en HCl. Ces instabilités sont d'autant plus fortes à des vitesses de rotation plus élevées. On peut attribuer ce phénomène au caractère viscoélastique de la solution par analogie avec le comportement trouvé pour les polymères à longue chaîne linéaire ou les tensioactifs cationiques [3, 4, 5]. Cependant, bien que la solution à 10mM en HCl d'aspect homogène semble assez visqueuse, on remarque l'absence d'instabilités, ce qui laisse penser que la solution est apparemment non viscoélastique.

La nature et l'origine des instabilités, obtenues pour les solutions de polysavon peuvent être reliées au comportement viscoélastique des solutions étudiées qui présentent d'ailleurs un effet Weissenberg marqué (figure IV.2). Lors de la rotation de l'électrode de travail, le liquide monte le long de l'axe de rotation alors qu'il se forme un vortex descendant à partir de la surface libre dans le cas d'un fluide newtonien. Cela est la preuve du caractère viscoélastique du fluide.

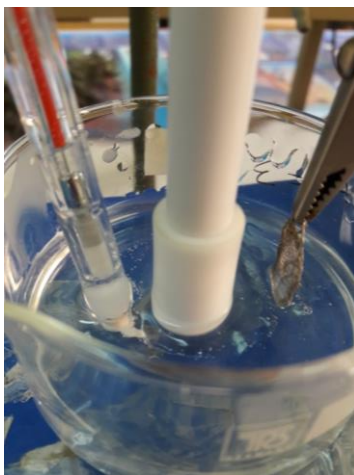


Figure. IV.2 : Photo d'une solution aqueuse HCl 35mM + 10 g/L 80C12 ($\Omega = 1000$ t/mn) montrant l'effet Weissenberg

IV.2.2 Etude du transport de matière dans la solution de 80C12

IV.2.2.1 Courbes de polarisation

La figure IV.3 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'électrode de cuivre obtenues à une vitesse de balayage en tension de 10 mV/s, en l'absence et en présence du polysavon 80C12. Les tests de corrosion ont été effectués en milieu HCl 10mM sur une électrode tournante en cuivre maintenue à différentes vitesses de rotation.

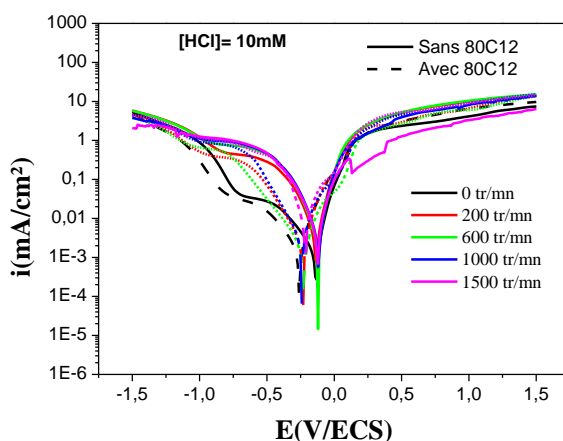


Figure IV.3 : Courbes de polarisation relatives au cuivre obtenues dans un milieu HCl 10mM à différentes vitesses de rotation de l'électrode en présence et en absence de 10g/l 80C12.

En présence du polysavon, On remarque que ce dernier agit, dès son introduction dans la solution acide, en réduisant légèrement les densités de courant, aussi bien anodiques que cathodiques. Son action visible d'inhibiteur mixte de corrosion s'affirme de plus en plus avec

l'augmentation de la vitesse de rotation dans le milieu acide. On note aussi un décalage progressif du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques.

La figure IV.4 montre l'évolution de la densité de courant limite de diffusion en fonction de $\Omega^{1/2}$ pour la solution de référence (HCl 10mM sans 80C12) et en présence de 80C12 (10 g/L).

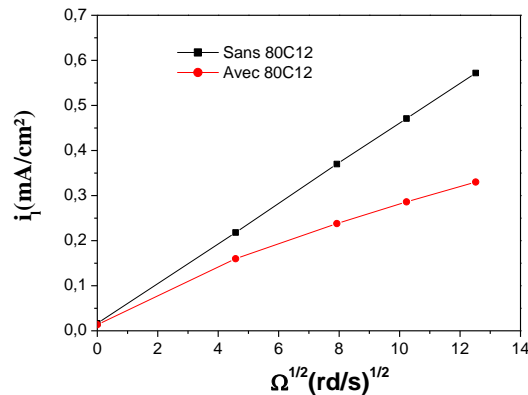


Figure. IV.4 : Evolution du courant limite de diffusion en fonction de $\Omega^{1/2}$ dans une solution HCl 1mM en absence et en présence de 10g/l 80C12.

On remarque que la variation du courant limite obtenue est linéaire et vérifie bien la relation de Levich pour une électrode à disque tournant [6]. Dans les deux cas, les solutions sont donc newtoniennes. Notons cependant qu'il existe une faible valeur positive de l'ordonnée à l'origine qui pourrait correspondre à un courant non diffusionnel dû au dégagement d'hydrogène.

Lorsque le 80C12 est ajouté à la solution de référence on constate une diminution de la densité de courant de diffusion à une vitesse de rotation donnée, ce qui s'explique par la légère augmentation de la viscosité et donc une diminution concomitante du coefficient de diffusion.

L'exploitation des courbes de polarisation précédentes, à travers les extrapolations des parties linéaires des droites de Tafel, a permis l'évaluation des potentiels de corrosion E_{corr} , les densités de courant de corrosion i_{corr} et la résistance de polarisation R_p . La vitesse de corrosion et le pourcentage d'efficacité d'inhibition ($\eta\%$) de la corrosion du cuivre sont par conséquent déterminés. Les valeurs des paramètres cinétiques en présence et en absence du polysavon sont présentées ici dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCl 10mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différentes vitesses de rotation

Ω (tr/min)	E_{corr} (V/ECS)	R_p (KOhm)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V (mm/an)	E_{corr} (V/ECS)	R_p (kOhm)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V (mm/an)	η (%)
0	-0.134	33.05	13.37	0.0155	-0.267	56.04	11.16	0.0129	16.52
200	-0.134	12.11	179.9	0.2084	-0.217	44.12	121.4	0.138	32.51
600	-0.118	12	238.0	0.2757	-0.198	30.53	1.117	0.0012	99.53
1000	0.116	10.5	381.8	0.4422	-0.222	21.55	99.02	0.1147	78.85
1500	-0.123	8.673	468.3	0.5423	0.213	9.254	330.9	0.3832	13.33

Avec l'ajout de 10g/l en 80C12 dans la solution acide, nous remarquons que le potentiel de corrosion du cuivre se décale vers des valeurs de plus en plus cathodiques et que la densité de courant de corrosion chute, abaissant ainsi la vitesse de corrosion du métal, ce qui engendre une inhibition de la corrosion d'environ 99.5% à 600 tr/mn.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique du cuivre en milieu HCl (25mM et 35mM) en présence du polysavon 80C12 (10g/l) à différentes vitesses de rotation sont également reportées sur la figure IV.5. Les courbes de polarisations de l'électrode du cuivre en milieu HCl (25 et 35mM) seul est également présentée à titre de comparaison.

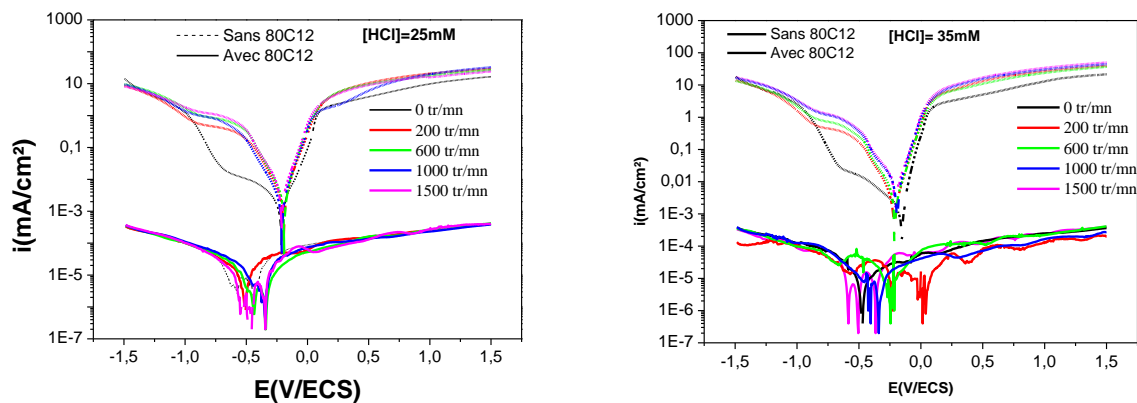


Figure IV.5 : Courbes de polarisation relatives au cuivre obtenues dans un milieu HCl 25mM et 35 mM à différentes vitesses de rotation de l'électrode en présence et en absence de 10g/l 80C12.

L'examen de ces figures montre que l'addition de 10g/l en 80C12 a un effet très remarquable. On note une forte diminution des densités de courant et un large domaine de linéarité indiquant la modification du contrôle cinétique de la réaction cathodique. Cette diminution de densité de courant peut être attribuable à la formation d'un film qui joue le rôle d'une barrière

de diffusion et limite la réduction de l'oxygène. En effet, le palier de réduction de l'oxygène similaire à celui observé en absence d'inhibiteur, n'est pas obtenu (voir figure IV.5). Ceci est cohérent avec un blocage substantiel de la surface active de l'électrode par les micelles du polysavon due à leur faculté d'adsorption aux interfaces.

La diminution simultanée des densités de courant anodique et cathodique indique que l'inhibiteur est mixte, agissant à la fois sur les processus anodique et cathodique.

Nous avons également extrait les valeurs des paramètres cinétiques (R_p , i_{corr} , E_{corr}) des mesures de polarisation effectuées à différentes vitesses de rotation, pour estimer la vitesse d'attaque du cuivre dans le milieu HCl (25 et 35mM) ainsi que le pourcentage d'efficacité d'inhibition η (%) en présence d'inhibiteur 80C12. Les valeurs obtenues sont regroupées dans les tableaux IV.2 et IV.3 où nous avons rappelé celles obtenus en absence du polysavon.

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCl 25mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différentes vitesses de rotation

Ω tr/mn	Sans 80C12				Avec 80C12				η (%)
	E_{corr} (V/ECS)	R_p (KOhm)	I_{corr} (μ A/cm ²)	V (mm/an)	E_{corr} (V/ECS)	R_p (MOhm)	i_{corr} (μ A/cm ²)	V (mm/an)	
0	-0.213	19.980	4.4	0.0051	-0.428	6.01	$1.302 \cdot 10^{-2}$	$1.508 \cdot 10^{-5}$	99.7
200	-0.194	9.490	2.3	0.0027	-0.507	6.35	$1.950 \cdot 10^{-2}$	$2.258 \cdot 10^{-5}$	99.15
600	-0.190	7.880	3.1	0.0036	-0.339	9.14	$2.069 \cdot 10^{-2}$	$2.396 \cdot 10^{-5}$	99.33
1000	-0.209	10.960	2.5	0.003	0.351	6.22	$4.736 \cdot 10^{-3}$	$5.485 \cdot 10^{-6}$	99.81
1500	-0.211	5.980	5.4	0.0063	0.534	15.7	$1.510 \cdot 10^{-2}$	$1.748 \cdot 10^{-5}$	99.72

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCl 35mM en présence et en absence de 10g/l 80C12 à différentes vitesses de rotation

Ω (tr/min)	Sans 80C12				Avec 80C12				η (%)
	E_{corr} (V/ECS)	R_p (kOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mm/an)	E_{corr} (V/ECS)	R_p (MOhm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V (mm/an)	
0	-0.151	22.450	4.900	0.0056	-0.475	6.16	$8.50 \cdot 10^{-3}$	$9.843 \cdot 10^{-6}$	99.82
200	-0.213	11.180	23.29	0.0269	-0.231	2.84	$3.025 \cdot 10^{-4}$	$3.503 \cdot 10^{-6}$	99.99
600	-0.209	7.370	51.00	0.059	-0.255	2.12	$1.080 \cdot 10^{-2}$	$1.250 \cdot 10^{-4}$	99.78
1000	-0.191	3.550	253.4	0.2935	-0.338	6.4	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$7.990 \cdot 10^{-5}$	99.99
1500	-0.205	3.670	304.60	0.3527	-0.584	3.61	$4.40 \cdot 10^{-2}$	$5.095 \cdot 10^{-4}$	99.99

Ces résultats montrent une forte diminution de la densité du courant de corrosion en présence du polysavon. La densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur est abaissée d'un facteur environ 5000 en passant de $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $4,736 \text{ nA}/\text{cm}^2$ à 1000tr/mn pour une concentration de 25mM en HCl par conséquent la vitesse de corrosion du cuivre diminue fortement après ajout du 80C12 pour les différentes vitesses de rotation imposées. L'efficacité maximale de ce composé est obtenue à 35mM en HCl (99,99 %). Ces résultats très satisfaisants peuvent être attribués à la présence d'un film protecteur très adhérent à la surface du cuivre. La résistance de polarisation dans une solution HCl 35mM à 1500 tr/mn est égale à 3.67 k Ω , elle atteint une valeur de 3.61 M Ω en présence de 10g/l 80C12.

IV.2.2.2 Courbe de polarisation cathodique après 24 h d'immersion de l'électrode

Afin de mieux comprendre l'influence de l'oxyde de cuivre Cu_2O dans le mécanisme de protection du cuivre par le 80C12, nous avons tracé la courbe cathodique après 24h d'immersion de l'électrode du cuivre dans le milieu HCl 25mM en absence et en présence de 10g/l d'inhibiteur (figure IV.6). L'objectif est d'observer le rôle de cet inhibiteur dans le développement de la couche d'oxyde.

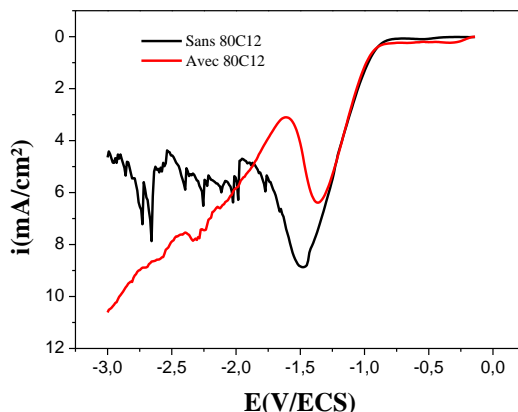


Figure IV.6 : Courbe de réduction cathodique d'une électrode de cuivre immobile après 24 heures d'immersion dans un milieu HCl (25mM) en présence et en absence d'inhibiteur

Des pics de réduction apparaissent sur les deux courbes enregistrées avec des intensités différentes. D'autre part si l'on compare au milieu sans inhibiteur, l'épaisseur apparente du film d'oxyde, c'est-à-dire correspondante à la quantité effectivement réduite, elle serait plus faible en présence du polysavon. Une valeur de 0,056 nm est obtenue en présence du 80C12 alors qu'elle est égale à 0,122 nm sans le polysavon. L'effet inhibiteur apporté par ce composé est ainsi confirmé.

IV.2.3 Mesures d'impédance électrochimique

Pour approfondir cette étude, nous avons tracé des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist. La figure IV.7 représente les spectres obtenus au potentiel de corrosion sur le cuivre dans le milieu HCl en présence et en absence du polysavon après 6h d'immersion en maintenant l'électrode à une vitesse de rotation de 1000 tr/mn.

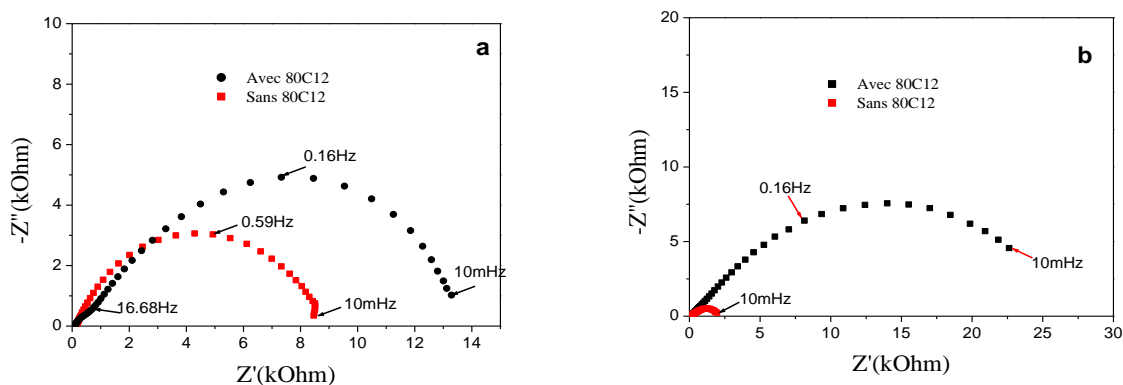


Figure IV.7 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée durant 6 heures dans le milieu HCl; (a) 10mM et (b) 35mM en présence et en absence de 80C12.

En présence du polysavon dans le milieu d'étude, l'allure des diagrammes est globalement identique avec toutefois des paramètres cinétiques différents plus particulièrement concernant la résistance de polarisation qui devient plus importante en présence de 80C12.

L'évolution de ce paramètre est révélatrice de l'effet inhibiteur exercé par notre produit, qui traduit une réduction significative de la vitesse de corrosion du métal. L'examen de l'état de surface des électrodes (figure IV.8) confirme les résultats obtenus et montrent des surfaces exemptes de produits de corrosion en présence de 80C12.

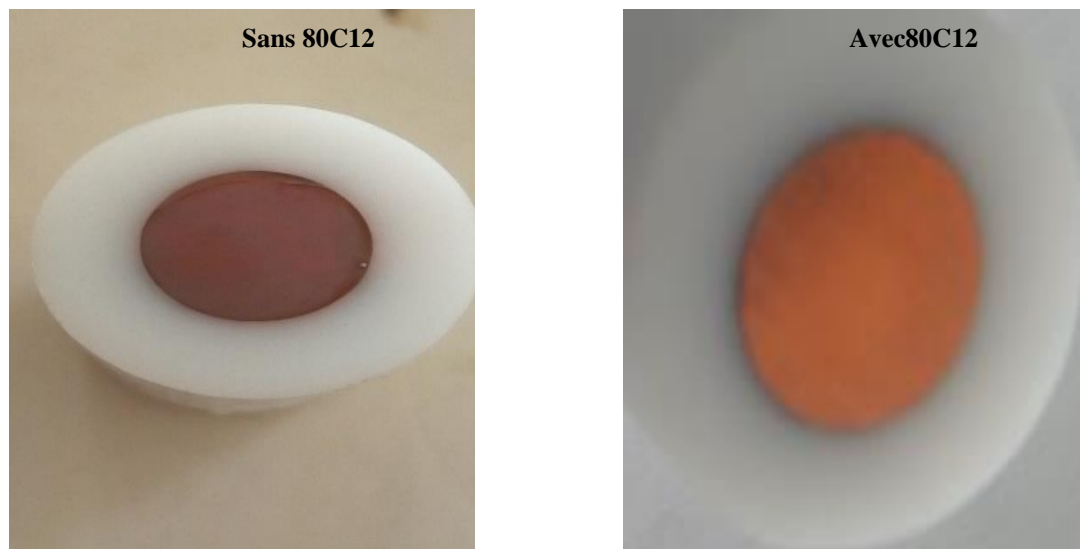


Figure IV.8 : Etat de surface d'une l'électrode de cuivre après 6 heures d'immersion dans une solution $[HCl]=35mM$ en présence et en absence de $10g/l$ 80C12

IV.3 Conclusion

Notre contribution dans ce travail a porté essentiellement sur la caractérisation du phénomène de corrosion du cuivre en milieu acide en présence et en absence d'un polysavon par des techniques électrochimiques puis à tester l'aptitude de ce composé à réduire le processus de corrosion sur un système particulier.

Notre choix s'est porté sur un polysavon en particulier qui est le 80C12. De telles structures forment un fluide viscoélastique ou un gel en milieu aqueux produisant ainsi l'effet de réduction de frottement hydrodynamique. Ce composé a été également choisi en raison de sa capacité d'adsorption pour renforcer le processus d'inhibition recherché.

Les principaux résultats de ce travail se déclinent comme suit :

- Le caractère viscoélastique de ces solutions a pu être mis en évidence par des mesures électrochimiques. Il se traduit par l'apparition d'instabilités du flux de matière de façon analogue à ce qui a été observé dans le cas des solutions de polymères ou de surfactants.
- Nous avons ensuite montré que l'adjonction dans le milieu d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique (8OC12) est un remède efficace pour lutter contre la corrosion susceptible de se produire sur des surfaces métalliques en cuivre en milieu acide.

Références bibliographiques

- [1] : M. Talantikite, K. Aoudia, L. Benyahia, L. Chaal, C. Chassenieux, C. Deslouis, C. Gaillard, B. Saidani, « Structural, Viscoelastic, and Electrochemical Characteristics of Self-Assembled Amphiphilic Comblike Copolymers in Aqueous Solutions », *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, (2017), 121 (4), pp.867 – 875.
- [2]: F. Dutertre, C. Gaillard, C. Chassenieux, T. Nicolai, Branched Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes, *Macromolecules*, 48, 7604-7612, (2015).
- [3] : B. Lu, X. Li, L.E. Scriven, H.T. Davis, Y. Talmon, J.L. Zakin, Effect of chemical structure on viscoelasticity and extensional viscosity of drag-reducing cationic surfactant solutions, *Langmuir*, 14, N°1, 8, (1998).
- [4] : M. S. Boutoudj, A. Ouibrahim, C. Deslouis, «Mass transfer in a laminar elongational flow of a drag-reducing surfactant», *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 103, N°2-3, 141, (2002).
- [5] : L. Chaal, M.S. Boutoudj , A. Ouibrahim, B. Saidani , R.P. Nogueira, C. Deslouis, Mass transfer rate and conductivity instabilities in surfactant solutions submitted to a laminar elongational flow, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 121 (2004) 143–155]
- [6]: V. G. Levich, *Acta physicochim. URSS*, 17, 257, (1942), *Physicochemical Hydrodynamique*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ (1962).

Conclusion

Conclusion générale

Ce présent travail avait pour but l'étude du comportement électrochimique du cuivre dans un milieu acide chlorhydrique en présence et en absence d'inhibiteur. A cet effet, nous avons porté notre attention sur un polysavon réducteur de frottement hydrodynamique en milieu aqueux.

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la corrosion du cuivre notamment : l'influence de la concentration en HCl, la vitesse de rotation de l'électrode de travail, le temps d'immersion du cuivre dans le milieu d'étude et l'action de l'inhibiteur choisi.

De notre étude il en ressort qu'en solution HCl (10mM, 25mM et 35mM), le cuivre se corrode par action de l'oxygène dissout. Le courant de corrosion i_{corr} du cuivre est déterminé par l'exploitation des courbes de polarisation mesurées, à travers les extrapolations des parties linéaires des droites de Tafel. Par conséquent, Les courbes I - E vont permettre l'estimation de la vitesse de corrosion. Ainsi, l'estimation de la vitesse de corrosion obtenue est fonction des conditions hydrodynamiques appliquées, du temps d'immersion et du milieu d'étude.

L'adjonction dans le milieu d'un polysavon possédant un comportement viscoélastique caractéristique des composés réducteurs de frottement hydrodynamique révèle une tendance significative à la protection du métal vis-à-vis de la corrosion. L'examen de l'état de surface des électrodes confirment les résultats obtenus et montrent des surfaces exemptes de produits de corrosion en présence du 80C12. Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que la protection du métal se fait dans le temps ce qui laisse penser à la présence de phénomène d'adsorption assez lent sur la surface de l'électrode.

Dans ce travail nous avons utilisé pour la première fois un polysavon (80C12), composé réducteur de frottement hydrodynamique pour lutter contre la dégradation du cuivre. Les premiers résultats obtenus avec ce composé sont très encourageants. Certaines pistes ont été ouvertes par les résultats obtenus au cours de ce travail et elles devraient déboucher sur des recherches ultérieures.

Il serait intéressant pour la suite de ce travail de :

- Caractériser l'état de surface des électrodes soumises à différentes conditions par le Microscope Electronique à Balayage (MEB).
- Etendre cette présente étude à d'autres milieux agressifs tels que les sulfates.

- Tester l'effet d'inhibition de ce polysavon à d'autres concentrations.
- Rechercher les mécanismes d'action de ce type d'additifs

Enfin, il est également intéressant de voir l'effet de ce composé contre la corrosion de l'acier qui est le métal le plus utilisé dans l'industrie.

Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité inhibitrice d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique de type polysavon (80C12) sur la corrosion du cuivre dans le milieu acide chlorhydrique. Nous avons utilisés les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires pour la détermination des grandeurs électrochimiques.

Les résultats obtenus ont montré que l'adjonction dans le milieu d'un polysavon (80C12) possédant un comportement viscoélastique caractéristique des composés réducteurs de frottement hydrodynamique révèle une tendance significative à la protection du métal vis-à-vis de la corrosion en milieu HCl. L'examen de l'état de surface des électrodes confirment les résultats obtenus et montrent des surfaces exemptes de produits de corrosion en présence du 80C12.

L'étude de l'inhibition révèle que le 80C12 offre une bonne efficacité inhibitrice dans ce milieu grâce à la capacité d'adsorption de ce composé sur la surface du cuivre.

Mots Clés : Corrosion, Inhibition, Cuivre, Polysavon.

Abstract

The aim of this work is to test the inhibitory efficiency of a polysavon hydrodynamic drag reducing compound (80C12) on the corrosion of copper in hydrochloric acid medium. We used stationary and transient electrochemical techniques for the determination of electrochemical quantities.

The results obtained showed that the addition in the medium of a polysavon (80C12) revealed a significant tendency towards corrosion in the HCl medium. Examination of the state of the electrodes confirmed the results obtained and the presence of surfaces free of corrosion products in the presence of 80C12.

The study of the inhibition reveals that 80C12 offers a good inhibitory efficiency in this medium thanks to the adsorption capacity of this compound on the copper surface.

Key words: Corrosion, Inhibition, Copper, Polysavon.