

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université A. MIRA-BEJAIA**



**Faculté de Technologie**



**Département de Génie des Procédés**

# **Mémoire de Fin d'études**

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

**Spécialité : Génie Chimique**

Présenté par

**BEDOUHENE Yousra & MOSLI Ghania**

**Thème**

***Influence de surfactants sur la réduction de frottement hydrodynamique et l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu sulfate***

**Soutenu le : 10/10/2021**

**Devant le Jury composé de :**

M <sup>me</sup> BRINIS Naima	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Présidente
M <sup>me</sup> CHERCHOUR Nabila	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M <sup>me</sup> AOUDIA Kahina	Maître de Conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur
M <sup>lle</sup> BENDELLALI Thanina	Doctorante à l'Université de Bejaia	Co-Encadreur

**Année Universitaire : 2020/2021**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## **Remerciements**

*Tout d'abord, nous tenons à remercier **Dieu**, De nous avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à terme notre formation de master et pouvoir réaliser ce travail de recherche.*

*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<sup>me</sup> AOUDIA Kahina**.*

*Nous tenons tout d'abord à remercier **M<sup>me</sup> AOUDIA Kahina** Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa qui a respectivement encadré et dirigé ce mémoire, pour la confiance et l'intérêt qu'elle nous a témoigné tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents.*

*Nous voulons également remercier notre Co-Encadreur **M<sup>lle</sup> BENDELLALI Thanina** doctorante à l'Université A. Mira de Bejaia pour son soutien et son aide nécessaire à l'accomplissement de ce travail.*

*Nous sommes très honorées de la participation de **M<sup>me</sup> BRINIS Naima** Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia à notre jury de soutenance, en qualité de présidente.*

*On la remercie vivement pour ses conseils et ses encouragements.*

*On remercie très vivement **M<sup>me</sup> CHERCHOUR Nabila** Maître de Conférences à l'Université de Béjaïa, pour avoir accepté de juger ce travail*

*Nous remercions aussi toute l'équipe du laboratoire LECVE, les techniciens, les ingénieurs les doctorants et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons également à associer à ce travail tous nos collègues de promotion nos enseignants qu'on a eu le plaisir de côtoyer pendant la période de notre formation à l'Université de Bejaia.*

*Un grand merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moral que financier et pour leurs sacrifices.*

# Dédicaces

*Louange à dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu.*

*Je dédie ce travail à :*

*Mon père Hamou et à ma mère Noura, mes piliers, mes exemples, mes premiers supporteurs et ma plus grande force. Merci pour votre présence, votre soutien, votre aide financière, et surtout votre amour, merci de n'avoir jamais douté de moi. Tout ce que j'espère, c'est que vous soyez fiers de moi aujourd'hui.*

*À mes très chère(s) sœurs et frères ; Kahina, Azzedine, Cylia et Abdelazziz pour leurs conseils, aides, et encouragements.*

*À mon seul oncle Zahir et ma tante Habiba.*

*A ma chère binôme Yousra ainsi toute sa famille.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes cher(e)s ami(e)s.*

*Ghania*

# Dédicaces

*C'est avec une grande modestie et un immense plaisir que je dédie ce modeste travail :*

*À la plus belle créature que Dieu a créée dans ce monde, A ma seule source de patience, de tendresse, et d'amour, Ma chère et adorable mère « Khadra ».*

*À mon guide, ma source de courage, mon cher père « Hamou » qui représente le symbole de la bonté pour moi.*

*À mes très chers sœurs et frères (Fouad, Ahlem, Karim, Imane, Assia, Rania, Oussama) pour leurs présences à mes côtés et leurs soutiens moraux.*

*À mon fiancé Salah en signe d'amour et de gratitude de m'avoir supporté, soutenu et encouragé à poursuivre mes études, et aussi à sa famille.*

*À ma belle sœur Mounira pour son soutien et son encouragement.*

*À mes chers neveux et nièces (Moussaab, Ranime, Maissame, Anaïs, Oubay, Asil).*

*À mon cher binôme Ghania pour tous les moments Qu'on a passé ensemble.*

*À mes amies : Chahinez, Linda, Lamia, ouidad pour leurs encouragements, présence et fidélité.*

*À tous ceux qui ont été à mes côtés durant la réalisation de ce travail*

*Yousra*

### Liste des abréviations et symboles

<b>Abréviations</b>	<b>Significations</b>
<b>CE</b>	Contre électrode
<b>ER</b>	Electrode de référence
<b>ET</b>	Electrode de travail
<b>EDT</b>	Electrode tournante à disque
<b>ESS</b>	Electrode au sulfate saturé
<b>SIE</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>OCP</b>	Open circuit potentiel
$\beta_a$	Droit de tafel anodique
$\beta_c$	Droit de tafel cathodique
$E_{\text{corr}}$	Potentiel de corrosion
$i_{\text{corr}}$	Courant de corrosion
$i_{\text{inh}}$	Courant d'inhibiteur
$\eta$	Efficacité inhibitrice
$R_p$	Resistance de polarisation
$V_{\text{corr}}$	Vitesse de corrosion
$Z$	L'impédance électrochimique
$\Delta G_{\text{ads}}^0$	Energie libre d'adsorption
$\theta$	Taux de recouvrement
$R$	Coefficient de corrélation moyen
$K_{\text{ads}}$	Constante d'équilibre d'adsorption
$Z_R(\omega)$	La partie réelle de l'impédance
$Z_j(\omega)$	La partie imaginaire de l'impédance

## Liste des figures

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1:</b> corrosion uniforme .....	6
<b>Figure I.2:</b> Représentation schématique de la corrosion galvanique .....	7
<b>Figure I.3:</b> Corrosion caverneuse .....	8
<b>Figure I.4:</b> Corrosion par piqûres .....	8
<b>Figure I.5:</b> corrosion sous contrainte .....	9
<b>Figure I.6:</b> Tendence des matériaux métalliques à retourner à leur état original :état plus stable.....	11
<b>Figure I.7:</b> Diagramme d'Ellingham Richardson du cuivre.....	11
<b>Figure I.8:</b> Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25°C et pour des concentrations de 10 <sup>-6</sup> M. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau .....	14
<b>Figure I.9:</b> Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion .....	17
<b>Figure I.10:</b> Classement des inhibiteurs de corrosion .....	19
<b>Figure I.11:</b> Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif .....	20

### Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales

<b>Figure II.1 :</b> Cellule à trois électrodes utilisée. ....	28
<b>Figure II.2 :</b> l'électrode de travail. ....	28
<b>Figure II.3:</b> Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT.....	28
<b>Figure II.4 :</b> Photo d'embout avant et après polissage.....	29
<b>Figure II.5:</b> Contre électrode .....	29
<b>Figure II.6 :</b> électrode de référence.....	30
<b>Figure II.7 :</b> photo du dispositif expérimentale pour les mesures électrochimiques. ....	30
<b>Figure II.8:</b> Photo du dispositif expérimentale pour la mesure des impédances. ....	31
<b>Figure II.9 :</b> Représentation schématique du comportement cinétique d'une électrode métallique immergée dans une solution acide.....	32
<b>Figure II.10 :</b> Composantes anodique et cathodique et courbe $I = f(E)$ au voisinage de $E_{corr}$ . ....	33
<b>Figure II.11 :</b> Voltampérogramme à balayage en potentiel linéaire observé lors de l'oxydation d'une espèce hypothétique A qui forme un produit P .....	34

<b>Figure II.12 :</b> Exemple de l'évolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en contact avec un milieu aéré $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1M) en présence de NaCl (1mM). .....	35
<b>Figure II.13 :</b> Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel. ....	37
<b>Figure II.14 :</b> Système électrochimique non linéaire imposée soumise à une perturbation sinusoïdale. ....	39
<b>Figure II.15 :</b> tension alternative et réponse en courant du système. ....	39
<b>Figure II.16 :</b> Représentation graphique de l'impédance : a) Nyquist, b) Bode. ....	40
<b>Figure II.17 :</b> Plan de Nyquist pour processus sous d'activation pure. ....	41
<b>Figure II.18 :</b> Impédance d'une cinétique mixte en milieu semi-infini. ....	42
<b>Figure II.19 :</b> Impédance d'une cinétique mixte en milieu fini. ....	43
<b>Figure II.20:</b> Photo d'un microscopique optique. ....	43

### Chapitre III : Résultats et discussions obtenus sur la corrosion du cuivre en milieu sulfate

<b>Figure III.1 :</b> Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode du cuivre en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,025M, 0,05M, 0,1M, 0,15M et 0,2M), (a) 100 tr/mn et (b) 1000 tr/mn. ....	45
<b>Figure III.2:</b> Courbes intensité-potential du cuivre dans différentes concentrations en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ aéré et agité à une vitesse de rotation de l'électrode de 100 tr/mn. ....	46
<b>Figure III.3:</b> Courbes intensité-potential du cuivre dans différentes concentrations en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ aéré et agité à une vitesse de rotation de l'électrode de 1000 tr/mn. ....	47
<b>Figure III.4 :</b> Courbes cathodiques potentiostatiques du cuivre dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M à diverses vitesses de rotation de l'électrode. ....	50
<b>Figure III.5 :</b> Vérification du critère de Levich .....	52
<b>Figure III.6 :</b> Courbes intensité-potential cathodiques et anodiques tracées sur une électrode de cuivre en solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M pour différentes vitesses d'agitations de l'électrode .....	53
<b>Figure III.7 :</b> Courbes intensité-potential tracées sur une électrode de cuivre en solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M à différents temps d'immersion, pour deux vitesses d'agitations de l'électrode. ....	54



<b>Figure III.8 :</b> Etat de surface d'une électrode de cuivre après 18 heures d'immersion dans une solution $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0,05 \text{ M}$ a) 100 tr/min, b) 1000 tr/min. ....	56
<b>Figure III.9:</b> Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion sur une électrode de cuivre, immergée durant 30 minutes dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ à différentes concentrations, à 100 et 1000 tr/min. ....	58
<b>Figure III.10 :</b> Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus en fonction du temps d'immersion de l'électrode de cuivre en milieu $0,05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ à 100 et 1000 tr/min. ....	59
<b>Figure III.11 :</b> Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05\text{M}$ pour différentes vitesses de rotation en représentation de Nyquist. ....	60

### Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ au moyen de tensioactifs

<b>Figure IV.1:</b> Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ( $0,05\text{M}$ ) à 100 tr/min avec et sans tensioactifs. <b>(a)</b> : Tween 20 et <b>(b)</b> : Tween 80 .....	63
<b>Figure IV.2:</b> Courbes de polarisation obtenues lors de l'immersion des échantillons de cuivre dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ( $0,05\text{M}$ ) à 100 tr/min. <b>(a)</b> en présence du Tween 20 et <b>(b)</b> en présence du Tween 80 .....	64
<b>Figure IV.3 :</b> Influence du temps d'immersion sur les courbes de polarisation en présence de 5g/l en (a) Tween 20 et (b) Tween 80 dans une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,05\text{M}$ à 100 tr/min. ....	66
<b>Figure IV.4 :</b> Etat de surface d'une électrode de cuivre immergée dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ( $0,05\text{M}$ ) en <b>(a)</b> absence de surfactants, <b>(b)</b> présence de 5g/l en tween 20 et <b>(c)</b> présence de 5g/l en tween 80 après 18 d'immersion. ....	67
<b>Figure IV.5 :</b> Etat de surface d'une électrode de cuivre après 6 heures d'immersion dans une solution $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 0,05\text{M}$ à 100 tr/mn. <b>(a)</b> en absence de surfactants <b>(b)</b> en présence de 10g/l en Tween 20 et <b>(c)</b> en Tween 80 .....	70

- Figure IV.6:** Influence de la vitesse d'agitation sur les courbes de polarisation en présence de 5g/l en (a) Tween 20 et (b) Tween 80 dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M après 30 minutes d'immersion. .... 71
- Figure IV.7:** Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M après 30 minutes d'immersion, en présence de 5g/l Tween 20 et Tween 80.(a)100 tr/mn, (b) 1000 tr/mn..... 72
- Figure IV.8:** Courbes I-E pour le système  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M après 30 minutes d'immersion à différentes vitesses d'agitations de l'électrode de cuivre, en présence de 5g/l en(a) Tween 20 et (b) Tween 80 ..... 73
- Figure IV.9 :** Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises au potentiel de -0.85 V/ESS (pour la réduction de l'oxygène) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en présence et en absence du Tween 20 et du Tween 80 ..... 74
- Figure. IV.10 :** Modèles d'isothermes d'adsorption de (a) Langmuir (b) Freundlich et (c) Temkin du cuivre dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M contenant différentes concentrations en Tween 20 et Tween 80..... 79
- Figure IV.11 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M/Tween 20 à différentes concentration en Tween 20..... 81
- Figure IV.12 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en absence et en présence de 5g/L en Tween 20 et Tween 80 à différents temps d'immersion,  $\Omega = 100$  tr/mn. .... 82
- Figure IV.13 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique à différentes vitesses de rotation, en milieux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M+ 5g/L Tween 20 et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M+ de 5g/L Tween 80..... 83
- Figure IV.14 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en absence et en présence de 5g/L en Tween 20 et Tween 80 après 30 minutes d'immersion pour différentes vitesses de rotation.. 84

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Tableau I.1:</b> Différents types de tensioactifs anioniques .....	21
<b>Tableau I.2:</b> Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel .....	24

### Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales

<b>Tableau II.1 :</b> Caractéristiques des différents tensioactifs non ioniques étudiés.....	27
--	----

### Chapitre III : Résultats et discussions obtenus sur la corrosion du cuivre en milieu sulfate

<b>Tableau III.1 :</b> Caractéristiques électrochimiques relative au cuivre dans une solution aqueuse contenant différentes quantités en ions sulfates, à 100 et 1000 tr/mn.....	49
<b>Tableau III.2:</b> Vérification du critère de Levich.....	51
<b>Tableau III.3 :</b> Valeurs d' $E_{corr}$ , $i_{corr}$ et $i_L$ à diverses vitesses de rotation dans le milieu $Na_2SO_4$ (0.05M) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.....	54
<b>Tableau III.4:</b> Valeurs des paramètres électrochimiques obtenus à deux vitesses de rotation dans le milieu $Na_2SO_4$ (0,05M) après différents temps d'immersion au potentiel de corrosion .....	56

### Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution de $Na_2SO_4$ au moyen de tensioactifs

<b>Tableau IV.1:</b> Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu $Na_2SO_4$ (0,05M) après 30min d'immersion à 100 tr/min en présence et en absence des différentes concentrations en tween 20 et tween 80.....	65
--	----

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau IV.2 :</b> Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,05M) en présence et en absence de 5g/l en Tween 20 et Tween 80 à différentes temps d'immersion à 100 tr/mn. ....	68
<b>Tableau IV.3 :</b> Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,05M) en présence et en absence de 10g/l en Tween 20 et Tween 80 à différents temps d'immersion à 100 tr/mn. ....	69
<b>Tableau IV.4 :</b> Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,05M) en présence et en absence de 5g/l en Tween 20 et Tween 80 à différentes vitesses de rotation. ....	76
<b>Tableau IV.5 :</b> Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,05M) en présence et en absence de 10g/l de Tween 20 et tween 80 à différentes vitesses de rotation. ....	77
<b>Tableau IV.6:</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des deux surfactants utilisés sur la surface de cuivre dans 0.05M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ à 298K.....	80

# *Table des matières*

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Table des matières

**Introduction générale..... 1**

**Chapitre I : Etude bibliographique**

I.1. Introduction..... 4

I.2. Généralités sur la corrosion ..... 5

    I.2.1. Définition ..... 5

    I.2.2. Type de la corrosion..... 6

    I.2.3. Les formes de la corrosion ..... 6

        I.2.3.1. La corrosion générale (attaque uniforme)..... 6

        I.2.3.2. Corrosion localisés..... 7

    I.2.4. Mécanisme de la corrosion..... 9

    I.2.5. Facteurs influençant le processus de corrosion ..... 9

    I.2.6. Les causes de la corrosion..... 11

    I.2.7. La lutte contre la corrosion..... 11

I.3. Corrosion du cuivre..... 12

    1.3.1. Les propriétés du cuivre ..... 12

    1.3.2. Secteur d'utilisation..... 13

    I.3.3. Comportement du cuivre à la corrosion ..... 13

I. 4. Les inhibiteurs de la corrosion .....	15
I.4.1. Définition .....	15
I.4.2. Propriétés.....	15
I.4.3. Classes des inhibiteurs .....	15
I.4.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur .....	15
I.4.3.2. Selon leur mode d'action .....	16
I.4.3.3. Selon la nature électrochimique du processus .....	17
I.4.4. Domaine d'application .....	17
I.4.5. Utilisations industrielles des inhibiteurs .....	18
I.4.6. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion .....	19
I.5. Les Tensioactifs .....	20
I.5.1. Définition .....	20
I.5.2. Classification des tensioactifs .....	20
I.5.2.1. Tensioactifs anioniques .....	20
I.5.2.2. Tensioactifs cationiques.....	21
I.5.2.3. Tensioactifs amphotères .....	21
I.5.2.4. Tensioactifs non-ioniques.....	22
I.5.3. Electrochimie en présence des tensioactifs .....	22
I.5.4. Propriétés des tensioactifs .....	22
I.5.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	22
I.5.4.2. Propriétés technologiques.....	22
I.5.5. Domaines d'application des tensioactifs .....	23
I.6. Isothermes d'adsorption.....	24
I.6.1. Isotherme de Langmuir .....	24
I.6.2. Isotherme de Temkin.....	25
I.6.3. Isotherme Freundlich.....	25

**Chapitre II : Conditions et méthodes expérimentales**

II.1. Introduction ..... 26

II.2. Cellule électrochimique ..... 26

    II.2.1. Milieu d'étude ..... 26

    II.2.2. Electrodes ..... 27

        II.2.2.1. Electrode de travail (EDT) ..... 28

        II.2.2.2. Contre électrode ..... 29

        II.2.2.3. Electrode de référence (ER) ..... 30

    II.2.3. Dispositifs expérimentaux ..... 30

II.3. Techniques expérimentales ..... 31

    II.3.1. Voltampérométrie ..... 32

        a) Balayage linéaire de potentiel ..... 33

        b) Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) ..... 34

        c) Courbes de polarisation ..... 35

        d) Droite de Tafel ..... 36

        e) Détermination de la vitesse de corrosion ..... 37

    II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ..... 38

II.4. Le microscope optique ..... 43

**Chapitre 3 : Résultats et discussions obtenus sur la corrosion du cuivre en milieu sulfate**

III.1. Introduction ..... 44

III.2. Courbes chronopotentiométrique ..... 44

III.3. Courbes de polarisation potentiostatiques ..... 45



III.3.1. Influence de la concentration en Sulfate.....	45
III.3.2. Influence de la vitesse de rotation .....	50
III.3.3. Comportement du cuivre dans le temps .....	54
III.4. Etude de la corrosion du cuivre par mesure d'impédance électrochimique.....	57
III.4.1. Influence de la concentration en sulfate .....	57
III.4.2. Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédances .....	58
III.4.3. Influence de la vitesse de rotation sur les diagrammes d'impédances .....	59
III.5. Conclusion .....	60

### **Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ au moyen de tensioactifs**

IV.1. Introduction .....	62
IV.2. Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ en présence de Tween 20 et Tween 80. ....	62
IV.2.1. Courbe chronopotentiométrique.....	62
IV.2.2. Courbes de polarisation .....	63
IV.2.2.1. Influence de la concentration.....	63
IV.2.2.2. Influence du temps d'immersion .....	66
IV.2.2.3. Influence de la vitesse d'agitation .....	70
IV.3. Isotherme d'adsorption :.....	77
IV.3.1. Modèle d'adsorption des inhibiteurs : .....	78
IV.4. Etude de l'interface cuivre/sulfate en présence d'inhibiteurs par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	80
IV.4.1. Influence de la concentration en Tween .....	80

## Table des matières

---

IV.4.2. Influence du temps d'immersion .....	81
IV.4.3. Influence de la vitesse d'agitation .....	82
IV.5. Mécanisme d'action du Tween 20 et Tween 80 à la surface du cuivre .....	84
IV.6. Conclusion .....	85
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>87</b>

# *Introduction générale*

### Introduction générale

La corrosion des métaux est la destruction chimique spontanée (oxydante) des métaux sous l'effet de leur environnement. Le plus souvent, il s'ensuit un mécanisme électrochimique, où la dissolution anodique (oxydation) du métal et la réduction cathodique d'un agent oxydant se produisent sous forme de réactions couplées.

La corrosion (rouille) des métaux cause d'énormes pertes à l'économie. Ce processus affecte les structures métalliques des bâtiments et des ponts, l'équipement des usines chimiques et métallurgiques, les navires fluviaux et maritimes, les canalisations souterraines et d'autres structures. En Algérie, par exemple, les pertes liées à la corrosion coûtent des millions de dinars par an. Les pertes directes attribuables à la corrosion comprennent les dépenses pour le remplacement de pièces individuelles, d'unités, de lignes ou d'installations entières, et pour diverses tâches de prévention et de protection (telles que l'application de revêtements de protection contre la corrosion). Des pertes indirectes surviennent lorsque l'équipement corrodé conduit à des produits qui doivent être rejetés ; ils surviennent également lors des temps d'arrêt nécessaires à la maintenance préventive ou à la réparation des équipements. Environ 30 % de tout l'acier et de la fonte sont perdus à cause de la corrosion. Une partie de ce métal peut être retraitée en ferraille, mais environ 10 % sont irrévocablement perdus [1].

La corrosion n'est pas limitée à l'acier mais affecte d'autres matériaux utilisés dans diverses applications, tel que le cuivre et ses alliages. En effet, le cuivre et ses alliages ayant d'excellentes propriétés, telles que des conductivités électriques et thermiques exceptionnelles [2]. La haute conductivité électrique du cuivre s'accompagne d'une excellente conductivité thermique, ce qui fait de lui le premier choix pour la fabrication de pièces en cuivre. Si l'on compare le cuivre, l'aluminium, et l'acier, le cuivre est de loin le meilleur conducteur de chaleur [3]. En outre, le cuivre et les alliages de cuivre présentent de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion dans des environnements agressifs [4].

Le cuivre et ses alliages sont employés dans de diverses applications : habitations (distribution d'eau et de gaz, tuyauteries de chauffage, chauffe-eau et chaudières murales, échangeurs thermiques (centrales électriques conventionnelles et nucléaires), etc... Grâce à leurs propriétés de résistance à la corrosion, les alliages comme le Laiton (60/40) et le Cupronickel (70/30), sont les plus utilisés dans les installations marines, surtout dans les condenseurs des usines de dessalement d'eau de mer.

Cependant, malgré leur caractère d'in-oxydabilité, ces alliages ne sont pas totalement immunisés et peuvent être sensibles à certaines formes de corrosion (par piqûres ou

caverneuse). Dans certains cas, ces alliages subissent une corrosion sélective, surtout dans le cas du Laiton [5].

La prévention contre la corrosion à l'aide d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus courantes, les plus efficaces et les plus économiques pour protéger les métaux.

Les inhibiteurs de corrosion éliminent efficacement l'effet destructeur indésirable et empêchent la dissolution du métal, la plupart des composés organiques et inorganiques signalés comme inhibiteurs de corrosion sont généralement toxiques ou nécessitent un traitement préalable [6].

Récemment l'emploi d'inhibiteurs organiques de différentes familles a donné satisfaction. C'est dans cette perspective que s'inscrit notre contribution de recherche.

L'objectif de ce travail est l'étude du pouvoir inhibiteur, de deux composés organiques (surfactants), vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans un milieu sulfate simulant l'eau interstitielle. La nature amphiphile de ces agents de surface favorise la formation d'une couche auto-protectrice sur la surface métallique, réduisant ainsi de manière adéquate la zone de contact entre les liquides et le métal, empêchant ainsi la corrosion [7].

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique du cuivre dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en variant différents paramètres tels que : la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le temps d'immersion et la vitesse de rotation.

Dans la deuxième partie du travail nous avons examiné l'efficacité inhibitrice des deux composés organiques de type tensioactifs, le Tween 20 et le Tween 80 en fonction de leur concentration, du temps d'immersion et en fonction de la vitesse de rotation du cuivre dans les mêmes conditions. On montrera enfin, la synergie entre la réduction de frottement et l'inhibition de la corrosion que pourraient apporter de tels composés.

Nous avons adopté pour la présentation de nos travaux, la structure de mémoire suivante :

- Le premier chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur la corrosion et la protection contre la corrosion par différentes méthodes, puis nous faisons une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection du cuivre.
- Le second chapitre présente les conditions expérimentales et les techniques de mesure utilisées pour la réalisation de ce travail. Nous décrivons, alors la démarche expérimentale suivie, les bancs d'essais, et on y décrit les diverses techniques expérimentales utilisées.
- Le troisième chapitre décrit la présentation et la discussion des résultats obtenus, concernant le comportement électrochimique du cuivre en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

- Le dernier chapitre porte sur l'étude du comportement électrochimique du cuivre en milieu sulfate en présence des surfactants Tween 20 et Tween 80, pour montrer le rôle de ces deux derniers sur la protection du cuivre contre la corrosion en présence d'ions agressifs.
- Nous terminons par une conclusion générale et des perspectives de l'étude.

### Références bibliographiques

[1] : V.S. Bagotsky, « Fundamentals Of Electrochemistry », A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences Moscow, Russi, 2006.

[2] : A. S. Fouda, M. Abdallah, A. M. Atya, H. D. Sabaa, « Corrosion Inhibition of Copper in Nitric Acid Solution Using Some Secondary Amines », Corrosion sc, V. 68, pp. 610-619, 2012.

[3] : A. Valero-Gómez, J. García-Antón, A. Igual-Muñoz, « Corrosion Behavior of Copper-Phosphorus-Silver Brazing Alloys in Lithium Bromide Solutions », Corrosion sc, V. 62, pp. 751-764, 2006.

[4] : F. Anindita, N. Darmawan, Z. Alim Mas'ud, « Fluorescence Carbon Dots from Durian as an Eco-Friendly Inhibitor for Copper Corrosion », International Conference on Science and Applied Science (ICSAS) 2018,

[5] : M. M. Antonijevic, M. B. Petrovic, « Copper Corrosion Inhibitors », Int. J. Electrochem. Sci, V. 3, pp. 1 – 28, 2008.

[6] : E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, « Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid », Electrochimica Acta, V. 47, pp. 4189-4194, 2002.

[7] : S. Nallakukkala, V. Sivabalan, Bhajan Lal, M. C. Ismail, N. D. Nam, « Nonionic Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium », The Mattingley Publishing Co. Inc, V. 81, pp. 5830 – 5835, 2019.

# *Chapitre I*

## *Etude bibliographique*



## **Chapitre I : Etude bibliographique**

### **I.1. Introduction**

La corrosion dans les milieux industriels constitue un des principaux facteurs limitant la durée de vie des matériaux, ce qui occasionne de nombreux frais de remplacement ainsi que des pertes de productivité. Pour une sélection judicieuse des matériaux dans les milieux particulièrement agressifs, on doit souvent recourir à des essais normalisés effectués en laboratoire et/ou en usine dont la validité et la fiabilité n'ont pas toujours été clairement démontrées [1].

Des milliers d'essais de corrosion sont réalisés chaque année pour essayer de réduire les dommages causés par la corrosion. Des publications présentent les résultats de ces études réalisées dans différents milieux [2]. Tous les auteurs s'accordent à dire que les résultats des essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans le contexte réel doivent être interprétés avec beaucoup de prudence. Par ailleurs, l'estimation de la durée de vie des matériaux dépend beaucoup de l'interprétation de ces résultats et des hypothèses à la base de ces résultats.

Deux questions importantes sont soulevées lors de l'analyse des résultats des essais de corrosion réalisés en laboratoire et en contexte industriel :

- Les essais de corrosion réalisés en laboratoire dans des conditions simulant les milieux corrosifs d'un contexte industriel sont-ils représentatifs de ce contexte ?
- Des essais de corrosion réalisés sur une courte période de temps permettent-ils d'estimer la durée de vie d'un matériau dans des conditions d'utilisation de plusieurs années ?

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans des applications industrielles telles que les échangeurs thermiques, les appareils électroniques, les constructions et les applications marines à cause de ces bonnes propriétés mécaniques, une haute conductivité thermique et électrique, une bonne capacité à souder et sa résistance naturelle à la corrosion [3]. La résistance à la corrosion du cuivre en milieu aéré est due à la formation d'un film protecteur ; la nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Cependant, malgré cette propriété d'auto protection, ce métal peut subir une corrosion sévère en milieu acide aéré ou dans des milieux industriels pollués contenant les ions chlorures, sulfates ou nitrates comme dans la tuyauterie de systèmes de chauffage ou de refroidissement.

Pour limiter l'attaque de ce matériau plusieurs solutions sont proposées. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques qui, ajoutés à de faibles concentrations au milieu corrosif, ralentissent ou stoppent le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [4].

Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc [5].

## **I.2. Généralités sur la corrosion**

### **I.2.1. Définition**

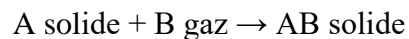
La corrosion est la dégradation des propriétés des matériaux en raison des interactions avec leur environnement, et la corrosion de la plupart des métaux (et de nombreux matériaux d'ailleurs) est inévitable. Bien qu'ils soient principalement associés aux matériaux métalliques, tous les types de matériaux sont susceptibles de se dégrader. La dégradation des revêtements isolants polymères sur le câblage a été une préoccupation dans les avions vieillissants. Même les céramiques peuvent subir une dégradation par dissolution sélective. Comme la mort et les impôts, la corrosion est quelque chose que nous espérons éviter ; mais en fin de compte, c'est quelque chose que nous devons apprendre à gérer. La cause fondamentale ou la force motrice de toute corrosion est l'abaissement de l'énergie de Gibbs d'un système. La production de presque tous les métaux (et des composants d'ingénierie en métaux) implique l'ajout d'énergie au système. À la suite de cette lutte thermodynamique ascendante, le métal a une forte force motrice pour revenir à son état d'oxyde natif à faible énergie. Ce retour à l'état d'oxyde natif est ce que nous appelons la corrosion et même s'il est inévitable, des barrières importantes (méthodes de contrôle de la corrosion) peuvent être utilisées pour ralentir sa progression vers

l'état d'équilibre. C'est donc le rythme de l'approche de l'équilibre qui est souvent intéressant. Ce taux est contrôlé non seulement par la nature de la surface métallique, mais aussi par la nature de l'environnement ainsi que par l'évolution des deux [6].

### I.2.2. Type de la corrosion

Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer deux types de corrosion sèche et corrosion humide.

**La corrosion sèche** : est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz



**La corrosion humide** : est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique. C'est ce qu'on appelle corrosion électrochimique [7].

### I.2.3. Les formes de la corrosion

#### I.2.3.1. La corrosion générale (attaque uniforme)

Elle se produit lorsque les zones anodiques sur la surface métallique continuent de se déplacer vers différents sites. Ce déplacement continu entraîne un enlèvement de métal relativement uniforme. Comme ce type de corrosion peut souvent être prédit, la perte de matière peut être prise en compte [8].

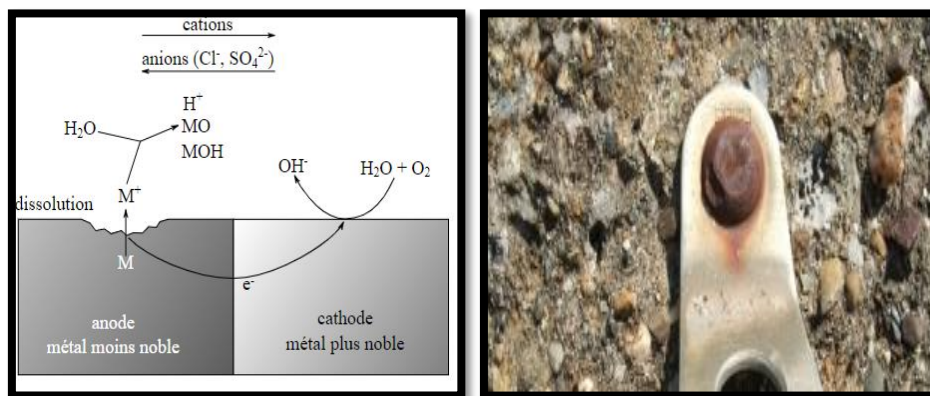


Figure I.1 : corrosion uniforme [9].

### I.2.3.2. Corrosion localisés

#### ❖ Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est une action électrochimique de deux métaux dissemblables en présence d'un électrolyte et d'un chemin conducteur d'électrons (Figure 2). Une différence de potentiel existe généralement lorsque deux métaux différents sont en contact. Dans ce cas, la corrosion du métal moins résistant est augmentée tandis que la corrosion du métal plus résistant est réduite ; tandis qu'un métal plus actif agit comme une anode (celle qui se corrodera) et un métal plus résistant agit comme une cathode. Plus les métaux de la série galvanique sont éloignés, plus le taux de corrosion galvanique est élevé. Les alliages de magnésium ont une forte sensibilité à la corrosion galvanique en raison de niveaux excessifs de métaux lourds ou de contamination par flux [10].



**Figure I.2:** Représentation schématique de la corrosion galvanique [11].

#### ❖ Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [12].

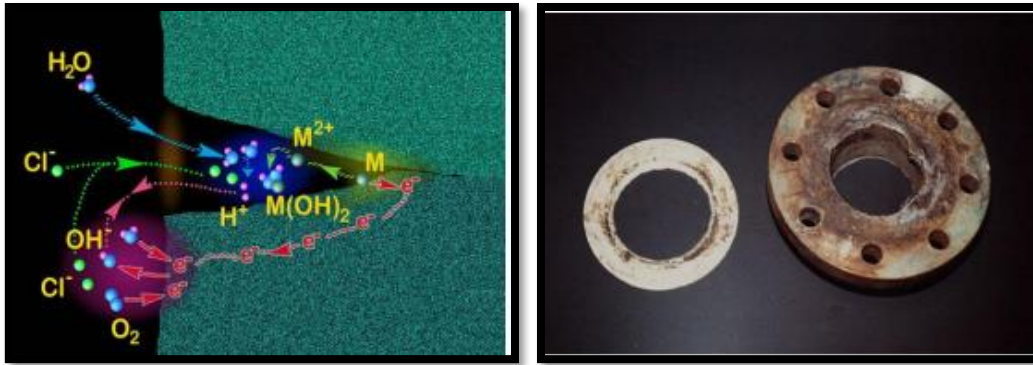


Figure I.3 : Corrosion cavernouse [13].

#### ❖ Corrosion par piqûres

C'est un type de corrosion localisée (figure I.4), qui se traduit à la surface du métal par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéité, qui en surface, détermine la formation de piles locales [14].

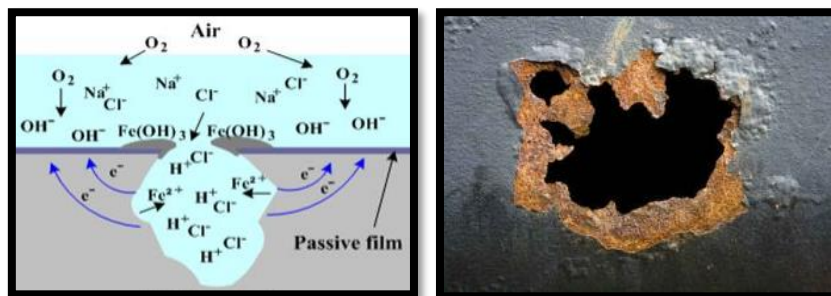


Figure I.4 : Corrosion par piqûres [15].

#### ❖ Corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte (SCC) est définie comme la croissance de fissures due à l'action simultanée d'une contrainte (nominalement statique et de traction) et d'un environnement réactif. Le CCS est le résultat des interactions combinées et synergiques de contraintes mécaniques et de réactions de corrosion / oxydation. Le type de matériaux, les types de chargement et les types d'environnement affectent la fissuration par corrosion sous contrainte, y compris l'initiation et la propagation. Certains facteurs contribuant au SCC sont résumés, mettant l'accent sur deux caractéristiques principales du SCC : la localisation et l'accélération des réactions d'oxydation [16].



**Figure I.5 :** corrosion sous contrainte [17].

#### **I.2.4. Mécanisme de la corrosion**

Les mécanismes de corrosion externe sont largement dictés par l'environnement dans lequel l'actif ou le métal est installé. La corrosion atmosphérique illustre également une corrosion uniforme, une très fine couche d'électrolyte est présente [18].

Généralement, ces environnements peuvent être regroupés en gros : enterré, fond marin, exposition libre à l'eau de mer, près de la surface sous l'eau, zone d'éclaboussure, atmosphérique et corrosion sous isolation. Chacun de ces grands groupes peut être divisé en sous-groupes, par exemple, pour l'atmosphère terrestre, marine terrestre, rurale terrestre, industrielle terrestre, et même ceux-ci varient selon les régions climatiques [19].

#### **I.2.5. Facteurs influençant le processus de corrosion**

Un certain nombre de facteurs de traitement affectent la vitesse de corrosion, les facteurs importants qui peuvent influencer le processus de corrosion sont :

##### **❖ Effet du pH du milieu**

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques sont dues au pH de la solution.

L'étude thermodynamique tension-pH (diagramme de Pourbaix) d'un métal permet de repérer de point de vue thermodynamique différents états du métal.

**Immunité :** dans le domaine d'immunité, le métal ne subit aucune transformation chimique au contact de son milieu corrosif.

**Passivation :** c'est le domaine où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion stable susceptible de jouer un rôle protecteur.

**Activité ou corrosion :** dans le domaine de corrosion, le métal se transforme en ions. On parle de la corrosion dès que la concentration en ion métallique dans la solution aqueuse atteint  $10^{-6}$  mol/l [20].

**❖ Effet de la température**

Parmi les principaux facteurs contribuant à la corrosion des corrosifs l'effet de la température. La température a donc un effet important sur la vitesse de corrosion électrochimique des métaux. Dans le cas de la corrosion dans une solution neutre (dépolarisation de l'oxygène), l'augmentation de la température a un effet favorable sur le surpotentiel de dépolarisation de l'oxygène et la vitesse de diffusion de l'oxygène, mais elle entraîne une diminution de la solubilité de l'oxygène. Dans le cas de la corrosion dans un milieu acide (dépolarisation par l'hydrogène), la vitesse de corrosion augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température parce que le surpotentiel de dégagement d'hydrogène diminue [21].

Des températures légèrement supérieures à de 50°C sont observées dans plusieurs pays, comme le Koweït, l'Arabie Saoudite et les Émirats arabes unis. Les températures élevées combinées avec une forte humidité produisent un effet accélérateur sur la corrosion. Dans une enquête menée dans l'une des villes d'Arabie saoudite, la vie sans corrosion d'une automobile n'est que desix mois[22].

**❖ La conductivité du milieu**

La conductivité électrique du milieu entourant le métal est un facteur important qui apparaît fréquemment pour évaluer la corrosion. Les mesures de résistivité peuvent être utilisées pour localiser les zones où la corrosion peut représenter un problème. Si la même structure métallique présente de grandes variations de résistivité d'un point à l'autre de sa surface, cela peut indiquer un risque de dommages dus à la corrosion dans les zones de faible résistivité car la vitesse de corrosion augmente avec la conductivité, en raison de la présence d'un plus grand nombre d'ions dans la solution[23].

**❖ La nature et la structure du 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 en contact avec l'eau de mer, alors qu'un acier inoxydable (18%Cr-10%Ni) n'est attaqué [24].

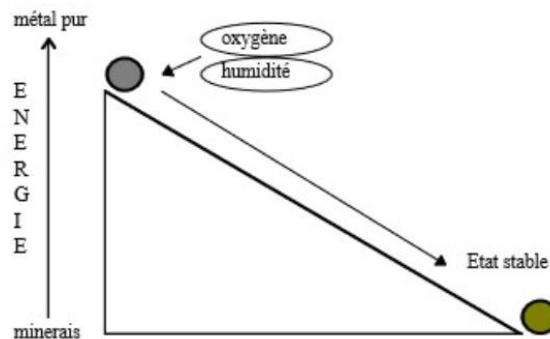
La structure cristallographique n'est pas reconnue comme ayant une influence notable sur la corrosion, que ce soit en terme de morphologie et/ou de cinétique, du moins quand la structure est unique pour un matériau donné. Par contre, si un matériau est du type duplex (alliage biphasé), on peut observer, pour un milieu donné, une sensibilité plus grande à la corrosion pour l'une des deux structures; ceci est d'ailleurs mis à profit pour différencier les



grains d'une structure (a par exemple) par rapport à ceux de l'autre (b ou g par exemple ).il suffit donc , d'opérer comparativement dans deux milieux différents pour un matériau duplex donné, pour attaquer successivement les deux structures, de façon alternative et complémentaire [25].

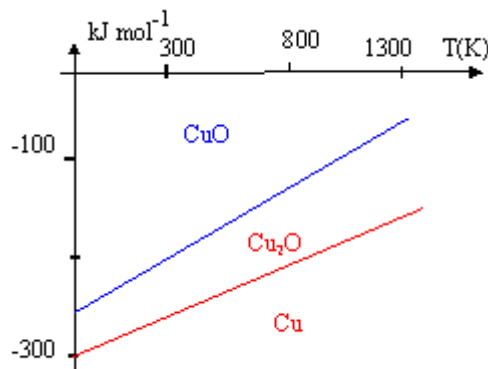
**I.2.6. Les causes de la corrosion**

La corrosion est un processus par lequel les métaux à l'état manufacturé reviennent à leur état d'oxydation naturel (figure I.6). Ce processus est une réaction de réduction-oxydation dans laquelle le métal est oxydé par son environnement, souvent l'oxygène de l'air. Cette réaction est spontanée et favorisée par l'électrochimie [26].



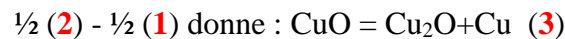
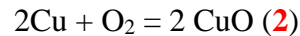
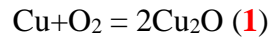
**Figure I.6 :** Tendance des matériaux métalliques à retourner à leur état original :état plus stable [20].

Comme tous les métaux, le cuivre réagit avec l'oxygène pour former un oxyde. Dans le cas du cuivre, deux oxydes sont possibles : CuO et Cu<sub>2</sub>O. A l'état solide c'est l'oxyde CuO qui est stable (Figure I.7 :  $\Delta G^\circ = f(1/T)$ ).



**Figure I.7 :** Diagramme d'Ellingham Richardson du cuivre.





L'étude thermodynamique de l'oxydation du cuivre montre que la coexistence, à l'équilibre, entre le cuivre et l'oxyde de cuivre (II) est impossible. L'oxyde en contact avec le métal est  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ce dernier peut être oxydé à son tour en  $\text{CuO}$  par le dioxygène. D'un point de vue cinétique, l'oxydation du cuivre par  $\text{O}_2$  sec en  $\text{CuO}$  via  $\text{Cu}_2\text{O}$  est très lente [27].

### I.2.7. La lutte contre la corrosion

Il existe plusieurs moyens d'empêcher la réaction chimique d'oxydation d'avoir lieu :

- Réaliser une protection physique, cela consiste à isoler la pièce de l'environnement, ce type de protection n'est pas suffisant en cas de dégradation de la couche de peinture.
- Protéger par un moyen chimique : la protection cathodique, elle consiste à perturber la réaction d'oxydo-réduction (principe de l'anode sacrificielle). Cette nouvelle pièce (souvent en zinc) va se corroder à la place de la pièce à protéger, puisque la réaction chimique entre l'environnement et la pièce sacrifiée empêche la réaction entre l'environnement et la pièce utile. En milieu aqueux il suffit de visser une anode sacrificielle sur la pièce à protéger, tandis qu'à l'air, il faut entièrement recouvrir la pièce, c'est le principe de la galvanisation [28].
- Dans de nombreuses applications, les inhibiteurs de corrosion sont un moyen efficace de lutte contre la corrosion des métaux et alliages. La recherche dans ce domaine a connu une très large expansion au cours des dernières années, elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables [29].

## I.3. Corrosion du cuivre

### I.3.1. Les propriétés du cuivre

Excellent conducteur électrique et thermique et doté d'une bonne résistance à la corrosion, le cuivre est utilisé pour la fabrication de fils et autres pièces électriques/électroniques (guide d'ondes), de tubes de plomberie ou industriels. Principalement issues de corroyage, les pièces en cuivre pur peuvent être aussi obtenues par moulage mais avec une conductibilité plus limitée. Sa limite est une faible résistance mécanique.

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées ( $a = 0,366$  nm). C'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité, mais cette conductivité est très affectée par les éventuelles impuretés (phosphore, arsenic et aluminium notamment). Les atomes étrangers déforment le réseau et rendent plus difficile le transport des électrons [30].

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais.

### **1.3.2. Secteur d'utilisation**

On retrouve le cuivre dans les produits généraux de consommation. Il est utilisé en chaudronnerie (casseroles et marmites). Le cuivre a la propriété de transférer la chaleur, à cause de cette caractéristique, il est utilisé dans les équipements tels que les échangeurs thermiques, les cuves et les équipements sous pression.

Dans les élevages de bovins, porcins et volailles, le cuivre est utilisé en tant que complément alimentaire. Le cuivre favorise la croissance et la prévention de certaines maladies.

Depuis plus d'une centaine d'années, le cuivre est utilisé principalement en tant que fongicide en viticulture majoritairement (83%) mais aussi pour la culture fruitière (14 %), pour la culture légumière (2%) et la culture de la pomme de terre (1%). Il est utilisé pour le traitement des parties aériennes des cultures. Le sulfate de cuivre est utilisé dans les produits phytosanitaires pour traiter les vignobles contre plusieurs espèces de champignons [31].

### **1.3.3. Comportement du cuivre à la corrosion**

La dégradation des cuivres dans les milieux contenant de l'oxygène est souvent due aux courants électriques résultant de l'inégalité d'accès de l'oxygène aux différentes parties de la surface du métal. Dans les chaudières par exemples, la corrosion est alors due à la soude caustique qui se forme dans l'eau [32].

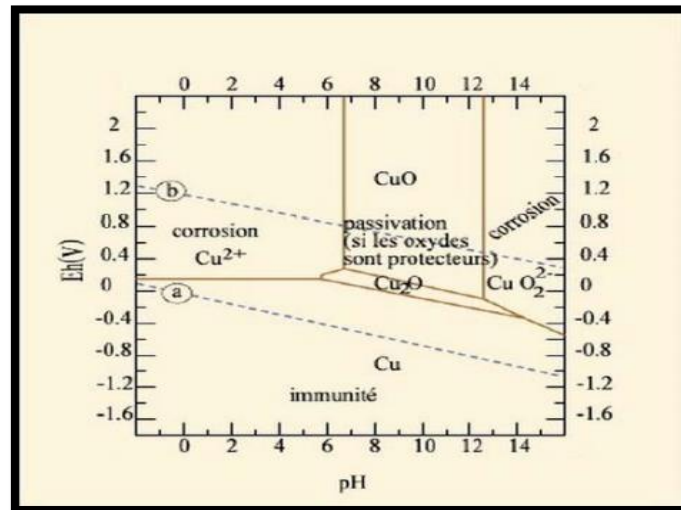
Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du cuivre, le diagramme potentiel-pH du système cuivre-H<sub>2</sub>O à 25°C fait apparaître trois domaines :

**Un domaine de corrosion :** en solution acide, les diagrammes prévoient de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu<sup>+</sup> instables qui se transforment ensuite par

dismutation en  $\text{Cu}^{2+}$ , tandis qu'en solution alcalines, le cuivre est sous forme d'ions bicuprite  $\text{HCuO}^{2-}$ , ou cuprite  $\text{HCuO}^{-}$ .

**Un domaine de passivité :** la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.

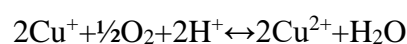
**Un domaine d'immunité** où la forme la plus stable est le métal [33].



**Figure I.8 :** Diagramme de Pourbaix pour le cuivre à 25°C et pour des concentrations de  $10^{-6}\text{M}$ . Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau [34].

Une quantité considérable de travaux a été réalisée sur le mécanisme de corrosion du cuivre en milieu aqueux et dans des conditions atmosphériques. La littérature montre que les mécanismes de corrosion du cuivre dépendent largement de l'environnement. En atmosphère urbaine, les couches de corrosion formées sur la surface exposée sont instables et partiellement lessivées par l'eau de pluie. Lorsque le cuivre est exposé à l'atmosphère marine, une corrosion accrue peut se produire en raison des sels chlorés, d'une concentration plus élevée d'oxygène résultant du mouvement de l'eau (vagues).

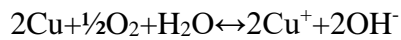
A titre d'exemple, la corrosion du cuivre en milieu acide a été étudiée par un certain nombre d'auteurs [35]. Il a été rapporté que la corrosion est initiée par l'oxygène et se déroule en deux étapes [36] :



Les ions métalliques de cuivre  $\text{Cu}(\text{II})$  peuvent renforcer le processus de corrosion.



Mais en solution neutre, la réaction pourrait être la suivante :



En outre, le processus de corrosion peut être influencé par : la température, les matières organiques, les polluants gazeux et l'humidité ce qui conduit à la formation de produits de corrosion. Selon le milieu de corrosion, les composés solides formés sur la surface de cuivre exposée (patine) pourraient être composés de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  etc [37].

#### **I. 4. Les inhibiteurs de la corrosion**

##### **I.4.1. Définition**

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [38].

##### **I.4.2. Propriétés**

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, ... [39].

##### **I.4.3. Classes des inhibiteurs**

###### **I.4.3.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur**

###### **❖ Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et se sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibitions (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) [40].

**❖ Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques ont connu un développement de plus en plus élevé avec le temps en termes d'inhibiteur de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée à celles de l'inhibiteur inorganique pour des raisons d'écotoxicités essentiellement. Le mode de protection de ces produits s'effectue par la fixation d'au moins un hétéro atome sur la surface des métaux, ces atomes qui sont des centres actifs comme l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), l'azote (amines, amides, imidazolines...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates) [41].

**❖ Les inhibiteurs verts**

Les inhibiteurs verts sont souvent des huiles ou bien des extraits obtenus par des plantes : des écorces, des racines, des feuilles, des graines, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de produit comme les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc... Ces inhibiteurs à base d'extraits de plantes ont un caractère non toxique [42].

**I.4.3.2. Selon leur mode d'action****❖ Les inhibiteurs passivant**

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [43].

**❖ Les inhibiteurs d'adsorption**

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

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption [44].

### I.4.3.3. Selon la nature électrochimique du processus

#### ❖ Les inhibiteurs cathodiques

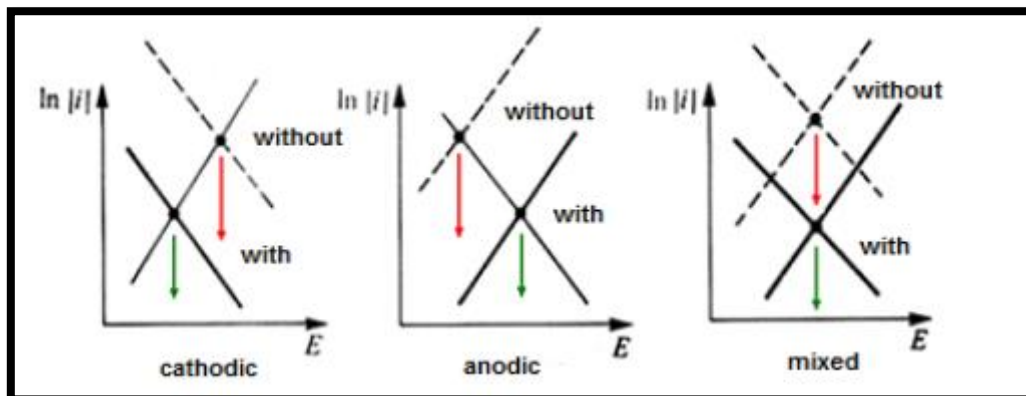
L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles [45].

#### ❖ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates, .... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [46].

#### ❖ Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [47].



**Figure I.9 :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [48].

### I.4.4. Domaine d'application

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leurs domaines d'application.

- ❖ **Inhibiteurs pour milieux neutres :** Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. La corrosion en milieu neutre est due essentiellement à l'oxygène dissous 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 protègent contre la corrosion atmosphérique [49].

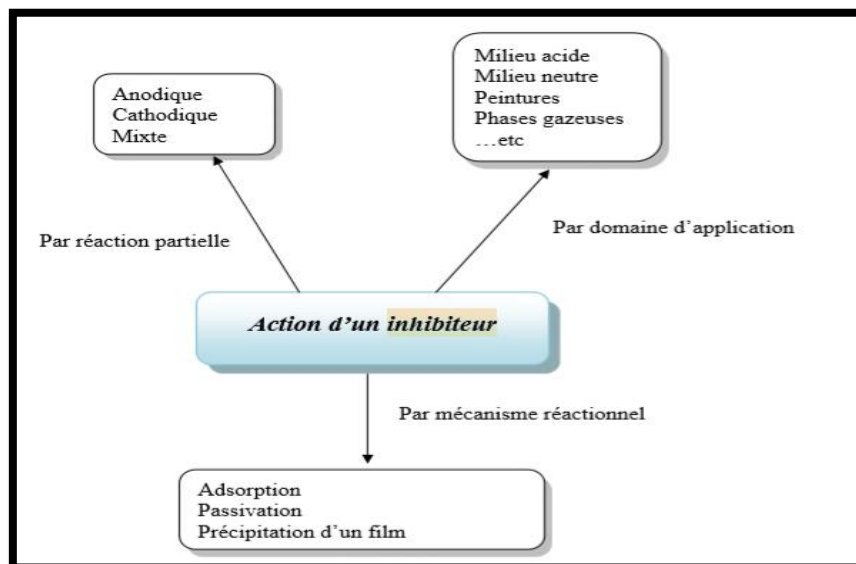


Figure I.10 : Classement des inhibiteurs de corrosion [50].

#### I.4.5. Utilisations industrielles des inhibiteurs

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

- ❖ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

- ❖ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. À tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ❖ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- ❖ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [51].

#### **I.4.6. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion**

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).

L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [52].

#### **On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :**

L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.

Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.



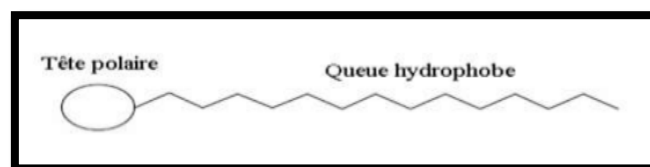
La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [53].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects, un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion), un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale). Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH de milieux [54].

## **I.5. Les Tensioactifs**

### **I.5.1. Définition**

Les molécules tensioactives appelées agents de surface ou encore surfactants, sont en fait des molécules amphiphiles qui contiennent en même temps une partie ayant une grande affinité pour l'eau (tête hydrophile polaire) et une partie hydrophobe présentant un comportement tout à fait opposé. De cette structure particulière, vont apparaître des propriétés spécifiques, notamment une tendance très marquée à migrer vers les interfaces, en particulier l'interface air-liquide et un pouvoir d'abaisser la tension superficielle de l'eau [55].



**Figure I.11:**Schéma représentatif d'une molécule de tensioactif [56]

### **I.5.2. Classification des tensioactifs**

Une classification simple des agents de surface basée sur la nature du groupe hydrophile est couramment utilisée. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées, à savoir anionique, cationique, amphotère et non-ionique [57].

#### **I.5.2.1. Tensioactifs anioniques**

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne de l'ordre de 12 à 16 atomes de carbone. Les chaînes linéaires

sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées. Les groupements hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonates et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile (tableau 1.1) [58].

**Tableau 1.1:** Différents types de tensioactifs anioniques [57].

Groupes hydrophiles	Formules générale
Carboxylates	$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$
Sulfates	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
Sulfonates	$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$
Phosphates	$C_nH_{2n+1}(OH)^-Na^+$

Avec  $n = 8$  à 16 atomes.

### I.5.2.2. Tensioactifs cationiques

Les plus courants sont les composés d'ammoniums quaternaires les amines grasses à longue chaîne et les imidazolines. Ils sont généralement stables aux variations de pH et ont la capacité de tuer les micro-organismes ou au moins de retarder leur croissance. Ils sont compatibles avec les sels inorganiques alcalins et les non-ioniques et sont utilisés avec eux dans les agents de nettoyage pour détergents destinés au lavage de la vaisselle. Ils sont également utilisés en tant que revitalisants pour les cheveux, car ils s'adsorbent sur ces derniers en leur conférant douceur et propriétés antistatiques [58].

### I.5.2.3. Tensioactifs amphotères

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterion que en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grâce à leurs capacités à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs amphotères sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [60].

**I.5.2.4. Tensioactifs non-ioniques**

Les tensioactifs non-ioniques comportent une partie hydrophile non chargée, les groupements hydrophiles les plus courants sont le groupement hydroxyle (ROH), le groupement éther (R-OR') et ester (R-CO-O-R'). Les propriétés de solubilisation dans l'eau d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe éther sont faibles comparées aux sulfates ou sulfonates, si un seul groupe hydroxyle ou un groupe éther est présent, la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure R ne sera que de 6 à 8 atomes de carbones avant que le produit ne devienne insoluble et présente de mauvaises propriétés tensioactives [61].

**I.5.3. Electrochimie en présence des tensioactifs**

Les tensioactifs peuvent améliorer la performance des réactions d'électrodes par un certain nombre de mécanismes et, en effet, les tensioactifs non ioniques ont une place bien établie dans la technologie électrochimique, par exemple dans l'inhibition de la corrosion et la galvanoplastie [62]. Bien qu'il existe une littérature très importante sur l'électrosynthèse, les tensioactifs non ioniques en tant qu'additifs pour améliorer la performance de la réaction ont été peu explorés.

**I.5.4. Propriétés des tensioactifs****I.5.4.1. Propriétés physico-chimiques**

Ils s'adsorbent aux interfaces pour réduire la tension superficielle.

Lorsque les molécules de tensioactif en solution sont suffisamment concentrées, elles s'associent entre elles ; on obtient la formation de micelles. S'il s'agit d'un tensioactif hydrophile ; le solvant est l'eau et les micelles sont dites directes ; si le tensioactif est lipophile ; le solvant est l'huile et les micelles sont dites indirectes (inverses). La concentration en tensioactif à partir de laquelle se forment les micelles est la concentration micellaire critique (CMC) ; cette valeur est caractéristique du tensioactif [63].

**I.5.4.2. Propriétés technologiques**

Ils peuvent être :

**Mouillants** : ils diminuent la tension entre un liquide et un solide ; ils permettent donc de mieux étaler le produit sur la peau.

**Détergents** : ils facilitent l'élimination des impuretés en les décochant.

**Moussant** : ils favorisent la dispersion d'un gaz dans un liquide ; et permettent ainsi de former de la mousse.

**Dispersants ou dispersif** : ils permettent la solubilisation de substance en formant des micelles.

**Emulsionnants** : ils diminuent la tension entre deux liquides pour favoriser la formation d'un mélange homogène.

**Solubilisant** : ils stabilisent l'interface entre les gouttelettes de la phase dispersée et la phase dispersante ; ou ils limitent la rencontre des gouttelettes en créant une répulsion entre elles [63].

### **1.5.5. Domaines d'application des tensioactifs**

Les tensioactifs jouent un rôle important dans des domaines très divers tel que l'alimentaire, la métallurgie, la pharmacie, la médecine, les cosmétiques, l'industrie minière et bien d'autres encore utilisent les propriétés caractéristiques fournies par les tensioactifs [64].

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonnes, dont 2,4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1% du marché mondial, loin derrière les anioniques. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle [65].

Les applications des tensioactifs dans le secteur industriel sont très diverses et ont une grande importance pratique. Les tensioactifs peuvent être utilisés avantageusement dans la production et la transformation d'aliments, de produits agrochimiques, dans l'industrie pétrolière ou ils sont utilisés à divers stades comme la récupération assistée qui consiste à utiliser une microémulsion pour améliorer le taux de récupération dans les gisements ou encore comme le traitement des eaux d'injection par des inhibiteurs de corrosion. On les retrouve aussi dans les industries du plastique favorisant la polymérisation et permettant la mise en émulsion ou en suspension de divers constituants des peintures tels que les solvants, résines, pigments. On les trouve également dans un large éventail de systèmes biologiques et d'applications médicales, de techniques de dépollution des sols et d'autres applications liées à l'environnement, à la santé et à la sécurité [64].

**Tableau 1.2** : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel [65].

Type d'activité	Mode d'utilisation des tensioactifs
Cuir	Propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
Matières Plastiques	Dispersion de PVC, caractère antistatique
Métallurgie	Nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
Peintures	Stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
Textile	Lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
Phytosanitaire et engrais	Maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

### I.6. Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par les isothermes d'adsorption. L'allure de ces derniers, à une température donnée, dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif.

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés. Les trois modèles couramment utilisés sont : les isothermes de Langmuir, de Temkinet de Freundlich. Une description succincte de ces isothermes avec les conditions nécessaires à leur validité est présentée ci-dessous.

#### I.6.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, et comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [66]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1 - \theta)$  :

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh}$$

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

Dans cette équation,  $\theta$  désigne la fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface et  $k_{ads}$  le coefficient d'adsorption.

### I.6.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin contient un facteur qui prend évidemment en compte les interactions adsorbant-adsorbat. Ce modèle, en ignorant les concentrations très faibles et très élevées, suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules d'adsorbat dans la couche adsorbée (qui est un paramètre dépendant de la température) diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de surface. Dans chaque cas, différentes isothermes d'adsorption sont évaluées pour trouver l'isotherme le mieux adapté avec les données obtenues à partir des tests expérimentaux. L'isotherme d'adsorption de Temkin est donnée par l'équation suivante[67] :

$$\text{Exp}(-20\alpha) = K_{\text{ads}} \times C_{\text{inh}}$$

### I.6.3. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante :

$$\theta = K \times C_{\text{inh}}^{1/n}$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante [68]:

$$\text{Log } \theta = \text{log } k + n \times \text{log } C_{\text{inh}}$$

**Références bibliographiques**

- [1] : A. Philip, E. Schweitzerp, « book of corrosion mechanisms in theory and practice», 3<sup>ed</sup> Edition Philippe Marcus, 2011.
- [2] : L. Lavigne, « Evaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide », mémoire présenté à l'université du Québec à Chicoutimi comme exigence partielle de la maîtrise en ressources et systèmes, 1991.
- [3] : L. Babouri, « Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », mémoire de magister, Université de Skikda, 1955.
- [4] : I. Bouali, « Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [5] : C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, Université Pierre et Marie Curie, 1986.
- [6] : A. Barbara, S. Robert, G. Kelly, « What is corrosion », Journal the electrochemical society interface, V. 15, pp. 24-26, 2006.
- [7] : H. Marmi, « amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », thèse de doctorat, Université de Biskra, 2017.
- [8] : J. Lawrence Korb, Rockwell international, david I. olson, Colorado school of mine « book corrosion volume 13 », Edition metals handbook, 1992.
- [9] : H. El Bacouri, « Etude de l'inhibition de corrosion de l'acier doux au carbon en milieu acide ortophosphorotiquepar un antibiotique organique », mémoire du diplôme d'études supérieures approfondies, Université Ouajda, 2000.
- [10] : A. Hamdyakhlouf, « Intelligent coatings for corrosion control », Edition Atultiwari, James Rawlins, Liloyd H. Hihara, 2015.
- [11] : M. Melouani, D. Oumansour, « corrosion », séminaire corrosion, institut algérien du pétrole, 2014.
- [12] : I. Anoune, « Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats », mémoire de magistère, Université Batna, 2014.

- [13] : H. Bensabra, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Université de Jijel, 2016.
- [14] :N. Muthukumar, « The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection », Edition Monzer Fanun, 2014.
- [15] : A. S. Alwan S. K.Fayyadh1 E. A. Khalid2 «A review: behavior of pitting corrosion in manufacturing food equipment », Iraqi Journal of Agricultural Sciences, V. 50, pp. 1001-1007, 2019.
- [16] : T. Shoji, Z. Luand Q. Peng, « Stress corrosion cracking », Edition V.S. Raja, TetsuoShoji, 2011.
- [17] : S. Audisio, « Le livre multimédia de la corrosion », Edition Insa Lyon, 2007.
- [18] : Z. Ahmad, «Chapter 4 - types of corrosion : Materials and Environments», principles of corrosion engineering and corrosion control, pp. 120-270, 2006.
- [19] : B. Richard, Eckert, « In trends in oil and gas corrosion research and technologies », residual life predictionsd extending service life, V. 32, pp. 765-786,2017.
- [20] : A. Addaou, « Cours de Corrosion et Protection des Matériaux », Ecole Supérieure de Technologie.
- [21] : A. A. Khadom, « Effect of temperature on corrosion inhibition of copper - nickel alloy by tetraethylenepentamineunder flow conditions », Journal chilean chemical society, V.59, pp. 0717-9707, 2014.
- [22] : Z. Ahmad, « Book principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control », 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier Ltd, 2006.
- [23] : E.Ghali, « Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing » Livre , 2010.
- [24] : R. Mahdaoui, A. Djelti, « Etude de l'effet inhibiteur de tensioactif anionique contre la corrosion de l'alliage d'aluminium en milieu acide », mémoire de master, Université de Blida, 2011.
- [25] : C. Richard, M. Wery, B. Normand, N. Pébère, « Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique », 1<sup>ère</sup> édition, Insa lyon, 2004.
- [26] : K. Escobar, L. A. Cantu, « corrosion basics », Chimestry, 2020.



- [27] : M. L. Chlaghmia, « Polycopie de cours vieillissement et dégradation des matériaux », Université de Guelma, 2018
- [28] : R. Iuliano, J. El-Ahmadi, T. Neutelers, « Corrosion des métaux », Master Electromécanique, pp. 33-63, 2014.
- [29] : M.W. Schleider, « Business strategies for corrosion control in fleet maintenance », Metals and Surface Engineering, pp. 288-298, 2009.
- [30] : I. Gady, « Toxicologie du cuivre : application a l'eau de boisson », thèse doctorat, Université de Limoge, 2000.
- [31] : Agence de l'Eau, « Cuivre », Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire, Ineris- Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 2013.
- [32] : C.König. « Les propriétés physiques du cuivre », FUTURA TERRE par FUTURA-SIENGE, 2008.
- [33] : W. Bounif, A. Mors, « Effet des ions  $i^-$  sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5m hcl par l'acide tétraphosphonique », mémoire de master, Université Bejaia, 2018.
- [34] : D. David, « Analogues archéologiques et corrosion », Edition Bio Intelligence Service Paris, 2003.
- [35] : M. Fazal, A. Haseeb, H. Masjuki, « Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel », Corrosion science, V. 67, pp. 50-59, 2013.
- [36] : M. Scendo, « Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions », Corros. Sci, V.47, pp. 2778–2791, 2005.
- [37] : Y. Feng, W.K. Teo, K.S. Siow, K.L. Tag, A.K. Hsieh, « The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I: corrosion mechanisms », Corros. Sci, V. 38, pp. 369–385, 1996.
- [38] : A. Ait Aghzzaf, « Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux », thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [39] : .H. Brahim Ladouaui. « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène », mémoire de magister, Université de Constantine, 2011.

[40] : A. Boukhatem, R. Aouf, « Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *Serratiamarcescens* », mémoire de master, Université de Chlef, 2016.

[41] : H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse doctorat, Université de Sétif, 2015.

[42] : S. Khoudali, D. Benmessaoud, A. Essaqui, M. Zertoubi, M. Azzi, and M. Benaissa, « Étude de l'activité antioxydant et de l'action anti corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) du Maroc », journal of materials and environmental science, V.3, pp 887-898, 2014.

[43] : S. Ouchenane, « Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. coli », thèse de doctorat, université d'Annaba, 2013.

[44] : O. Sebouai, S. Benmesmoudi, « Etude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse: influence de la température », mémoire de master, Université de Tlemcen, 2017.

[45] : M. Leberini, « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2005.

[46] : C. G. Dariva , A.F. Galio, « Book Developments in Corrosion Protection Chapter Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications », Edition M. Aliofkhazrae, 2014.

[47] : H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », thèse de doctorat, université de Biskra, 2017.

[48] : I. Hamdani, O. Mokhtari, L. Lamri, S. Zaoui, D. Bouknana, A. Aouniti, M. Berrabah, A. Bouyanzer, B. Hammouti, « Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors », Arabian Journal of Chemical and Environmental Researches V. 05, pp. 101–123, 2018.

[49] : Z. Khiiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1, 2,4 – triazole », thèse de doctorat, université d'Oran, 2013.

[50] : D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux) », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp. 165-205, 1993.

[51] : B. Haroune, S.kaim, « Effet d'un polysavon 80c12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs », mémoire de master, université Bejaia, 2019.

[52] : J. O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, « Book Modern Electrochemistry », Edition Plenum press, 1977.

[53] : H. Shokry, M. Yuas, I. Sekine, R. M. Issa, H. Y. El-Baradie, G. K. Gomma, « Corrosion inhibition of mild steel by schiff base compounds in various aqueous solutions :part 1 », Elsevier Science Ltd, V.39, pp. 2173-2186, 1998.

[54] : B. Mezhoud, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », mémoire de magister, Université Constantine, 2011.

[55] : H. Otmani, « Propriétés physico-chimiques d'un système », mémoire de magister, université d'Oran, 2012.

[56] : Y. Mameri, « Photo transformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer(III) (goethite) en solution aqueuse », mémoire de magister, université Mentouri Constantine, 2010.

[57] : T. Ouaddar, « Etude des propriétés émulsifiantes de mélanges de tensioactifs vis-à-vis d'huiles utilisées en cosmétologie », mémoire de master, Université Tizi-Ouzou, 2019.

[58] : T. F. Tadros, « Applied Surfactants, Principles and Applications », Edition Wiley-VCH, 2005.

[59] : M. Rosen, « Surfactans and Interfacial Phenomena », Edition Wiley- Inter science, 2004.

[60] : R. J. Farn, « Chemistry and Technology of Surfactants », Wiley-Blackwell, pp. 170-185, 2006.

[61] : M. R. Porte, « Hand book of Surfactants », Edition Springer Boston, MA, 1991.

[62] : F. Abedenacer, « Elaboration d'électrode et d'électrode modifiée appliquée au traitement électrolytique pour l'élimination de tensioactif et de colorant d'une solution de désencrage », thèse de doctorat, Université de Sétif, 2014.

[63] : A. Hadj-mohammed, « Etude des propriétés thermodynamiques d'un surfactants », mémoire de master, Université de Tlemcen ,2013.

[64] : A. Sardi, « Effet de la nature de la chaîne hydrophobe sur les propriétés d'un système mixte non ionique fluore /cationique », mémoire de magister, université d'Oran, 2009.

[65] : V. Neto, « Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire », thèse de doctorat, l'université de limoges, 2007.

[66] : N. Sait, « Etude physico-chimique des composés inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu acide », thèse doctorat, Université Bejaia, 2021.

[67] : A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, « Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors » Arabian Journal of Chemistry, V. 13, pp. 481-54, 2020.

[68] : P. Pascaud, «Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate », thèse doctorat, Université de Toulouse, 2012.

*Chapitre II*

*Conditions et*

*méthodes*

*expérimentales*

## Chapitre II

### Conditions et méthodes expérimentales

#### II.1. Introduction

Ce chapitre est un exposé succinct des conditions expérimentales et de l'ensemble des techniques d'investigation employées dans le cadre de cette étude. Il apporte l'essentiel des renseignements indispensables à la compréhension de la démarche suivie.

Le but de cette partie est de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans notre étude, la description des matériaux, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montages effectués. Les techniques électrochimiques et de caractérisation sont à leur tour présentées.

#### II.2. Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques sont effectués en milieu aéré à température ambiante dans une cellule en verre pyrex de 100 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.2.1. Milieu d'étude

Les tests de corrosion ont été réalisés dans un milieu aqueux contenant du sulfate de sodium à différentes concentrations (0,025 M, 0,05M, 0,1M, 0,15M et 0,2M).

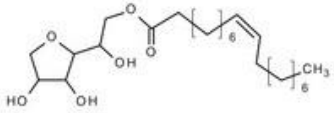

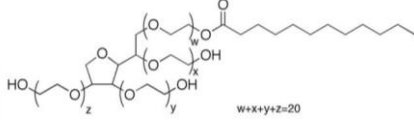
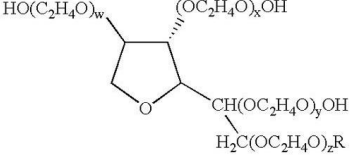
Pour les tests d'inhibition nous avons sélectionné quelques tensioactifs non ioniques comportant une chaîne alkyle à savoir : le Span 80, le Brij30, le Tween 20 et le Tween 80 dont les propriétés sont rassemblées dans le tableau II.1. Tous ces produits sont fournis par Sigma Aldrich

Avant de commencer notre étude nous avons d'abord préparé des solutions de sulfate de sodium auxquelles on a ajouté différentes quantités de chacun des tensioactifs choisis, de manière à visualiser l'impact de l'ajout de ces composés sur l'aspect des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.

Les tests de solubilité réalisés ont montré que seul le Tween 20 et le Tween 80 étaient solubles dans les différentes solutions de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De ce fait, pour la suite de ce travail nous avons choisi de travailler avec ces deux composés à des concentrations de 5, 10, 15 et 20 g/l.

**Tableau II.1 :** Caractéristiques des différents tensioactifs non ioniques étudiés.

Les inhibiteurs	Les propriétés chimiques			
	Formule	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Masse molaire (g/mol)	Formule développée
Span80	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>	0.99	428.6	
Brij30	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub>	0.95	362.4	
Tween20	C <sub>26</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub>	1.1	1250	
Tween80	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub>	1.064	1310	

### II.2.2. Electrodes

Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la figure II.1. La cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 100 ml, est en verre pyrex. Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat piloté par le logiciel FRA pour la spectroscopie d'impédance et GPES/Voltmaster1 pour les autres mesures électrochimiques [1].

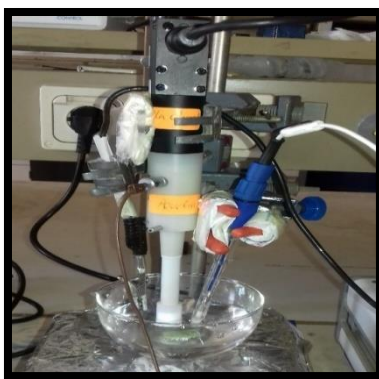


Figure II.1 : Cellule à trois électrodes utilisées.

### II.2.2.1. Electrode de travail (EDT)

L'électrode de travail a été usinée à partir d'un barreau cylindrique en cuivre inséré dans un embout en téflon destiné à être vissé sur le corps d'une électrode tournante classique (Tacussel). Le diamètre utile de l'électrode est de 0,8 cm, ce qui correspond à une surface active égale à 0,5 cm<sup>2</sup>.

La rotation de l'électrode peut être imposée de 0 à 5000 tours par minute (tr/min) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101T de chez Radiomètre [2].



Figure II.2 : l'électrode de travail.

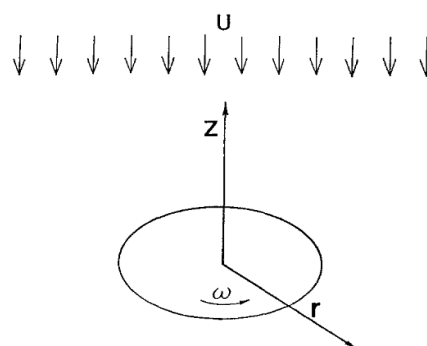


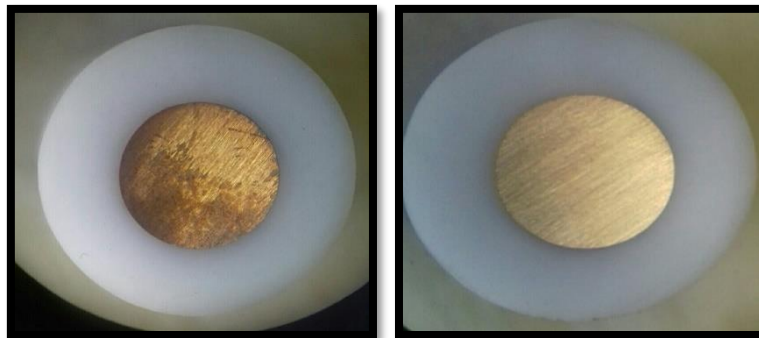
Figure II.3: Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT [3].

Ce type d'électrode présente l'avantage de pouvoir réaliser une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode et permet de maintenir un transport reproductible de matière à sa surface et donc connaître exactement les conditions hydrodynamiques. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale. L'électrode à disque tournant permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle [4].



Les processus d'oxydo-réduction dépendent, en général, de l'état de surface de l'électrode (oxyde natif, microfissures...). Pour obtenir une surface lisse et homogène, les surfaces des électrodes sont polies mécaniquement. Le polissage mécanique de la surface au papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000 permet de supprimer une partie des oxydes superficiels.

Avant chaque manipulation, la surface de l'électrode est nettoyée par un polissage par papier abrasif 600 puis 1200 ensuite rincée à l'eau distillée et essuyée avec du papier absorbant bien propre (figure II.4).

**Avant polissage****Après polissage****Figure II.4 :** photo d'embout avant et après polissage.

#### II.2.2.2. Contre électrode

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

L'électrode auxiliaire est classiquement constituée d'un fil de platine de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail afin d'éviter que la réaction qui a lieu à la contre-électrode soit l'étape limitant les processus électrochimiques [5].

**Figure II.5 :** Contre électrode.

### II.2.2.3. Electrode de référence (ER)

C'est une électrode qui possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode utilisée est une électrode au sulfate saturé (ESS), placée le plus 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/ESS [6].



Figure II.6 : électrode de référence.

### II.2.3. Dispositifs expérimentaux

#### Partie voltampérométrie :

Les trois électrodes sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat (PGP201) (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 voltmaster 1. Les techniques électrochimiques utilisées dans cette étude sont la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel et la chronopotentiométrie.

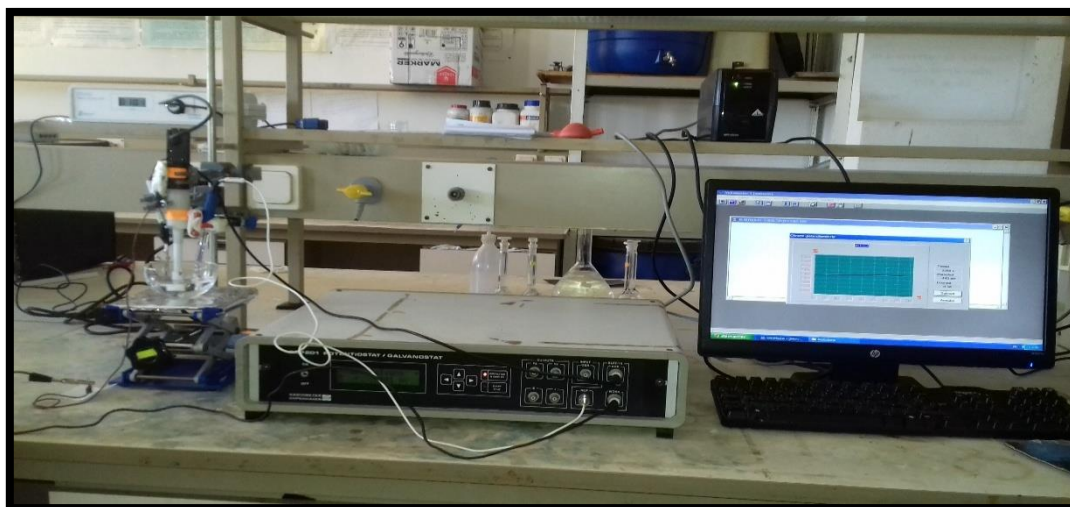
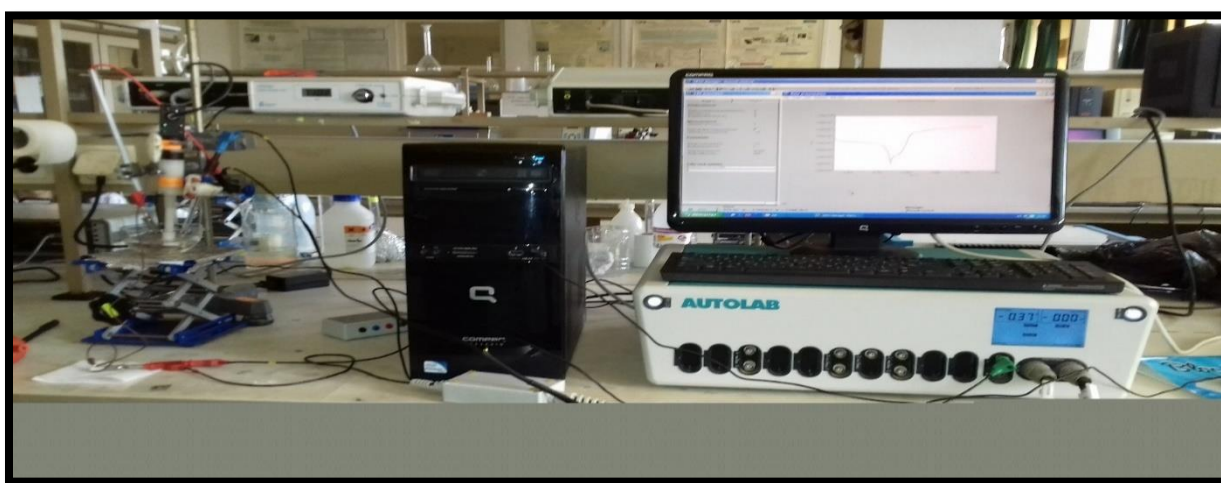


Figure II.7 : photo du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

**Partie impédance électrochimique :**

Les mesures d'impédance électrochimique sont réalisées grâce à un montage comportant une cellule à trois électrodes reliées à un appareil électronique intégrant un potentiostat/galvanostat et un analyseur de fonction de transfert de marque Autolab, Cet appareil est gouverné par un ordinateur. L'obtention des diagrammes d'impédance ainsi que le traitement des résultats expérimentaux s'effectuent grâce à un logiciel d'application qui contrôle l'ensemble des fonctions de l'autolab (figure II.8). Les diagrammes ont été réalisés en mode potentiostatique et en régime linéaire [7].



**Figure II.8:** Photo du dispositif expérimentale pour la mesure des impédances.

**II.3. Techniques expérimentales**

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques électrochimiques utilisées. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

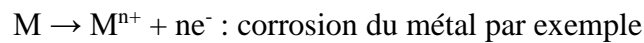
- Les méthodes stationnaires
- Les méthodes non-stationnaires, dites transitoires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution. Les méthodes transitoires consistent à enregistrer en fonction du temps, une grandeur indicatrice de l'état d'évolution de la surface de l'échantillon. Cette grandeur peut être la densité de courant ou la tension d'électrode.

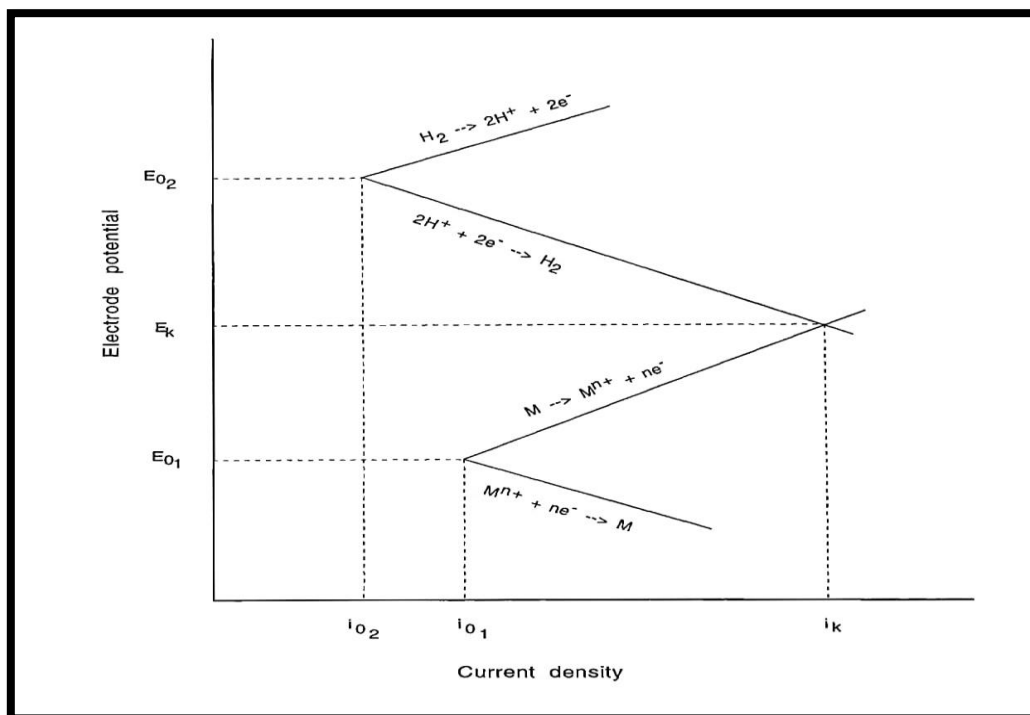
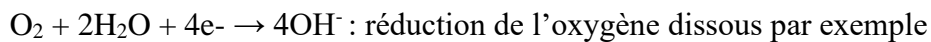
Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation [8].

### II.3.1. Voltampérométrie

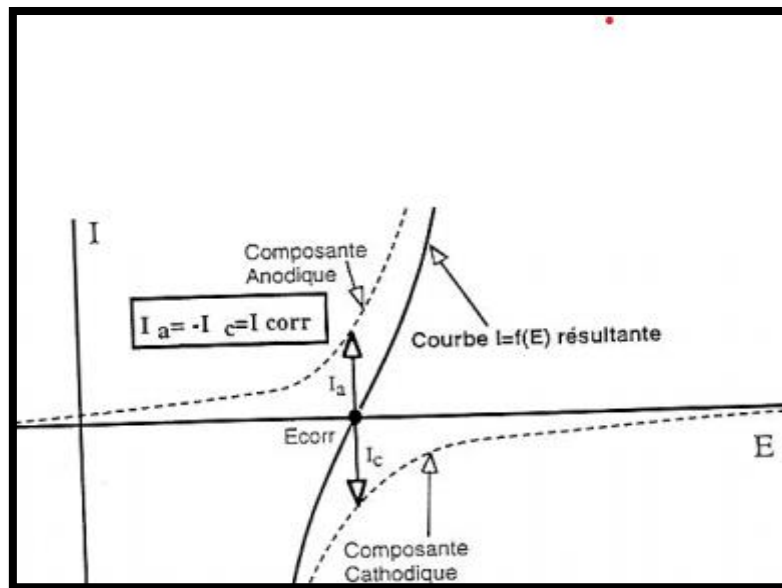
Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant,  $\log(I)$  exprimé en  $A/cm^2$ , en fonction du potentiel appliqué  $E$ , exprimé en mV/ESS. Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de -1500mV à +1000 mV par rapport au potentiel de corrosion. Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches : une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :



**Figure II.9 :** Représentation schématique du comportement cinétique d'une électrode métallique immergée dans une solution acide [9].

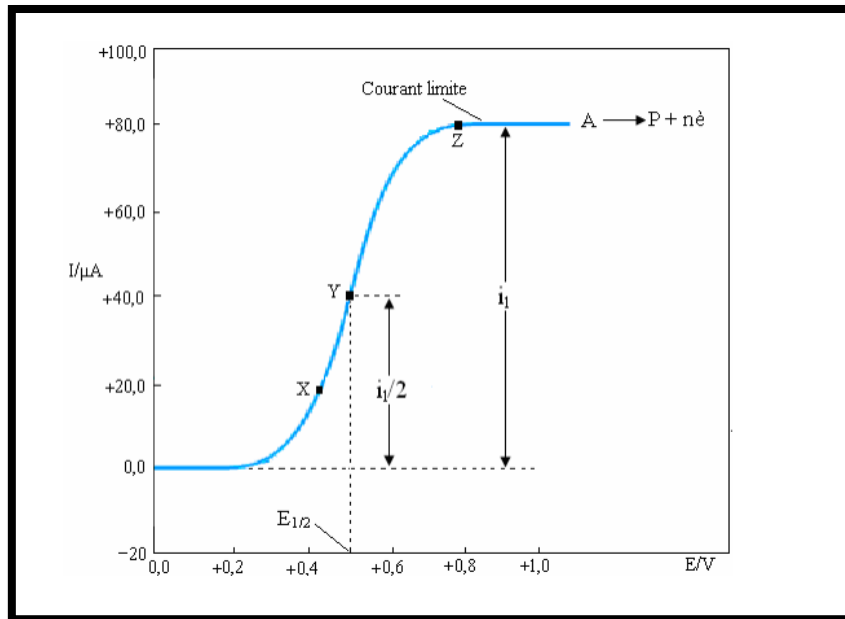


**Figure II.10 :** Composantes anodique et cathodique et courbe  $I = f(E)$  au voisinage de  $E_{\text{corr}}$  [10].

L'étude du comportement électrochimique d'un système peut être effectuée par l'application de la voltampérométrie à :

**a) Balayage linéaire de potentiel**

Le balayage se fait uniquement dans le sens cathodique pour mettre en évidence les réactions de réduction ou anodique pour les réactions d'oxydation. Cette méthode rapide et sensible permet d'analyser les mécanismes réactionnels, et également de caractériser les différentes espèces électro actives des systèmes étudiés. Les premières applications de cette méthode sont d'abord portées sur les systèmes réversibles ayant lieu à une électrode plane. Ensuite, elles ont été étendues aux systèmes irréversibles puis aux systèmes quasi-réversibles

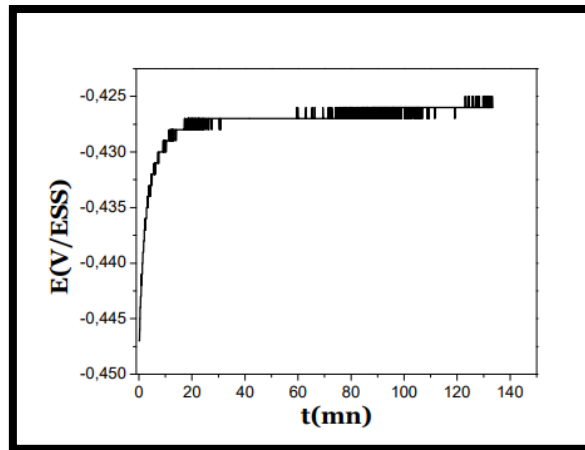


**Figure II.11 :** Voltampéromètre à balayage en potentiel linéaire observé lors de l'oxydation d'une espèce hypothétique A qui forme un produit P.

### b) Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Toutes les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au sulfate saturé (ESS).

$E_{\text{corr}}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique [11].



**Figure II.12 :** Exemple de l'évolution du potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre en contact avec un milieu aéré  $Na_2SO_4$  (0,1M) en présence de NaCl (1mM) [12].

### c) Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ou plus généralement, les tracés courant-potentiel, ont une importance cruciale dans les études de corrosion ainsi qu'en électrochimie, Elles sont essentielles pour mesurer la cinétique globale des électrodes. Un certain nombre des paramètres électrochimiques peuvent être obtenus à partir de ces tests, depuis le transfert de charge, la passivation, la densité de courant de corrosion, jusqu'aux propriétés de transport de masse [13].

Les courbes de polarisation anodique et cathodique sont réalisées à l'aide d'un Potentiostat-Galvanostat, cette méthode consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel  $E$  à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant ( $i$ ). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation  $i = f(E)$  qui caractérise les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques et potentiodynamiques sont enregistrées à une vitesse de balayage de 8mV/s, après 30 minutes d'immersion de l'électrode de travail dans la solution. La vitesse instantanée de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et les courants limites de diffusion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de matière.



**d) Droite de Tafel**

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $I$  et la surtension  $\eta$ . Dans ce cas, les coefficients de Tafel anodique et cathodique peuvent être définis selon les relations II.1:

$$\beta_a = \frac{d\eta}{(d\log I_a)} \text{ et } I_a = \frac{d\eta}{(d\log I_c)} \quad \text{Équation II.1}$$

$\eta$  : la surtension :  $\eta = E - E_{\text{corr}}$  (V)

$\beta_a$  : la pente de Tafel anodique (V/décade)

$\beta_c$  : la pente de Tafel cathodique (V/décade)

$i_{\text{corr}}$  : le courant de corrosion (A)

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation II.2 devient alors, pour le domaine anodique :

$$I(\eta) = I_{\text{corr}} e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} \quad \text{Équation II.2}$$

$I$  : le courant global (A).

Le logarithme donne :

$$\ln I(\eta) = \ln I_{\text{corr}} + \frac{\eta}{\beta_a} \quad \text{Équation II.3}$$

En passant au logarithme de base dix, on obtient :

$$\text{Log} |I(\eta)| = \text{log} |I_{\text{corr}}| + \left(\frac{\eta}{2,303 \beta_a}\right) \quad \text{Équation II.4}$$

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$\text{Log} |I(\eta)| = \text{log} |I_{\text{corr}}| - \left(\frac{\eta}{2,303 \beta_c}\right) \quad \text{Équation II.5}$$

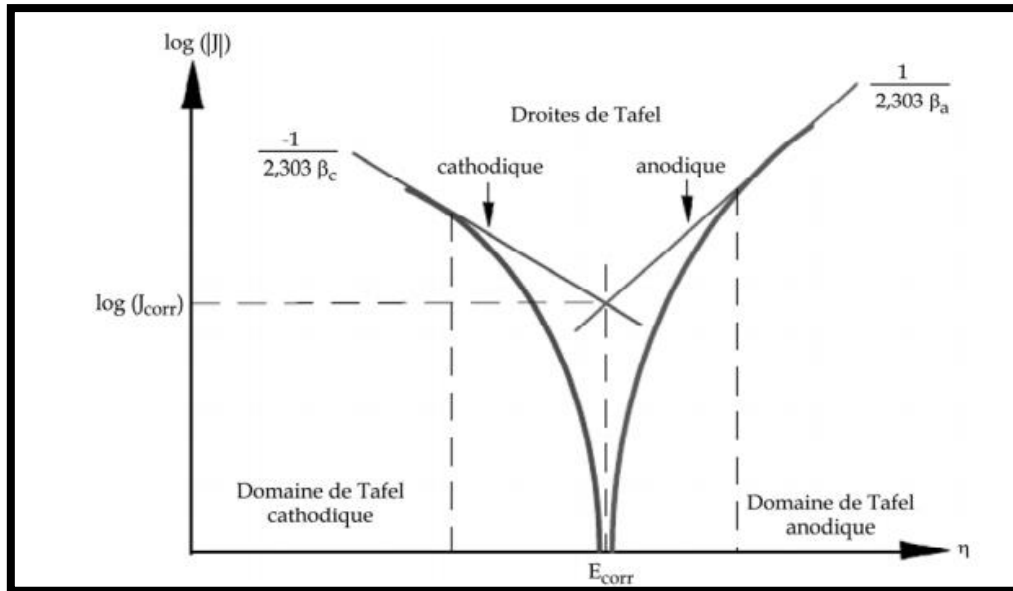
Les équations de Tafel II.4 et II.5 décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ .



Pour une surtension nulle, les relations II.4 et II.5 deviennent :

$$\text{Log} I_c = \log |I_a| = \log I_{\text{corr}} \quad \text{Équation II.6}$$

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  (figure II.13)



**Figure II.13 :** Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel [5].

La détermination du courant de corrosion se fait à l'aide de la partie linéaire des courbes.

Cas 1 : Dans le cas d'une cinétique d'activation pure : c'est-à-dire que les réactions sont limitées par le transfert de charge, les prolongements des droites anodiques et cathodiques se coupent en un point de coordonnées  $\{E_{\text{corr}}, \log i_{\text{corr}}\}$ .

Cas 2 : contrôle cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : cas d'une électrode uniformément accessible.

#### e) Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation de la courbe intensité potentielle. La construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul ne peut être estimé directement. Ainsi la vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors exprimée à partir de  $I_{\text{corr}}$  (densité de courant en  $(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ ) selon :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad \text{Équation II.7}$$

Avec

M : la masse molaire du métal (g /mol)

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

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

$\rho$  : la masse volumique du métal (Kg/cm<sup>3</sup>)

(Pour le cuivre : M=63.5 g/mol, n=2 et  $\rho$ =8.96 g /cm<sup>3</sup>).

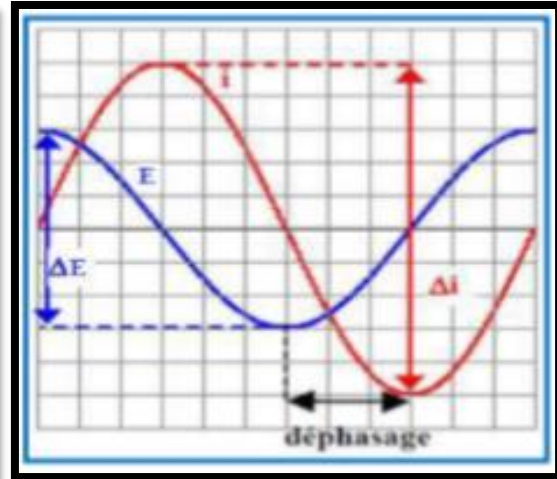
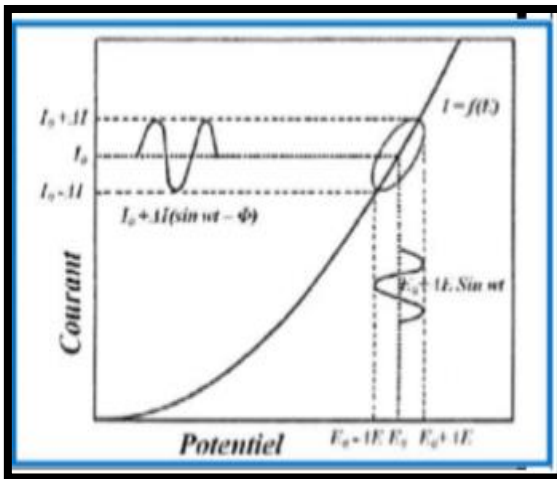
Les méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée [14].

### II.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les méthodes stationnaires ne nous permettent pas de déterminer toutes les étapes élémentaires dans le processus électrochimique. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non stationnaire qui permet de séparer tous les phénomènes et d'en déterminer les paramètres cinétiques.

#### a) Principe de la SIE

Le principe de la SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation sinusoïdale du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire.



**Figure II.14 :** Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. **Figure II.15 :** Tension alternative imposée et réponse en courant du système.

En mode potentiostatique, un signal perturbateur sinusoïdal  $\Delta E$  (Équation II.8) donnera une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel tel schématisé en Figure II.13

$$E(t) = E + \Delta E \quad \Delta E = \Delta E \cdot e^{-i\omega t} \text{Équation II.8}$$

$$I(t) = I + \Delta I \quad \Delta I = \Delta I e^{j(\omega t - \phi)} \text{Équation II.9}$$

Avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en rad. s<sup>-1</sup>) et un déphasage  $\phi$ .

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\phi$  ; c'est la résultante du rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\phi} = |Z| \cos \phi + j|Z| \sin \phi \quad \text{Équation II.10}$$

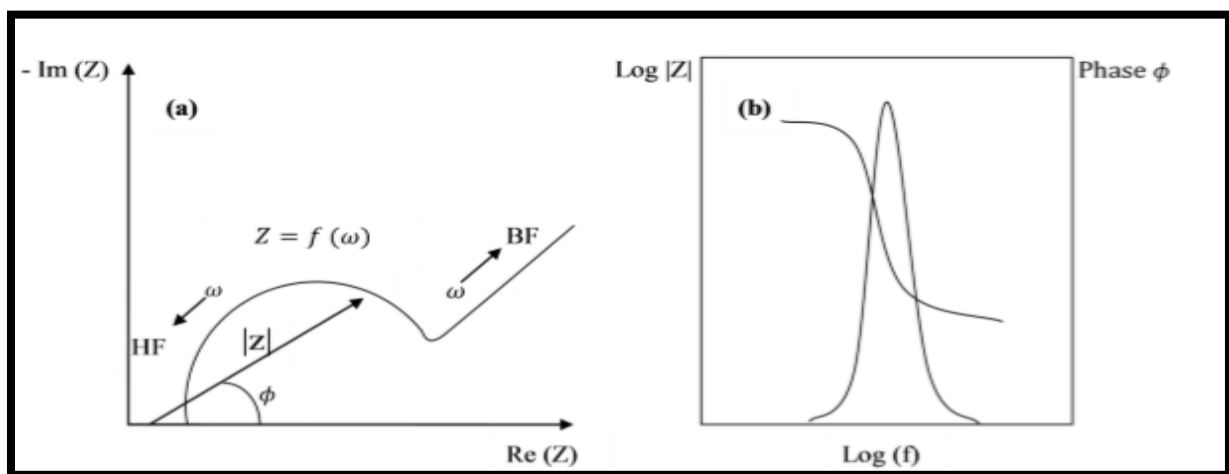
Avec,  $Z_{Re} = |Z| \cos \phi$  la partie réelle et  $Z_{Im} = |Z| \sin \phi$  la partie imaginaire

$$j = \sqrt{-1}, Z_{Re} \text{ et } Z_{Im} \text{ en } \Omega \cdot \text{cm}^2$$

La force de cette technique comparée aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences (transfert de charge) ; par contre aux basses fréquences, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes (phénomènes de diffusion ou d'adsorption) [15].

### b) Analyse graphique de l'impédance électrochimique

L'impédance est représentée dans un diagramme de Nyquist et de Bode [16]. Dans le plan de Nyquist (Figure II.16.a), l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance  $Z(\omega)$  et l'ordonnée à sa partie imaginaire. Dans le plan de Bode (Figure II.16.b), l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module [17]. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance et la représentation de Bode complète la vision du domaine de fréquence [18]. Autrement dit, ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.



**Figure II.16 :** Représentation graphique de l'impédance : a) Nyquist, b) Bode.

#### b.1) Transfert de charge pur

Pour un transfert de charge pur, l'impédance globale  $Z(\omega)$  dans le plan de Nyquist se réduit à un demi-cercle schématisé par la figure II.17. Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge  $R_t$  à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche  $C_{dc}$  [19]. L'impédance faradique  $Z_F$  se réduit donc à la résistance de transfert de charge notée  $R_t$  :

$$Z_F = R_t = RT / nFi_0$$

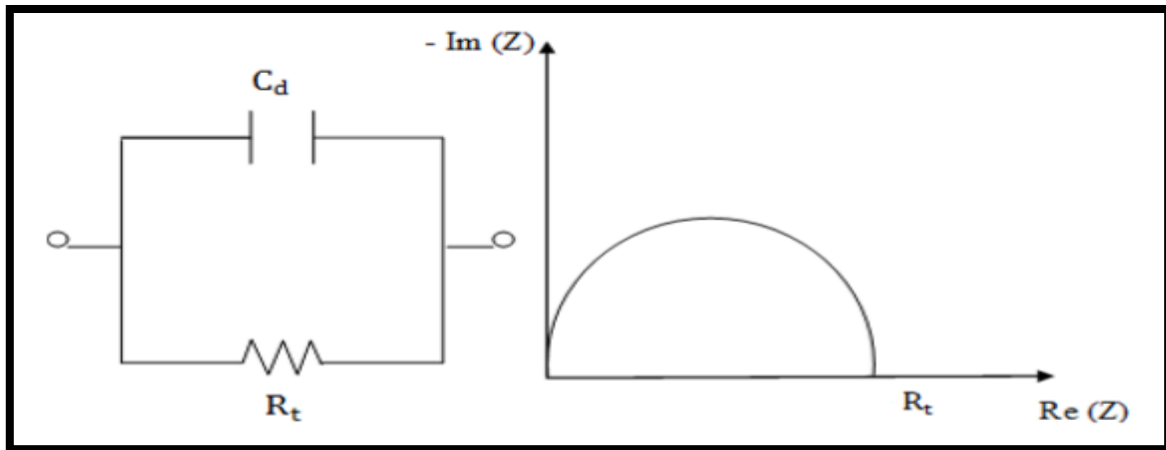


Figure II.17 : Plan de Nyquist pour processus sous d'activation pure.

### b.2) Transfert de charge et diffusion

Dans le cas d'une cinétique de type activation diffusion on est conduit au circuit électrique équivalent dit de Randles représenté sur les figures II.18 et II.19. Ce circuit comporte une résistance de l'électrolyte  $R_e$ , une capacité double couche  $C_d$  et une impédance Faradique  $Z_f$  composée d'une résistance de transfert de charge  $R_t$  et d'une résistance de diffusion  $Z_d$  dite impédance de Warburg. Cette dernière a été calculée à partir de la résolution de la deuxième loi de Fick [20] :

Pour un milieu semi infini, l'impédance de Warburg est de la forme :

$$Z_w = \frac{\xi}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad \text{Équation II.11}$$

$$\text{Avec } \xi = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right)$$

$R$  : constante des gaz parfait ( $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ).

$T$  : température (K).

$F$  : constante de Faraday ( $96485 C.mol^{-1}$ ).

$n$  : nombre d'électrons échangés.

$A$  : surface de l'électrode ( $m^2$ ).

$C_i$  : concentration volumique des espèces qui diffusent ( $mol.m^{-3}$ ).

$D_{ox}, D_{red}$  : coefficients de diffusion de la forme oxydante et réductrice ( $m^2.s^{-1}$ ).

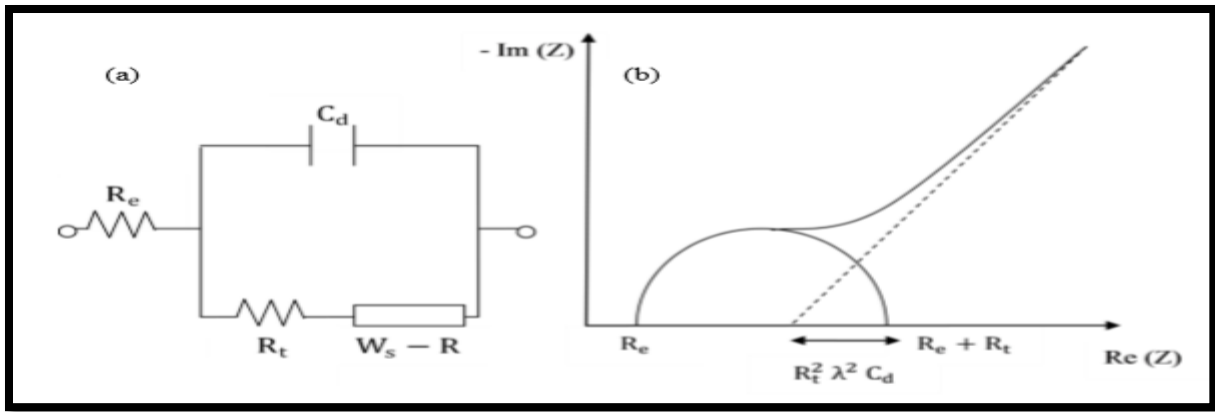


Figure II.18 : Impédance d’une cinétique mixte en milieu semi-infini.

Dans le plan de Nyquist l’impédance de Warburg donne une droite de 45°. La partie haute fréquence du diagramme d’impédance de la figure (II.18.b) est un demi-cercle représentant  $R_t$  en parallèle avec  $C_{dc}$  alors que la partie basse fréquence est une impédance de Warburg.

Pour un milieu fini, l’impédance de Warburg est donnée par l’équation suivante [21] :

$$Z_w = \frac{RT}{n^2 AF^2 \sqrt{2}} \left( \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{red}})}{C_{red}\sqrt{D_{red}}} + \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{ox}})}{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}} \right) \quad \text{Équation II.11}$$

$$\tau = \frac{\delta^2}{D}$$

Ici  $\tau$  représente le temps de diffusion. On remarque que :

- lorsque  $\delta \rightarrow \infty$ , on retrouve évidemment l’impédance de Warburg pour une couche de diffusion semi-infinie
- Quand  $\omega \rightarrow 0$ , l’impédance prend alors une valeur réelle appelée résistance de polarisation :

$$R_P = R_e + R_t + R_d \quad \text{Équation II.12}$$

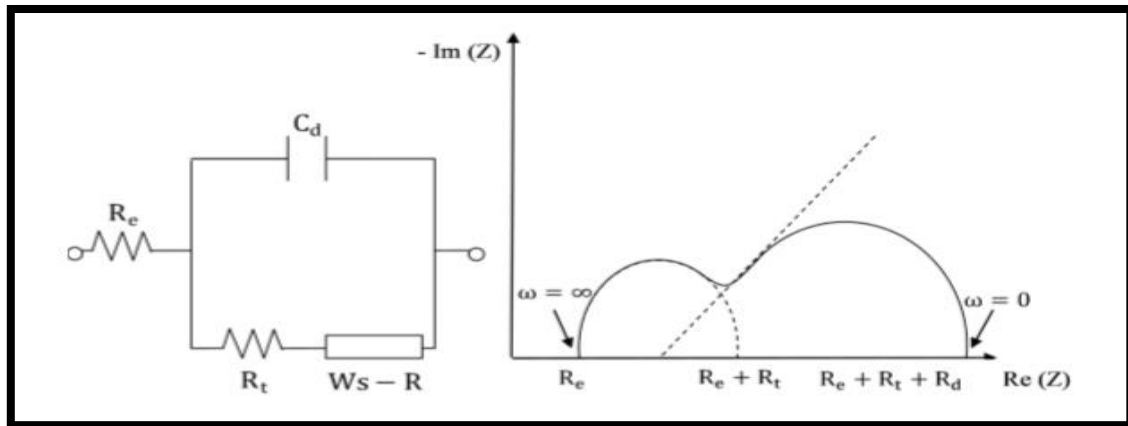


Figure II.19 : Impédance d'une cinétique mixte en milieu fini.

#### II.4. Le microscope optique

Le microscope optique, souvent appelé "microscope optique léger" de marque **CARL ZEISS 475002**, est un type de microscope qui utilise la lumière visible et un système de lentilles pour agrandir les images de petits échantillons. Les microscopes optiques sont les plus anciens modèles de microscopes et ont probablement été conçus dans leur forme composée actuelle au 17<sup>e</sup> siècle. Les microscopes optiques de base peuvent être très simples, mais il existe de nombreux modèles complexes qui visent à améliorer la résolution et le contraste des échantillons. Historiquement, les microscopes optiques étaient faciles à développer et sont populaires parce qu'ils utilisent la lumière visible, de sorte que les échantillons peuvent être observés directement par l'œil [22].

La microscopie optique a permis d'une part de déterminer la microstructure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion [23].



Figure II.20: Photo d'un microscope optique.

**Références bibliographiques**

- [1] : Y. Belloull, C. Djouder, « Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l'inhibition de la corrosion du cuivre », mémoire de master, Université A. Mira Bejaia, 2018.
- [2] : H. Chemache, F. Ouali, « Elaboration d'un revêtement à base de polypyrrole dopé par des contre ions. Application à la protection de l'acier contre la corrosion. », mémoire de master, Université A. Mira Bejaia, 2019.
- [3] : Shi-Chern Yen, Jin-Shen Wang, Thomas W. Chapman, « Experimental Mass Transfer at a Forced-Convective Rotating-Disk Electrode », d. Electrochem. Soc, V. 139, No. 8, August 1992.
- [4] : B. Haroune, S. Kaim, « Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs », mémoire de master, Université de Bejaia, 2019.
- [5] : J. Muller, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », thèse doctorat, Université Paris-Est, 2010
- [6] : B. Ziani, L. Haddadi, « Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium », mémoire de master, Université Bejaia, 2014.
- [7] : S. Wastlain, « Approches expérimentales et analyse probabiliste pour le diagnostic de piles à combustible de type pem », thèse de doctorat, Université de Franche-comte, 2010.
- [8] : M. J. Brabers, PH. Mechelynck, E. Musyck et G. J. Spaepen « L'application des méthodes transitoires, à l'étude des phénomènes de corrosion », Corrosion Science Pergamon Press Ltd Printed in Great Britain, V. 2, pp. 59-69, 1962.
- [9] : A. El-Feki, « Mathématique modélisation de mesures de corrosion », thèse de doctorat, université de Wollongong, 1999.
- [10] : E. Luminiadin- strbu, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées Lyon, 2005.



[11] : S. Ouchenane, « Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. Coli », thèse de doctorat, Université Annaba, 2013.

[12] : 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 Bejaia, 2009.

[13] : R. Fabbria, I. N. Bastosa, D. Moura Neto, J.P. Lopes, B. Wesley, N. Gonçalves, C.Odemir, M. Brunoc, « Multi-q pattern classification of polarization curves », Physica A, V.395, pp. 332-339, 2014.

[14] : H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation de l'inhibitrice », thèse de doctorat, Université Biskra, 2017.

[15] : M.Chergui, « effet d'immersion sur le comportement électrochimique d'al et de ses alliages dans une solution à 3% en poids de NaCl », mémoire de master, Université de Tizi-Ouzou, 2017.

[16] :G. Lepage, « Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne » thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2006.

[17] : I. Sadli, « Modélisation par impédance d'une pile a combustible pour utilisation en électronique de puissance », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.

[18] : A. Dib, R. Maizia, S. Mana, « Vérification des modèles théoriques de transfert de matière par la méthode électrochimique. Application au couple Ferri/Ferro sur électrode à disque tournant en milieu sulfate », mémoire de Master, Université Bejaia, 2013.

[19] : C. Gabrielli, « Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances », Edition Techniques de l'Ingénierie France, 1994.

[20]: A. Ehsani, M. G. Mahjani, M. Jafarian, « Electrochemical impedance spectroscopy study on intercalation and anomalous diffusion of AlCl<sub>4</sub> ions into graphite in basic molten salt», Turk Journal Chem, V. 35, pp. 735 – 743, 2011.

[21] : W. Berkani, B. Hachmaoui, « Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant », mémoire de master, Université Bejaia, 2014.

[22]: A. Di Gianfrancesco, « Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants », 1<sup>st</sup> Edition Augusto Di Gianfrancesco, 2016.

[23] : I. Florina, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », thèse de doctorat, Université de Roumanie, 2011.

*Chapitre III*  
*Résultats et*  
*discussions obtenus*  
*sur la corrosion du*  
*cuivre en milieu*  
*sulfate*

---

## Chapitre III

### Résultats et discussion obtenus sur La corrosion du cuivre en milieu sulfate

#### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique de la corrosion du cuivre en solution de sulfate de sodium. Cette partie est relative au choix d'un critère de détermination, par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, de la vitesse de corrosion du cuivre dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M aérée. Ensuite, nous discuterons et tenterons de corrélérer l'ensemble des résultats obtenus.

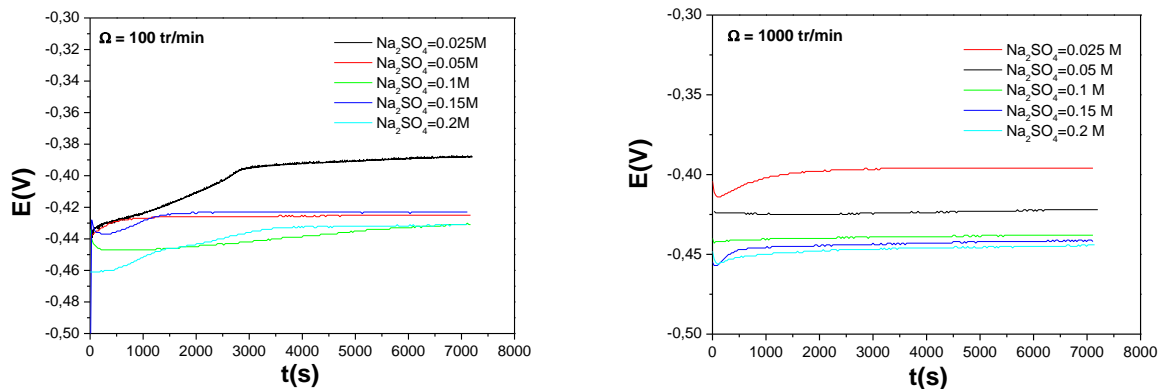
#### III.2. Courbes chronopotentiométriques

Les courbes chronopotentiométriques d'une électrode du cuivre ( $0,5 \text{ cm}^2$ ) plongée dans des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations (0,025M, 0,05M, 0,1M, 0,15M et 0,2M) sont présentée sur la figure III.1 pour deux vitesses de rotation 100 tr/min et 1000 tr/min.

L'adoption de cette procédure nous paraît bien refléter les phénomènes réels se déroulant au potentiel de corrosion plus particulièrement, comme nous allons le montrer, en ce qui concerne le rôle des produits de corrosion adhérents à la surface.

La figure III.1 présente l'évolution du potentiel libre du cuivre en milieu sulfate pendant 2 heures. De ces courbes, on observe une augmentation du potentiel libre au cours des dix premières minutes puis une stabilisation à partir de 15 minutes à des valeurs comprises entre -0,4V/ESS et -0.45 V/ESS pour les différentes concentrations en sulfate, le potentiel libre reste relativement constant au cours de l'immersion.

L'augmentation du potentiel libre, peut s'expliquer par les caractéristiques du film passif se développant sur le cuivre en milieu sulfate. En effet, Si l'on se réfère au diagramme tension-pH relatif au système  $\text{Cu} / \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$ , aux valeurs de potentiel enregistrées le cuivre est passivé en solutions sensiblement neutres ou légèrement alcalines ( $7 < \text{PH} < 8$ ). En présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Ce qui sous-entend que la thermodynamique ne prévoit pas la corrosion du cuivre dans ces conditions [1].



**Figure III.1** : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode du cuivre en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,025M, 0,05M, 0,1M, 0,15 et 0,2M), (a) 100 tr/mn et (b) 1000tr/mn.

### III.3. Courbes de polarisation potentiostatiques

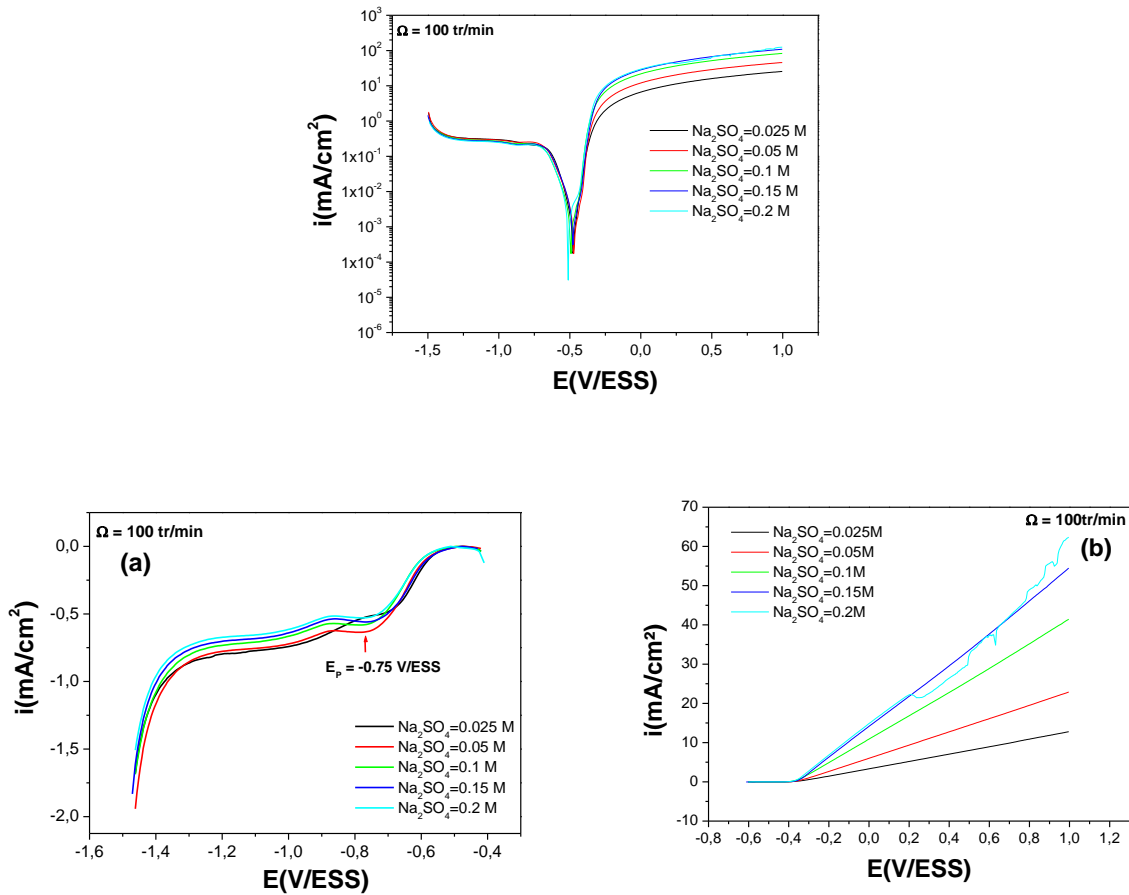
La réponse électrochimique d'une électrode de cuivre polarisée en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage 8 mV/s dans des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est représentée dans cette partie. Dans un but représentativité par rapport au phénomène réel de corrosion se produisant en l'absence de toute polarisation extérieure (courant global nul au potentiel libre de corrosion), ces courbes sont tracées dans le sens de potentiels de plus en plus anodiques de -1500 mV à 1000 mV/ESS, après avoir laissé préalablement l'échantillon pendant 30 minutes au potentiel de corrosion. Ce temps de maintien est indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante de ce dernier comme en témoigne la figure III.1.

#### III.3.1. Influence de la concentration en Sulfate

Les courbes des figures III.2 et III.3 relatives au comportement d'une électrode de cuivre sous 100 tr/mn et 1000 tr/mn, caractérisent l'allure générale des courbes obtenus à différentes concentrations en ions sulfates (0,025M, 0,05M, 0,1M, 0,15M et 0,2M) après un maintien de 30 minutes au potentiel de corrosion.

Les courbes de polarisation sont composées de deux branches : l'une cathodique ( $|I_c| \ll I_a$ ) et l'autre anodique ( $|I_c| \gg I_a$ ). Le potentiel de corrosion se situe à la valeur pour laquelle les deux composantes du courant (anodique et cathodique) sont égales :

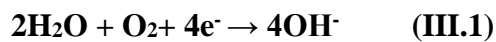
$$|I_c| = I_a = I_{\text{corr.}}$$



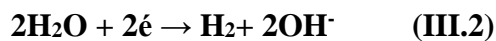
**Figure III.2:** Courbes intensité-potential du cuivre dans différentes concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aéré et agité à une vitesse de rotation de l'électrode de 100 tr/mn.

La courbe cathodique a pu être scindée en deux parties [2] :

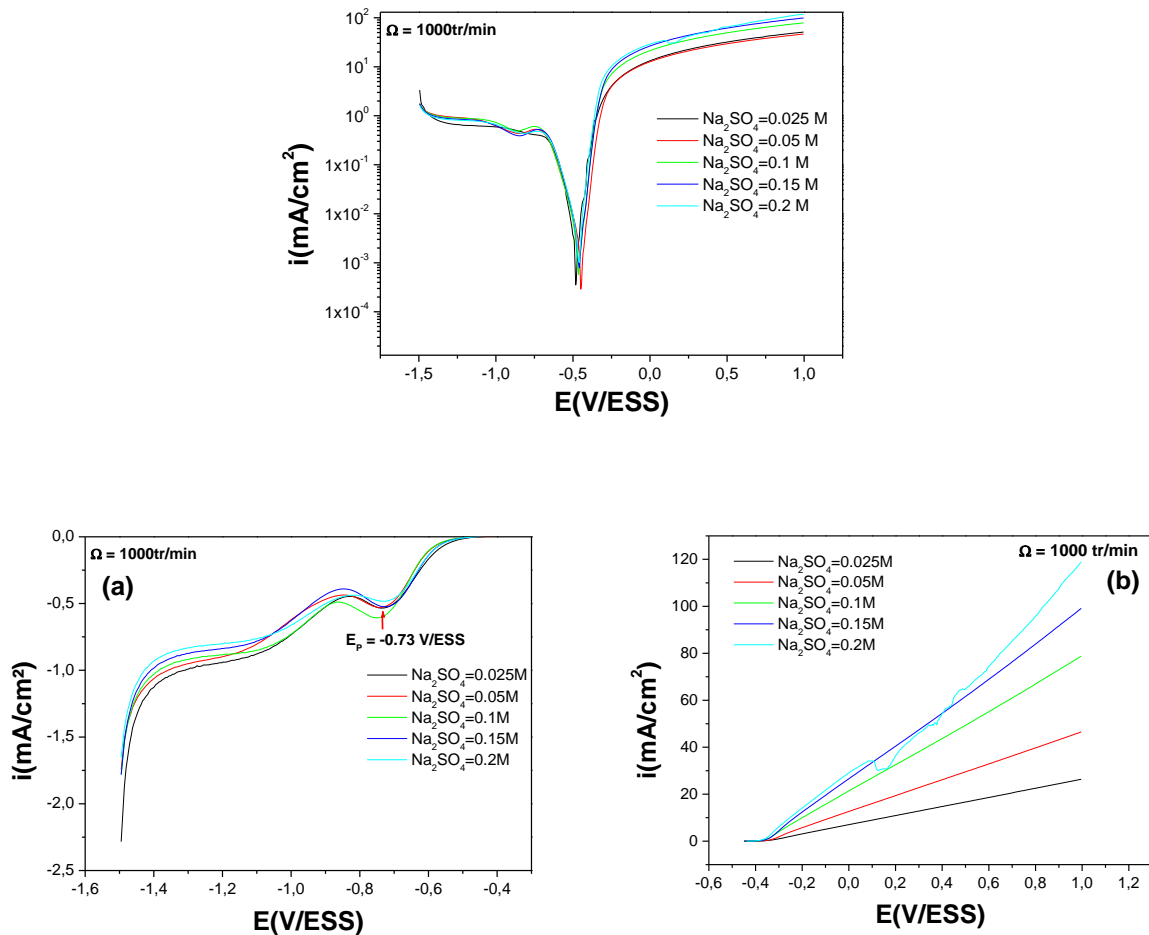
Le premier domaine (de -0,8 V/ESS à -1.3 V/ESS) relatif à un palier de diffusion, correspond à la densité de courant limite de diffusion provenant de la réduction de l'oxygène dissous en milieu proche de la neutralité suivant le bilan réactionnel :



Le second domaine est observable vers les potentiels plus négatifs, c'est-à-dire inférieurs à -1.3 V/ESS environ, où se manifeste une croissance nette du courant correspondant à la réaction de réduction de l'eau suivant la réaction :



Les courbes cathodiques obtenues en présence de différentes quantités en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  après un maintien de 30 minutes à une vitesse de rotation de 100 tr/mn et 1000 tr/mn au potentiel de corrosion sont regroupées sur les figures III.2a et III.3a.



**Figure III.3:** Courbes intensité-potential du cuivre dans différentes concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aéré et agité à une vitesse de rotation de l'électrode de 1000 tr/mn.

On remarque que la modification du milieu par adjonction de différentes quantités en sulfate n'a pas d'influence notable sur les courbes cathodiques enregistrées. La cinétique de réduction de l'oxygène n'est pas affectée par une augmentation de la concentration en ions agressifs qui entraîne par contre une diminution du palier de passivité, ce qui se traduit par un léger déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodique avec l'augmentation de la concentration en sulfate.

Les courbes cathodiques présentent un pic vers  $-0.75$  V/ESS. L'examen des travaux de la littérature a montré l'existence de plusieurs hypothèses controversées quant à l'identification du premier pic. En effet, certains auteurs suggèrent la formation d'un oxyde de cuivre natif à l'air qui se développerait éventuellement en solution. Les données bibliographiques s'accordent pour l'attribuer à l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  [3,4] dont la réduction s'effectue selon la réaction suivante :



Des courbes de polarisation anodiques en présence de différentes concentrations en sulfate ont été également tracées pour le cuivre. Les figures III.2b et III.3b représentent les résultats obtenus après un maintien de 30 minutes à deux vitesses de rotation de 100 tr/mn et 1000 tr/mn au potentiel de corrosion.

L'examen de ces figures montre une influence très nette de la concentration en sulfate sur le comportement anodique du cuivre. On remarque une dissolution active du métal caractérisée par une augmentation importante du courant avec l'augmentation du potentiel. Un déplacement pas très significatif des valeurs de potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques est constaté avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , qui est vraisemblablement lié à la nature plus corrosive du milieu entraînant ainsi une augmentation du courant de corrosion. Une meilleure appréciation de l'influence des sulfates sur les courbes enregistrées est rapportée sur la représentation de Tafel (figure III.2 et III.3).

L'exploitation des tracés des courbes de Tafel correspondantes nous ont permis de déterminer les différents paramètres électrochimiques. Les valeurs de potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , de la densité de courant  $i_{\text{corr}}$  et la vitesse d'attaque du cuivre en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations sont regroupées dans le tableau III.1.



**Tableau III.1** : Caractéristiques électrochimiques relative au cuivre dans une solution aqueuse contenant différentes quantités en ions sulfates, à 100 et 1000 tr/mn.

$\Omega = 100\text{tr/min}$				
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ](M)	E <sub>corr</sub> (V/ESS)	i <sub>corr</sub> ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	R <sub>p</sub> (k $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	V <sub>corr</sub> (mm/an)
0,025	-0,476	184	0,111	2,13072
0,05	-0,462	253	0,104	2,92974
0,1	-0,488	257	0,131	2,97606
0,15	-0,479	270	0,115	3,1266
0,2	-0,504	275	0,142	3,1845
$\Omega = 1000\text{tr/min}$				
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ](M)	E <sub>corr</sub> (V/ESS)	i <sub>corr</sub> ( $\mu\text{A/cm}^2$ )	R <sub>p</sub> (k $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	V <sub>corr</sub> (mm/an)
0,025	-0,445	322	0,08156	3,72876
0,05	-0,443	356	0,06505	4,12248
0,1	-0,457	466	0,07106	5,39628
0,15	-0,460	478	0,06541	5,53524
0,2	-0,465	506	0,05825	5,85948

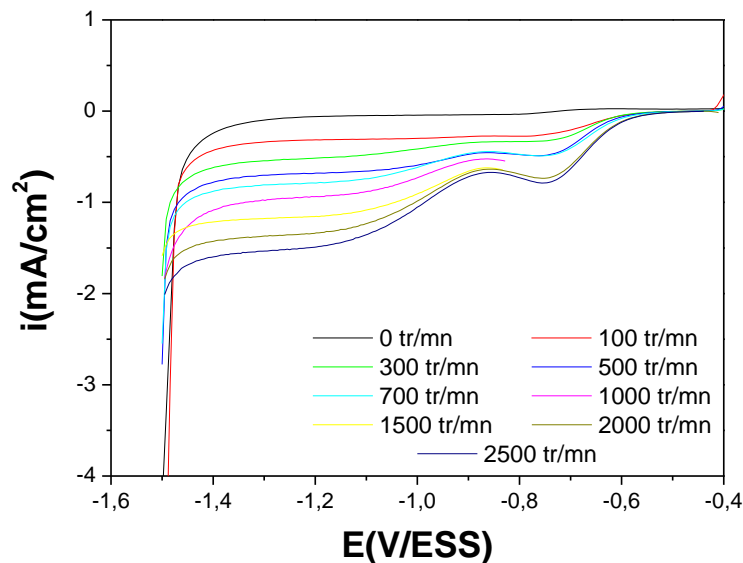
L'analyse de ces résultats montre clairement qu'aussi bien les conditions hydrodynamiques que la nature du milieu entraînent une influence sur la vitesse de corrosion de notre métal. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que celle de la concentration en sulfate provoquent une augmentation significative du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion. Ces constatations nous permettent de dire que le comportement de l'alliage est liée à la conductivité du milieu électrolytique c'est-à-dire l'agressivité du milieu augmente avec sa conductibilité. Ainsi, une forte concentration en sulfate accélère la corrosion et empêche la formation d'un film passif pouvant contribuer à la protection du métal. Un comportement similaire est obtenu sur l'acier en milieu sulfate [5].

Dans la suite de ce travail, le milieu choisi pour l'étude de l'inhibition du cuivre en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est celui où la concentration est égale à 0.05M; cette dernière correspond à la valeur de la concentration des sulfates trouvée dans les conduites des chaudières au sein de l'industrie.

### III.3.2. Influence de la vitesse de rotation

Etant donné la part importante jouée par la diffusion dans les phénomènes observés, il nous est apparu souhaitable d'étudier l'effet de l'agitation sur le transport de matière à la surface d'une électrode à disque tournant en cuivre.

Dans ce but, les courbes potentiostatiques cathodiques ont été tracées selon le mode décrit précédemment pour des vitesses de rotation allant de 0 à 2500 tr/mn ; elles sont regroupées sur la figure III.4.



**Figure III.4 :** Courbes cathodiques potentiostatiques du cuivre dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M à diverses vitesses de rotation de l'électrode.

L'examen de ces courbes fait apparaître un domaine de potentiel dans lequel la densité de courant demeure sensiblement constante quelle que soit la vitesse de rotation de l'électrode.

Dans le but de vérifier la validité du critère de Levich, les valeurs de la densité de courant limite  $i_L$  sont relevées à -1.2 V/ESS. Ces valeurs sont consignées dans le tableau III.2. Sur ce même tableau nous avons reporté les valeurs théorique  $i_{LT}$  correspondantes, calculées à l'aide de la formule de Levich à :

$$i_L = 0,62.n.F.C. D^{2/3} . \nu^{-1/6} . \Omega^{1/2}$$

Dans laquelle  $i_L$  est la densité du courant limite ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday (96500 C/mol),  $C$  : concentration de l'espèce électroactive au sein de

l'électrolyte ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ),  $D$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2 .\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  : viscosité cinématique de la solution ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $\Omega$  : vitesse de rotation de l'électrode de travail ( $\text{rd} .\text{s}^{-1}$ )

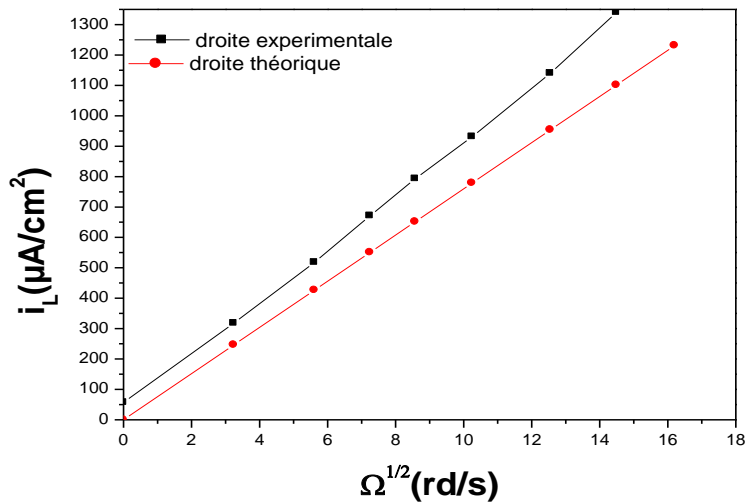
Pour effectuer le calcul de  $i_{LT}$ , les valeurs numériques suivantes, tirées de la littérature [6] ont été adoptées :  $n=4$  ;  $F=96500$  (C/mol) ;  $C=2.10^{-7}$  mole/ $\text{cm}^3$  ;  $D=2.10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  et  $\nu=10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

**Tableau III.2:** Vérification du critère de Levich.

$\Omega$ (tr/min)	$\Omega$ (rd/s)	$Re = \Omega.r^2/\nu$	$i_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$i_{LT}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
0	0	0	57,4	0
100	10.46	167	318	246
300	31.4	502	518	426
500	52.33	837	671	550
700	73.26	1172	793	651
1000	104.67	1675	931	778
1500	157	2512	1140	953
2000	209.32	3349	1340	1101
2500	261.67	4187	1490	1231

De ce tableau, on constate que les valeurs expérimentales obtenues lors d'un tracé potentiostatique à partir du potentiel de corrosion sont légèrement plus élevées que celles prévues par la théorie.

A l'examen de la figure III.5, le critère de Levich apparaît convenablement vérifié. Ce résultat prouve la nature laminaire du régime hydrodynamique pendant les expériences et le rôle déterminant de la diffusion convective dans l'obtention du courant limite.

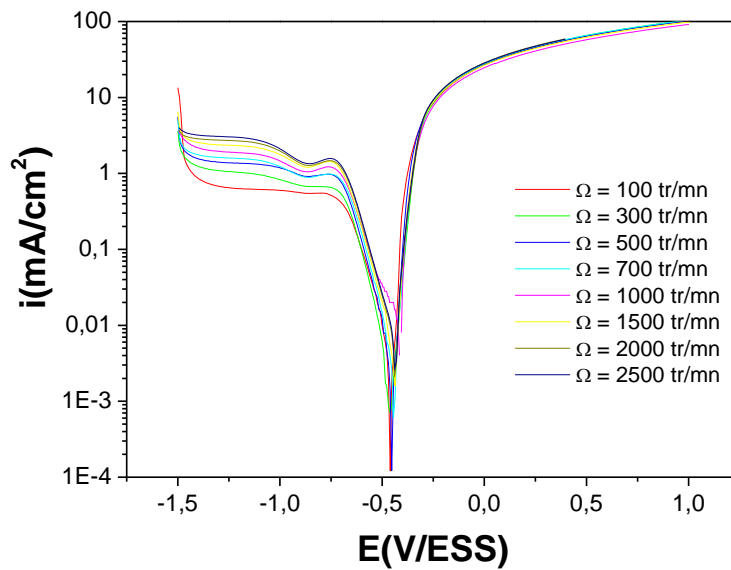


**Figure III.5 :** Vérification du critère de Levich

Ce résultat est confirmé par l'estimation du nombre de Reynolds ( $Re$ ) qui permet de prévoir le régime d'écoulement. Pour beaucoup d'auteurs, dans la configuration de l'EDT, pour  $Re < 10^5$  le régime est laminaire.

Le fait que pour une vitesse de rotation nulle la droite ne passe pas par l'origine peut s'expliquer par le 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.

Les paramètres électrochimiques (tableau III.2) du cuivre au contact de l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à savoir, la vitesse de corrosion, le courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ) ont été déterminé expérimentalement en fonction de la vitesse de rotation à partir de la présentation logarithmique de la densité de courant en fonction du potentiel (figure III.6).



**Figure III.6 :** Courbes intensité-potential cathodiques et anodiques tracées sur une électrode de cuivre en solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M pour différentes vitesses d'agitations de l'électrode.

On constate que les valeurs des densités de courants de corrosion déterminées à partir des courbes de Tafel sont en bonne concordance avec les densités de courant limite de diffusion jusqu'à la vitesse de 1000 tr/mn. Cela constitue la preuve d'un contrôle diffusionnel total de la corrosion. Les différences enregistrées aux vitesses supérieures nous conduisent à formuler l'hypothèse selon laquelle, à ces vitesses, s'instaure un contrôle mixte d'activation-diffusion.

Cela est vraisemblablement influencé par la présence de plus ou moins grande quantité de produits de corrosion après une durée de maintien donnée de l'électrode au potentiel de corrosion à des vitesses de rotations différentes.

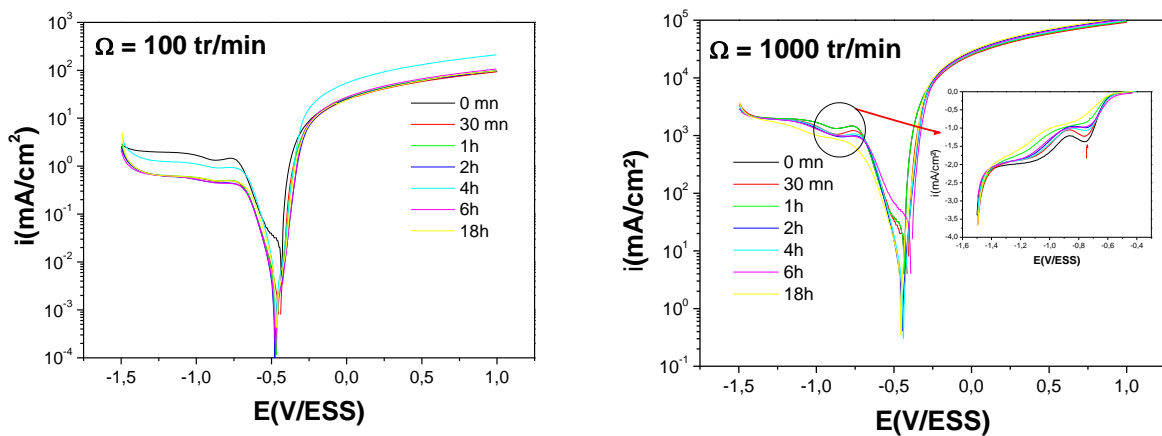
De même, on constate que l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode provoque une augmentation significative du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion.

**Tableau III.3 :** Valeurs d' $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  et  $i_L$  à diverses vitesses de rotation dans le milieu  $Na_2SO_4$  (0.05M) après 30 minutes d'immersion au potentiel de corrosion.

$\Omega$ (tr/min)	$E_{corr}$ (V/ESS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$i_L$ ( $\mu A/cm^2$ )
0	-0,683	33	1,245	0,382	48
100	-0,459	253	0,083	2,93	300
300	-0,462	292	0,084	3,38	514
500	-0,452	435	0,0512	5,04	695
700	-0,443	463	0,0510	5,36	772
1000	-0,412	543	0,0321	6,29	926
1500	-0,437	748	0,0324	8,66	1158
2000	-0,434	916	0,0307	10,6	1330
2500	-0,432	1200	0,0870	13,9	1493

**III.3.3. Comportement du cuivre dans le temps**

Les courbes de polarisation anodique et cathodique ont été tracées à différents temps d'immersion dans une solution  $Na_2SO_4$  0,05 M, à une vitesse de balayage de 8 mV/s sous des vitesses de rotation de 100 et 1000 tr/min. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.7.



**Figure III.7 :** Courbes intensité-potential tracées sur une électrode de cuivre en solution  $Na_2SO_4$  0,05M à différents temps d'immersion, pour deux vitesses d'agitations de l'électrode.

Nous pouvons remarquer un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, le sens négatif peut correspondre à une accélération de la réaction d'oxydation du métal.

L'examen de ces courbes montre la présence d'un palier de diffusion de l'oxygène dissous bien défini pour toutes les valeurs du temps de maintien étudiées dans un large domaine de potentiels, de -0.8 V/ESS à -1.4 V/ESS. La hauteur du palier de diffusion augmente avec le temps d'immersion de l'électrode notamment à 100 tr/mn.

On signale qu'à 1000 tr/mn, principalement aux temps d'immersion courts, un pic de réduction de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est observé près de - 800mV/ESS et dont l'intensité diminue progressivement avec le temps d'immersion. En effet, certains auteurs ont montré que [7] la quantité de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée au potentiel libre de corrosion est faible.

Dans le tableau III.4 sont regroupés les paramètres cinétiques obtenus de l'exploitation des courbes de tafel tels que le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ , la résistance de polarisation  $R_p$  et la vitesse d'attaque du cuivre immergé dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M) pendant différents temps.

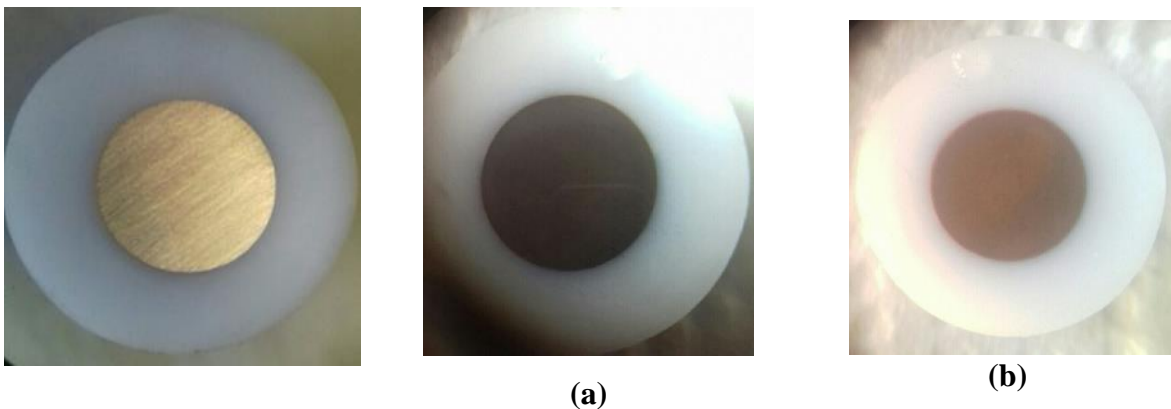
L'analyse des résultats obtenus (Tableau III4) montre que la présence des ions agressifs sur le cuivre fait augmenter l'intensité du courant de corrosion et par conséquent la vitesse de corrosion dans le temps. La diminution de la résistance de polarisation en fonction du temps témoigne de l'activation progressive de l'électrode de travail.

L'évolution de la vitesse d'attaque du cuivre dans le temps montre que la présence des sulfates fait accroître sa dissolution. Ces résultats confortent ceux déjà obtenus dans la littérature pour ce genre de milieu [8].

**Tableau III.4:** Valeurs des paramètres électrochimiques obtenus à deux vitesses de rotation dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M) après différents temps d'immersion au potentiel de corrosion.

Temps immersion (h)	$\Omega = 100\text{tr/min}$				$\Omega = 1000\text{tr/min}$			
	$E_{\text{corr}}$ (V/ESS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)	$E_{\text{corr}}$ (V/ESS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)
0	-0,443	249	0.0686	2,88	-0,432	681	0,0188	7,89
0,5	-0,453	253	0.0946	2,93	-0,410	543	0,0309	6,29
1	-0,464	257	0,103	2,98	-0,44	562	0,0393	6,51
2	-0,477	262	0,113	3,03	-0,445	613	0,0411	7,10
4	-0,467	272	0,095	3,15	-0,434	639	0,0418	7,40
6	-0,467	276	0,123	3,20	-0,392	652	0,0329	7,55
18	-0,464	289	0,115	3,35	-0,454	604	0,0514	6,99

Nous avons constaté qu'à des temps d'exposition courts, le cuivre est plus résistant à la corrosion, par contre pour des temps longs jusqu'à 18h de maintien de l'électrode dans le milieu d'étude, la surface du cuivre à 100 tr /min est uniformément recouverte d'une couche d'oxyde de couleur rougeâtre, tandis que sur les électrodes maintenues sous une plus grande agitation la couche d'oxyde se forme mais pas de façon homogène. Les photos suivantes montre l'état de surface du cuivre avant et après 18 heures de maintien en milieu 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 100 et 1000 tr/min.



**Figure III.8 :** Etat de surface d'une électrode de cuivre après 18 heures d'immersion dans une solution  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$  a) 100 tr/min, b) 1000 tr/min.



### III.4. Etude de la corrosion du cuivre par mesure d'impédance électrochimique

Le travail mené sur la corrosion du cuivre en milieu sulfate est complété par des mesures électrochimiques transitoires et en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique qui permettent de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respectivement [9,10].

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global et la détermination d'un certain nombre de paramètres cinétiques [11,12].

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés au potentiel d'abandon entre 100 kHz et 10 mHz avec 10 points par décade et une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique. Les diagrammes ainsi obtenus ont été représentés dans le plan de Nyquist à différentes concentrations en sulfate, différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail, et à différents temps d'immersions.

#### III.4.1. Influence de la concentration en sulfate

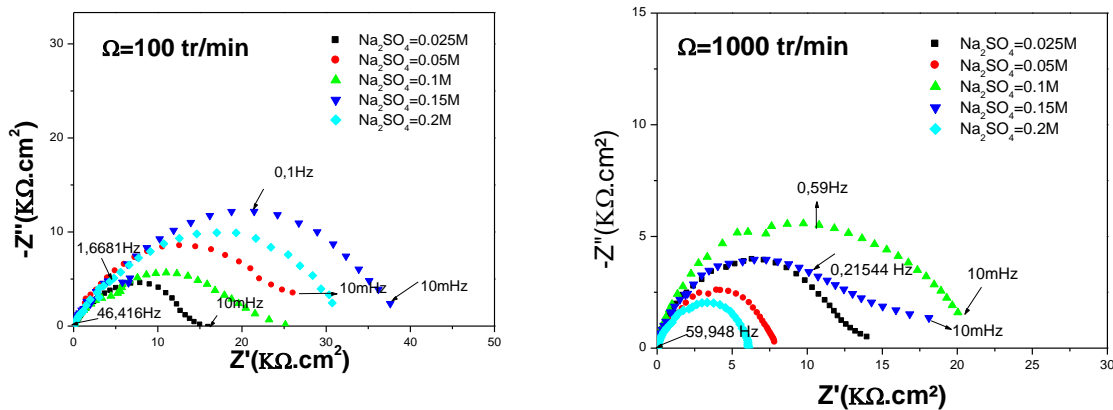
Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre immergé pendant 30 minutes dans des solutions contenant différentes concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et à deux vitesses d'agitations 100 et 1000 tr/min sont représentés sur la figure III.9.

Les diagrammes tracés dans le plan complexe se caractérisent dans le cas général par deux boucles capacitives plus ou moins bien séparées. Une boucle en hautes fréquences peut être attribuée au transfert de charges à l'interface et une boucle en basses fréquences due à la diffusion de l'oxygène dissous à travers les produits de corrosion [13].

On remarque aussi que les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence [14], dû à l'hétérogénéité du système électrochimique. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations, et de la formation des couches poreuses [15,16]. Le diamètre de la boucle capacitive est différent pour chaque concentration en sulfate en raison du film relativement plus dense formé à la surface du cuivre [17,18].

Un effet très net est observé pour des concentrations élevées en ions sulfate notamment sur les boucles capacitives données par la représentation de Nyquist (figure III.9). Ceci se traduit par

une diminution importante des valeurs de la résistance de polarisation pour des concentrations assez élevées. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus par les courbes de polarisation où l'on a confirmé un effet néfaste des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le cuivre favorisant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion.



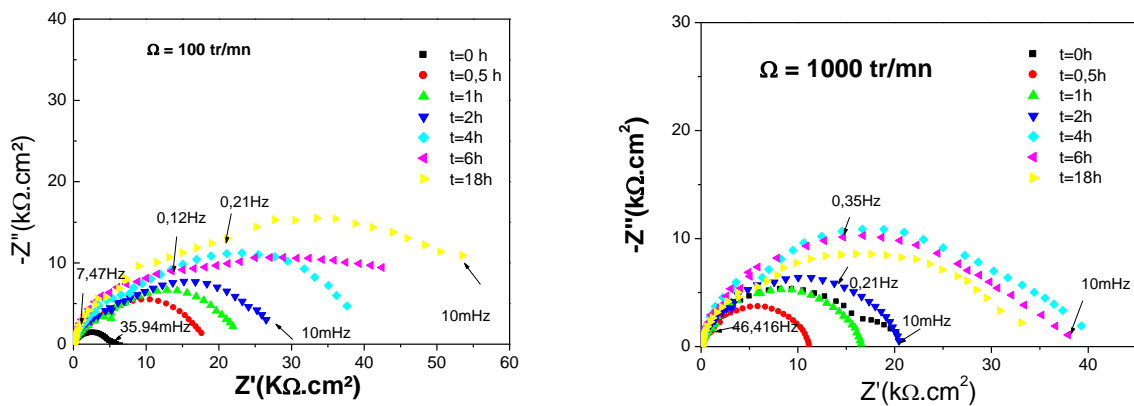
**Figure III.9:** Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist tracés au potentiel de corrosion sur une électrode de cuivre, immergée durant 30 minutes dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations, à 100 et 1000 tr/min.

#### III.4.2. Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédances

La méthode des impédances électrochimiques est très adaptée pour l'étude de l'influence du temps d'immersion sur un système électrochimique, car elle ne perturbe pas le système et permet donc de suivre son évolution dans le temps.

La figure III.10 présente l'évolution des diagrammes d'impédance au cours du temps en coordonnées de Nyquist à 0.05M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour deux vitesses de rotation de l'électrode de cuivre (100 et 1000 tr/min).

L'examen des divers diagrammes d'impédance électrochimique au voisinage du potentiel de corrosion permet de conclure à l'existence de deux constantes de temps plus ou moins bien différenciées. Les deux boucles observées sont interprétées classiquement comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge, et aux basses fréquences, une boucle de diffusion-convection liée à la réaction anodique de dissolution du métal.



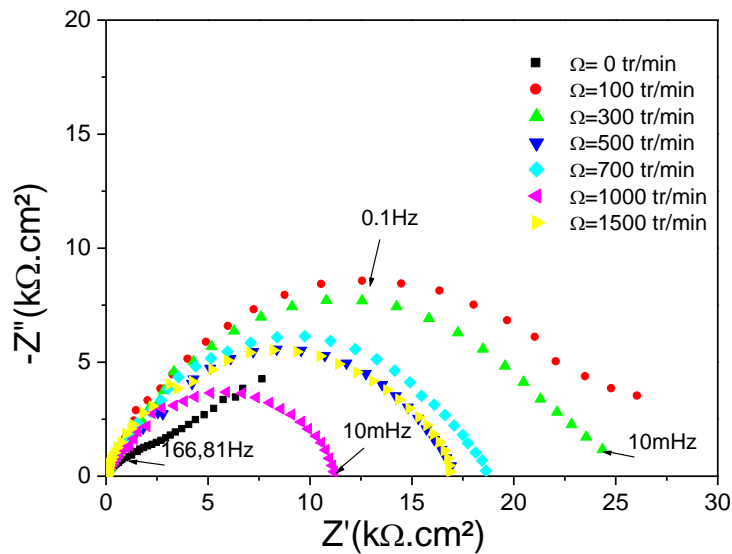
**Figure III.10 :** Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus en fonction du temps d'immersion de l'électrode de cuivre en milieu 0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 100 et 1000tr/min.

L'augmentation du temps de maintien au potentiel de corrosion se traduit par l'accroissement simultané de la taille des deux boucles et donc par une augmentation de la résistance de polarisation notamment à 100 tr/mn ; d'autre part la taille des boucles décroît légèrement quand le temps de maintien augmente (> 4 heures) pour une vitesse de rotation de 1000 tr/mn.

Suivant les conditions pratiques, le cuivre peut s'oxyder en milieux aqueux pour donner des ions Cu<sup>+</sup> et/ou Cu<sup>2+</sup>. Dans des solutions contenant des ions agressifs et à des pH spécifiques, les espèces Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup> peuvent réagir avec ces ions pour donner des produits insolubles tels que Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)..., susceptible de former des barrières protectrice et protéger ainsi le métal. Cependant, des conditions hydrodynamiques bien définies peuvent conduire à la formation de complexes de cuivre très solubles ce qui favorisera dans ce cas la corrosion rapide du cuivre.

#### III.4.3. 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05M) pour différentes vitesses de rotation sont représentés sur la figure III.11.



**Figure III.11 :** Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05M pour différentes vitesses de rotation en représentation de Nyquist.

Les diagrammes de la figure III.11 ont été obtenus entre 0 tr/mn et 1500 tr/mn en mode potentiostatique. Le diamètre des deux boucles diminue quand  $\Omega$  croît jusqu'à 1000 tr/mn puis augmente à 1500 tr/mn. Le transport de matière semble donc intervenir de façon plus ou moins directe au niveau des deux boucles.

Une diminution de la résistance de polarisation en fonction de ce paramètre est en relation direct avec l'hydrodynamique qui devrait freiner, à priori, la formation du film d'oxyde susceptible de protéger le cuivre au fur et à mesure que  $\Omega$  croît.

L'analyse conjointe des mesures d'impédance électrochimique et des courbes courant-tension stationnaires a montré que la cinétique de réduction de l'oxygène au potentiel de corrosion pouvait être soit de type diffusionnel soit type mixte dépendant à la fois de la vitesse de rotation choisie et du temps de maintien préalable au potentiel libre de corrosion.

### III.5. Conclusion :

Consécutivement à la carence d'informations bibliographiques sur la détermination précise de la vitesse de corrosion dans les milieux neutres aérés, nous avons tenté à l'aide de techniques

électrochimiques de justifier, pour des conditions expérimentales données, un mode d'estimation de la vitesse de corrosion du cuivre en solution sulfate.

Au terme de cette étude, nous avons constaté que les résultats obtenus sont insuffisants pour élucider les mécanismes de corrosion impliqués. En revanche, l'effet catalyseur apporté par l'ion sulfate a bien été observé dû à une augmentation de l'agressivité du milieu.

Il en ressort des résultats obtenus dans ce chapitre que :

- Formation sur le cuivre d'un film d'oxyde de cuivre natif à l'air qui se développerait en solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les données bibliographiques s'accordent pour l'attribuer à l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode peut avoir deux effets sur le comportement du cuivre : augmentation de la corrosion du métal suite à la diffusion de l'oxygène dissous vers la surface et augmentation de la vitesse de corrosion provoquée par action mécanique du déplacement du fluide.
- Un effet néfaste des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la corrosion du cuivre a été observé. Les tests réalisés ont montré que la présence de petites quantités en sulfate pouvait altérer l'état de surface des électrodes de cuivre pouvant empêcher ainsi la formation de couches passives assez uniformes sur les surfaces métalliques.

A la suite de l'étude du comportement électrochimique du cuivre dans une solution 0.05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en l'absence d'inhibiteur par l'utilisation conjointe des méthodes stationnaires et transitoires, nous avons engagé l'étude de l'inhibition de cette corrosion au moyen de composés tensioactifs. Cette étude fera l'objet du prochain chapitre.

---

**Références Bibliographiques**

- [1] : H. Saifi., M. Bernard. C. Joiret, S. Rahmouni, K. Takenouti, H. Talhi, « Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> », Materials Chemistry and Physics, V. 120, pp.661–669, 2010.
- [2] : G. Moretti, F. Guidi, « Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid », Corrosion Science, V. 44, pp. 1995–2011,2002.
- [3] : 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, V. 52, pp. 7786–7795, 2007.
- [4] : A. Le Gal La salle- Molin, « Corrosion, passivation et protection du cuivre en solution aqueuses », thèse de doctorat, Université Paris, 1991.
- [5] : B. Haroune, S. Kaim, « Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs », mémoire de master, Université Bejaia, 2019.
- [6] : 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 Bejaia, 2009.
- [7] : H. Otmac ic, J. Telegdi, E. Stupnis Ek-Lisac, « Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution », Journal of Applied Electrochemistry ,V. 34,pp. 545–550, 2004.
- [8] : K. Elmouaden, S. Jodeh, A. Chaouay, R. Oukhrib, R. Salghi, L. Bazzi, M. Hilali « Sulfate-Reducing Bacteria Impact on Copper Corrosion Behavior in Natural Seawater Environment », Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology , V.6, 2016.
- [9] : C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wu, « The origin of the complex character of the Ohmic impedance », Electrochim, V. 55, pp. 6313 – 6321, 2010.
- [10] : R. S. Lillard, P. J. Moran, H. S. Isaacs, « A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy », Journal . Electrochem. Soc, pp. 1007–1012, 1992.

[11] : I. Epelboin, R. Wiart, « Étude de la réduction cupri-cuprochlorures par analyse de l'impédance faradique d'une cathode inerte » *Journal . chimphys*, vol. 70, pp. 589-593, 1973.

[12] : R. Pollard, J.S. Newman, « Transient behaviour of porous electrodes with high exchange current densities », *Electrochim. Acta*, V. 25, pp. 315- 321, 1980.

[13] : M.Duprat, F.Dabosi, F.Moran, S. Rocher, « Inhibition of corrosion of a carbon steel by aliphatic fatty polyamines in association with organic phosphorous compounds in 3% sodium chloride solutions », *Corrosion-Nace*, vol. 37, pp. 262-266,1981.

[14] : F. Mansfeld, M.W. Kending, S. Tsai, «Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies » *Corrosion*, V. 37, 301-307, 1981.

[15] : S. Veleva, A. Popova, S. Raicheva, « 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors », Université Italy, 1990.

[16] : M. S. Morad, « Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids », *Journal Appl Electrochem*, V. 38, pp. 1509–1518, 2008.

[17] : S. S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, Mater, « Corrosion inhibition of aluminum by 1,1(lauryl amido)propyl ammonium chloride in HCl solution», *materials Chemistry and Physics*, V. 70, pp. 64–72, 2001.

[18] : S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, « A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors » *Journal Appl Electrochem*, V. 33, pp. 1137–1142, 2003.

# *Chapitre IV*

**Etude de l'inhibition  
de la corrosion du  
cuivre dans une  
solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  au  
moyen de tensioactifs**



## Chapitre IV

### Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ au moyen de tensioactifs

#### IV.1. Introduction

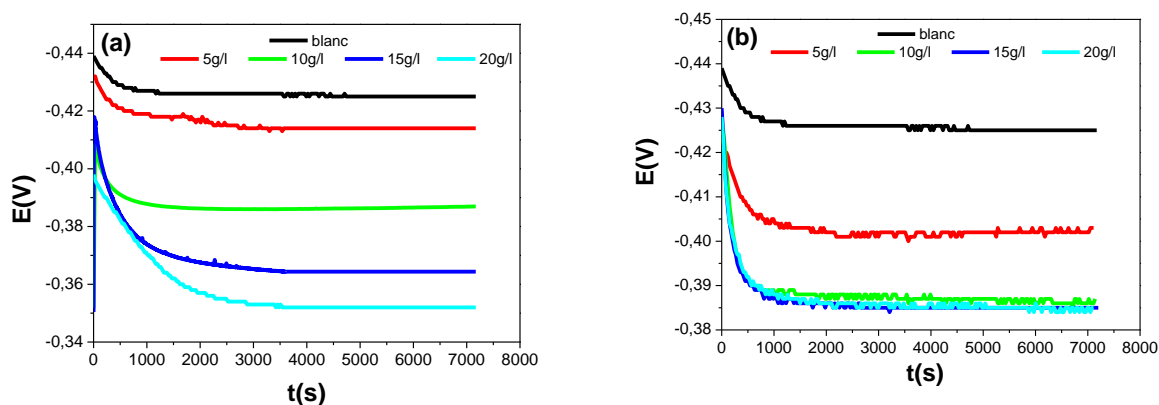
Après avoir explicité le comportement électrochimique du cuivre dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en l'absence d'inhibiteur nous avons engagé l'étude de l'inhibition de cette corrosion au moyen de composés tensioactifs. Deux surfactants non ioniques ont été étudiés à savoir le Tween 20 et le Tween 80.

Contrairement à ce qui existait pour le comportement du cuivre en milieu agressif non inhibé, peu de comparaison de nos résultats expérimentaux avec des résultats de la bibliographie seront possibles, car, s'il n'existe pas de travaux électrochimiques sur le comportement des tensioactifs non ionique à la surface du cuivre. En revanche, un nombre très important de composés organiques se sont révélés être des inhibiteurs très efficaces vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu aqueux. Une étude systématique d'inhibiteurs de corrosion à base de surfactants cationiques dans des solutions aérées de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a été menée dans notre laboratoire [1].

#### IV.2. Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ en présence de Tween 20 et Tween 80.

##### IV.2.1. Courbe chronopotentiométrique

L'évolution du potentiel de corrosion relatif à des électrodes de cuivre plongée dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en présence et en absence de différentes quantités en Tween20 et Tween80 est enregistrée en fonction du temps. Les courbes obtenues à 100 tr/mn sont représentées sur la figure IV.1.



**Figure IV.1** : Evolution du potentiel de corrosion d'une électrode du cuivre en milieu  $Na_2SO_4$  (0,05M) à 100 tr/min avec et sans tensioactifs.

(a): Tween 20 et (b): Tween 80

La figure IV.1 présente l'évolution du potentiel d'abandon durant deux heures en absence et en présence de différentes quantités en (a) Tween 20 et (b) Tween 80. On observe une stabilisation du potentiel après 30 minutes d'immersion pour les différents milieux.

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de -426 mV/ESS est atteinte après 30 minutes d'immersion. Lorsque les essais sont conduits en présence de surfactants, on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en Tween est importante. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice [2]. Ce résultat indique que les tensioactifs agissent comme des inhibiteurs de type anodique [3,4].

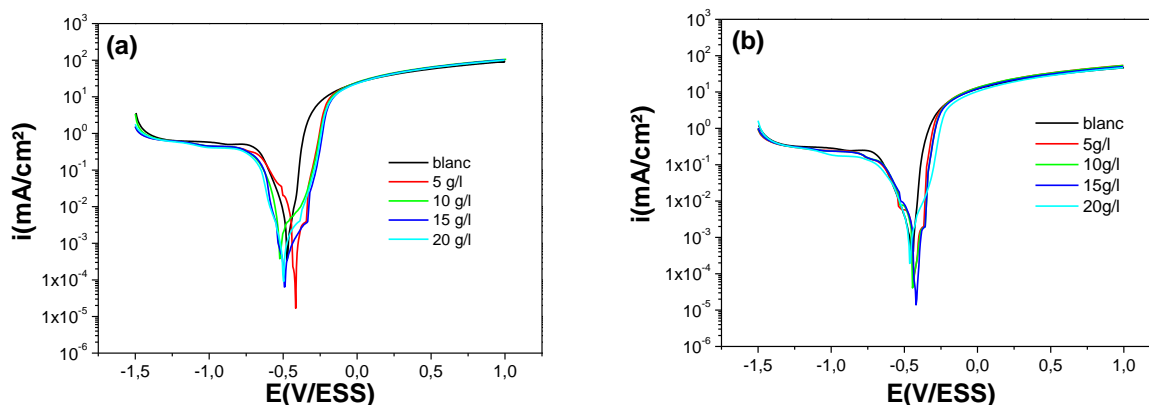
Comme le montre la figure précédente, le potentiel en circuit ouvert diffère légèrement entre les deux tensioactifs notamment à 15 et 20 g/l. L'évolution du potentiel pour les essais menés avec inhibiteurs reflète la formation d'un film et plus précisément l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du cuivre, lui conférant cette allure caractéristique vers des valeurs de potentiels plus nobles [5].

## IV.2.2. Courbes de polarisation

### IV.2.2.1. Influence de la concentration

La Figure IV.2 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'électrode en cuivre immergé dans une solution de  $Na_2SO_4$  (0,05M) contenant différentes concentrations en

Tween 20 et Tween 80. La courbe de polarisation de l'électrode du cuivre dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  seul est également présentée à titre de comparaison.



**Figure IV.2:** Courbes de polarisation obtenues lors de l'immersion des échantillons de cuivre dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M) à 100 tr/min.

(a) en présence du Tween 20 et (b) en présence du Tween 80

La présence de l'inhibiteur modifie la réaction de dissolution du cuivre. Ainsi, les courbes de polarisation dans le domaine cathodique, présentées sur la figure IV.2 montrent que l'inhibiteur agit sur la réduction de l'oxygène dissous, puisque le courant partiel cathodique obtenu pour les essais conduits avec inhibiteur diminue. Dans le domaine anodique, l'ajout d'inhibiteur en solution n'affecte pas le courant partiel anodique. Cependant, un déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus nobles est observé à 5g/l en Tween 20 et 5, 10 et 15g/l en Tween 80, pour les autres concentrations, un déplacement du potentiel libre est observé vers des valeurs plus cathodiques. Ces résultats ne peuvent être expliqués que par la formation d'un film barrière à la surface permettant de ralentir la cinétique de dissolution du cuivre.

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  $E_{\text{corr}}$ , les densités de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  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 à l'aide de la relation suivante :

$$\eta (\%) = (i_0 - i) / i_0 * 100$$

Avec :

$i_0$ : courant de corrosion en absence d'inhibiteur

$i$  : courant de corrosion en présence d'inhibiteur

Les valeurs des paramètres cinétiques en présence et en absence des deux surfactants sont présentées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M) après 30min d'immersion à 100 tr/min en présence et en absence des différentes concentrations en tween 20 et tween 80.

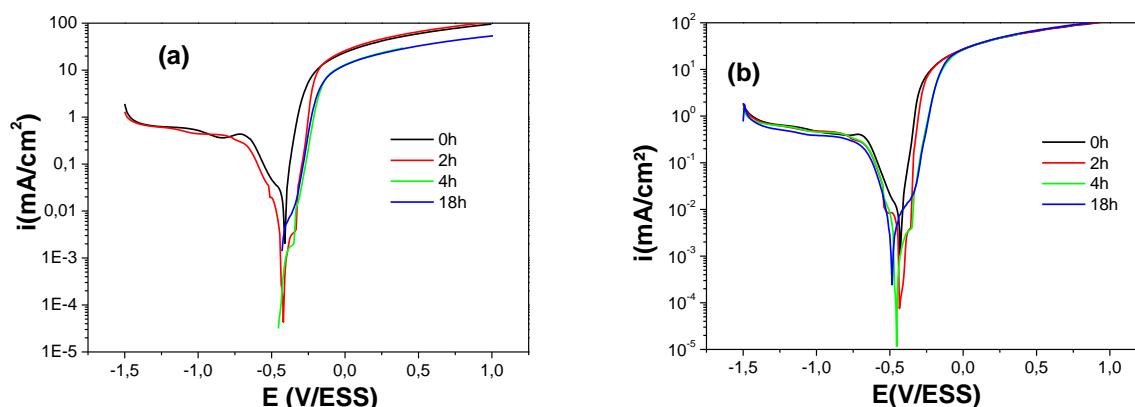
	Concentrations (g/L)	$E_{\text{corr}}$ (V/ESS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)
A blanc	0	-0,462	253	2,92	0,15	0
Tween 20	5	-0,397	135	1,55	0,16	46,64
	10	-0,523	133	1,52	0,30	47,43
	15	-0,49	147	1,69	0,30	41,89
	20	-0,496	114	1,31	0,31	54,94
Tween 80	5	-0,442	152	1,76	0,18	40,0
	10	-0,437	125	1,45	0,23	50,5
	15	-0,415	139	1,61	0,19	45,0
	20	-0,456	101	1,17	0,28	60

L'inspection du tableau IV.1 révèle que les potentiels de corrosion du cuivre dans la solution sulfate sont déplacés vers des valeurs plus négatives ou plus positives par rapport à la courbe à blanc, ce comportement indique que les tensioactifs non ioniques agissent comme des inhibiteurs de type mixte [6-7] ce qui signifie que les molécules de tensioactifs sont adsorbées à la fois sur les sites anodiques et cathodiques. L'ampleur de ce décalage augmente avec l'augmentation de la concentration en Tween. D'autre part, la densité du courant de corrosion est fortement réduite lors de l'addition des deux composés. Cependant, les pentes de Tafel sont approximativement constantes indiquant que le retardement des deux réactions : réduction cathodique de l'oxygène et dissolution anodique du cuivre ont été affectées sans changer le mécanisme de dissolution [8-9].

Avec l'ajout de différentes quantités en Tween 20 et Tween 80 dans la solution de sulfate, nous remarquons 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 60 % à 20 g/l en Tween 80 et 54,94% en Tween 20.

#### IV.2.2.2. Influence du temps d'immersion

Dans ce paragraphe, nous allons aborder l'action des tensioactifs étudiés sur la corrosion du cuivre dans le temps. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'en absence d'inhibiteur : solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M), polissage du cuivre jusqu'au papier 1200, vitesse de balayage en potentiels 8 mV/s, vitesse de rotation de l'électrode 100 tr/mn. L'inhibiteur est ajouté avant immersion du cuivre dans l'électrolyte. Les courbes de polarisations obtenues sont montrées sur la figure IV.3.

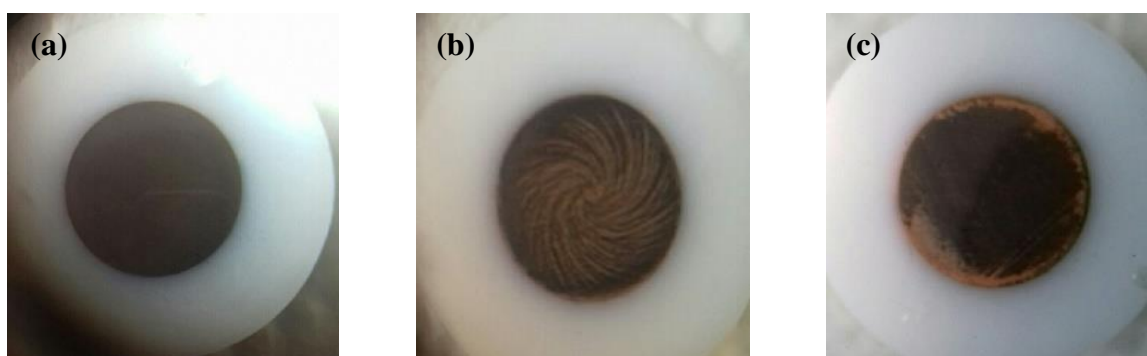


**Figure IV.3:** Influence du temps d'immersion sur les courbes de polarisation en présence de 5g/l en (a) Tween 20 et (b) Tween 80 dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M à 100tr/min.

La présence des deux tensioactifs dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M peut agir sur la cinétique de dissolution du cuivre. Sur les courbes de polarisation, l'action de ces produits se manifeste par une diminution de la densité de courant au voisinage du potentiel de corrosion ainsi que d'un déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus anodiques.

Sous polarisation anodique, les courants sont nettement plus faibles en présence du Tween 20 qu'en présence du Tween 80 après 4h d'immersion. En effet, en présence du Tween 80, le courant ne dépend pas significativement du temps d'immersion.

Les courbes cathodiques ne présentent pas de changement dans le temps, et, contrairement au milieu sans inhibiteurs, la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous n'est pas influencée par l'augmentation du temps d'immersion. On remarque aussi que le pic cathodique observé vers -900 mV en l'absence de l'inhibiteur n'existe plus. Ceci implique que l'espèce  $\text{Cu}_2\text{O}$  adsorbée sur l'électrode de cuivre est en très faible concentration. En effet, comme en témoigne la figure IV.4, en présence des deux tensioactifs dans l'électrolyte la morphologie des dépôts électrolytiques d'oxyde de cuivre se trouve considérablement modifiée. En absence des Tween, les dépôts d'oxyde de cuivre sont compacts et uniformes sur l'électrode de cuivre (figure IV.4a), par contre en présence de ces composées les dépôts sont formés en petites quantités éparpillés sur la surface de l'électrode (figure IV.4b, c). L'ajout de ces additifs dans l'électrolyte peut donc constituer un remède pour préserver le cuivre et éviter sa dissolution. Des résultats similaires ont été obtenus à 10g/l en surfactants.



**Figure IV.4 :** Etat de surface d'une électrode de cuivre immergée dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M) en (a) absence de surfactants, (b) présence de 5g/l en tween 20 et (c) présence de 5g/l en tween 80 après 18 d'immersion.

Les valeurs des paramètres cinétiques ont été extraites des mesures de polarisation effectuées à différents temps d'immersion pour estimer la vitesse d'attaque du cuivre dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en présence des surfactants ainsi que le pourcentage d'efficacité d'inhibition  $\eta$  (%). Les résultats sont reportés dans les tableaux IV.2 et IV.3.

**Tableau IV.2** : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05M) en présence et en absence de 5g/l en Tween 20 et Tween 80 à différents temps d'immersion à 100 tr/mn.

	<b>temps (heure)</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V/ESS)</b>	<b>i<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>V<sub>corr</sub> (mm/an)</b>	<b>R<sub>p</sub> (kΩ.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>η (%)</b>
A blanc	0	-0,443	249	2,88	0,068	/
	0,5	-0,453	253	2,92	0,096	/
	1	-0,464	257	2,97	0,115	/
	2	-0,477	262	3,03	0,120	/
	4	-0,467	272	3,14	0,107	/
	6	-0,467	276	3,19	0,148	/
	18	-0,464	289	3,34	0,157	/
Tween 20	0	-0,412	131	1,51	0,222	47,38
	0,5	-0,397	142	1,64	0,166	43,87
	1	-0,392	147	1,70	0,147	42,80
	2	-0,528	127	1,47	0,243	51,52
	4	-0,447	155	1,79	0,220	43,01
	6	-0,447	155	1,79	0,220	43,01
	18	0,436	128	1,48	0,190	53,62
Tween 80	0	-0,426	172	1,99	0,171	31,0
	0,5	-0,442	152	1,76	0,183	40,0
	1	-0,432	133	1,54	0,183	48,2
	2	-0,436	143	1,65	0,149	45,6
	4	-0,454	121	1,40	0,217	55,7
	6	-0,472	136	1,57	0,180	50,8
	6	-0,472	136	1,57	0,180	50,8
	18	-0,480	99	1,15	0,215	99,7

**Tableau IV.3** : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05M) en présence et en absence de 10g/l en Tween 20 et Tween 80 à différents temps d'immersion à 100 tr/mn.

	Temps (heure)	E <sub>corr</sub> (V/ESS)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R <sub>p</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	η (%)
A blanc	0	-0,443	249	2,88	0,068	/
	0,5	-0,453	253	2,92	0,096	/
	1	-0,464	257	2,97	0,115	/
	2	-0,477	262	3,03	0,120	/
	4	-0,467	272	3,14	0,107	/
	6	-0,467	276	3,19	0,148	/
	18	-0,464	289	3,34	0,157	/
Tween 20	0	-0,472	143	1,65	0,259	42,57
	0,5	-0,523	159	1,84	0,287	37,15
	1	-0,531	167	1,93	0,289	35,01
	2	-0,472	156	1,80	0,281	40,45
	4	-0,452	166	1,92	0,209	38,97
	6	-0,388	153	1,77	0,190	44,56
	18	-0,499	183	2,11	0,53	36,67
Tween 80	0	-0,410	152	1,76	0,154	35,2
	0,5	-0,437	142	1,64	0,211	42,7
	1	-0,452	133	1,54	0,187	49,2
	2	-0,460	125	1,45	0,197	54,8
	4	-0,451	106	1,23	0,252	64,0
	6	-0,528	128	1,48	0,199	57,8

Si l'on examine les tableaux IV.2 et IV.3, on constate que, l'adjonction d'inhibiteurs entraîne une diminution du courant de corrosion et par conséquent une diminution de la vitesse de corrosion et une large augmentation de la résistance de polarisation ; par rapport aux valeurs obtenus dans les mêmes conditions dans le milieu non inhibé.

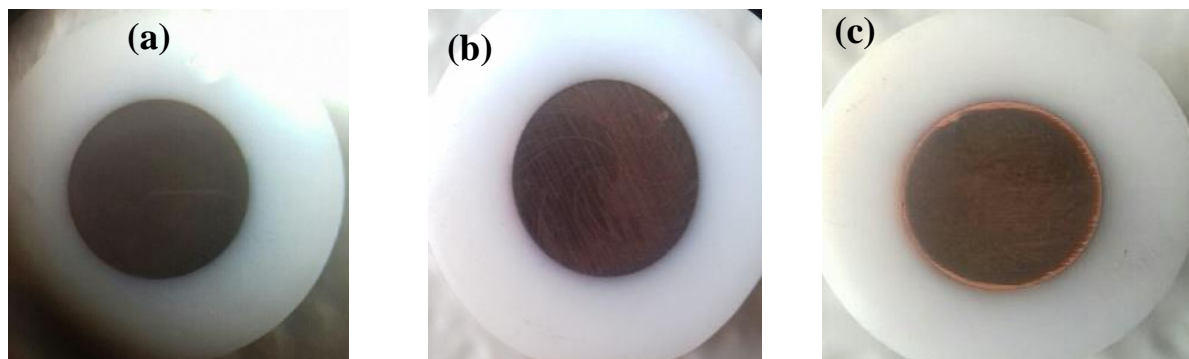


Par ailleurs, on remarque que l'inhibiteur est préférentiellement cathodique avec, une contribution parfois anodique.

Le courant de corrosion en présence des surfactants a donc diminué, ce qui conduit à calculer un taux d'inhibition de 99,7% en présence de 5g/l en Tween 80 après 18 d'immersion. On a également constaté qu'au-delà d'une heure d'immersion l'efficacité d'inhibition du Tween 80 est supérieure à celle du Tween 20, et que les meilleurs taux d'inhibitions ont été obtenus à 5g/l en surfactants.

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersions ce qui indique une forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal. En effet, l'inhibiteur s'adsorbe à la surface du métal et couvre les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal et qui améliore la résistance de polarisation [10,11].

L'examen de l'état de surface des électrodes (figure IV.5) confirme les résultats obtenus et montre des états de surfaces différentes en présence de 10 g/l en Tween 20 et Tween 80.



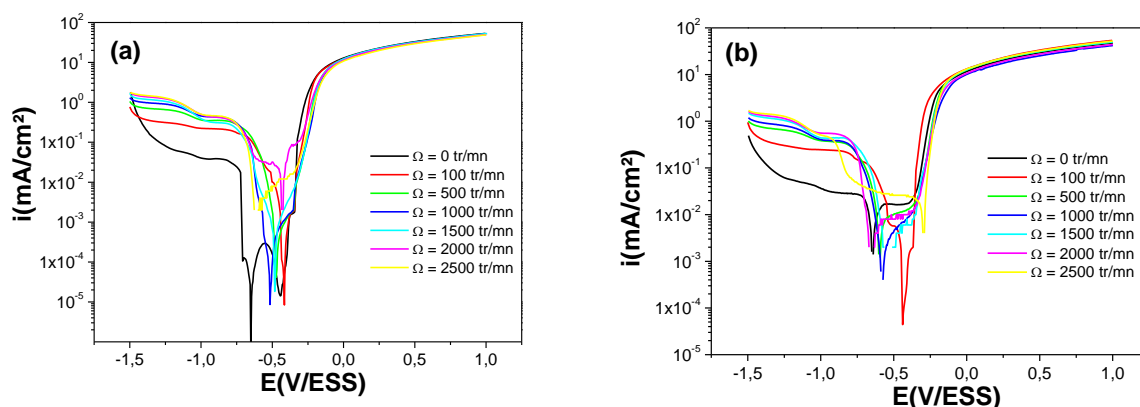
**Figure IV.5 :** Etat de surface d'une électrode de cuivre après 6 heures d'immersion dans une solution  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{M}$  à 100 tr/mn.

(a) en absence de surfactants (b) en présence de 10g/l en Tween 20 et (c) en Tween 80

#### IV.2.2.3. Influence de la vitesse d'agitation

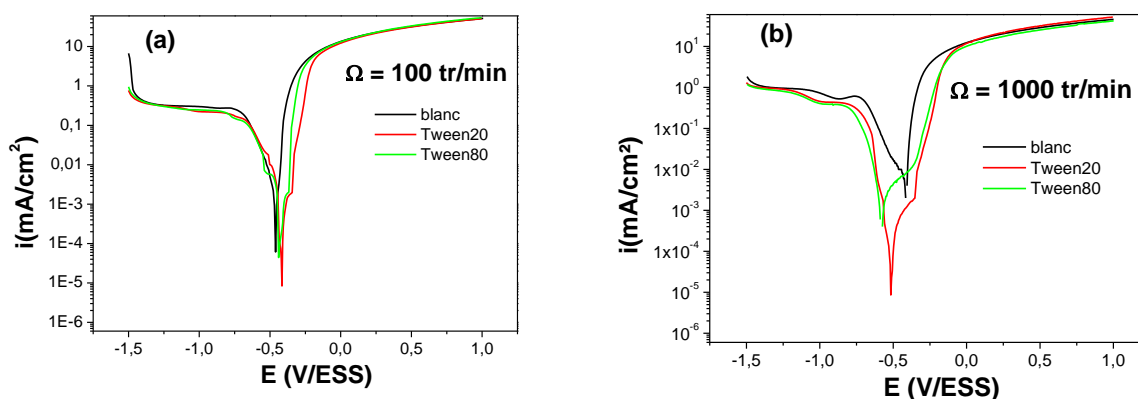
Nous avons vu que le flux d'électrolyte arrivant vers l'électrode de travail joue un rôle important dans la cinétique des processus qui se déroulent à l'interface électrode-électrolyte. La variation de la vitesse  $\Omega$  constitue un moyen intéressant pour voir comment les surfactants agissent sur la corrosion du cuivre.

Les courbes de polarisation données sur la figure IV.6 ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les expériences précédentes. On remarque qu'en présence des surfactants dans la solution (0,05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), une forte augmentation du courant de réduction est observée quand la vitesse d'agitation augmente. La sensibilité du palier de réduction aux conditions hydrodynamiques en présence des tensioactifs est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous ; la hauteur du palier correspondrait au courant limite de diffusion.



**Figure IV.6:** Influence de la vitesse d'agitation sur les courbes de polarisation en présence de 5g/l en (a) Tween 20 et (b) Tween 80 dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M après 30 minutes d'immersion.

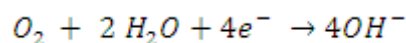
On y constate également que contrairement au cas sans inhibiteurs, l'adjonction dans le milieu des deux tensioactifs déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives ou positives en fonction de la vitesse d'agitation de l'électrode de travail (figure IV.6). Ainsi, les inhibiteurs étudiés peuvent être considérés comme des inhibiteurs de type mixte. La présence de ces surfactants en solution ne perturbe pas la réaction anodique, cependant, elle diminue largement la densité de courant cathodique (figure IV.7).



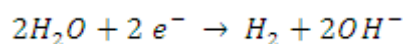
**Figure IV.7:** Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M après 30 minutes d'immersion, en présence de 5g/l Tween 20 et Tween 80.

(a) 100 tr/mn, (b) 1000 tr/mn

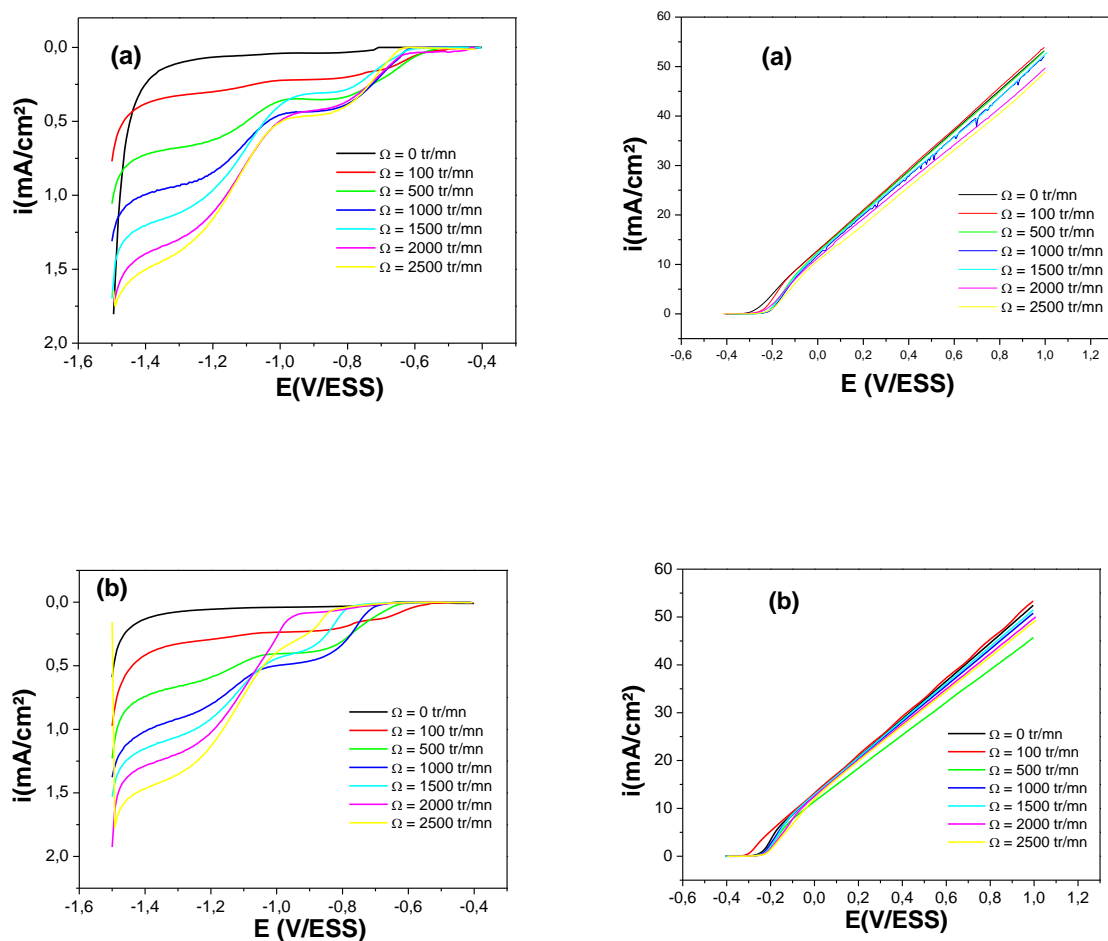
On remarque du côté cathodique (figure IV.8) qu'en présence de tensioactifs, deux paliers de réduction sont présents quelle que soit la vitesse de rotation appliquée. Le premier commence à -0,7 V/ESS, ce qui correspond à la réduction de l'oxygène dissout dans la solution selon l'équation suivante :



Le deuxième palier de diffusion apparaît à un potentiel de réduction d'environ -1 V/ESS, ce qui correspond probablement à la réduction des tensioactifs introduits en solution. Enfin, la réduction de l'eau commence à un potentiel d'environ -1.1V/ESS selon la réaction :



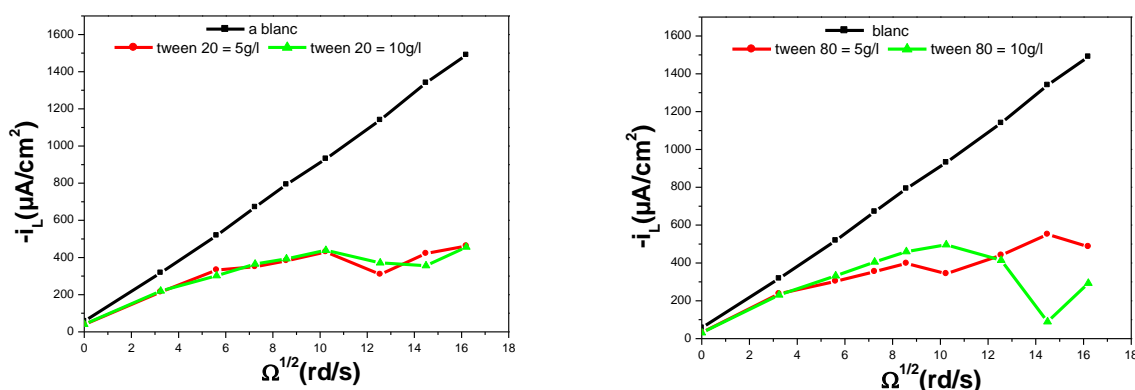
Le plateau de réduction entre -1V/ESS et -1,5V/ESS est en fait la somme des courants de réduction de l'oxygène dissout et du composé en solution [12].



**Figure IV.8:** Courbes I-E pour le système  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M après 30 minutes d'immersion à différentes vitesses d'agitations de l'électrode de cuivre, en présence de 5g/l en

(a) Tween 20 et (b) Tween 80

L'étude du transport de matière dans les solutions de tensioactifs par réduction de l'oxygène dissous est présentée dans ce qui suit. Les résultats obtenus par la mesure du courant limite de réduction de l'oxygène, en fonction de la vitesse de rotation sont illustrés sur la figure IV.9.



**Figure IV.9 :** Tracés de Levich avec des valeurs de courant prises au potentiel de -0.85 V/ESS (pour la réduction de l'oxygène) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en présence et en absence du Tween 20 et du Tween 80

On remarque sur les tracés de Levich pour les solutions avec surfactants (Figures IV.9), que le courant limite suit le même comportement newtonien que celui de la solution sans inhibiteur jusqu'à une vitesse de rotation critique  $\Omega^* = 1000$  tr/mn, au-delà de laquelle nous constatons une chute abrupte du courant de réduction. Quand on continue d'augmenter la vitesse de rotation de l'électrode, le courant de réduction augmente de nouveau avec une loi analogue à celle du courant stationnaire : on décrit alors un cycle d'hystérésis.

Ce comportement dans le cas de solutions de polymères, de haut poids moléculaire, a été attribué au changement de conformation des pelotes de polymères de l'état statistique à l'état déroulé sous l'effet de forts taux de cisaillements. Il a été établi que de telles transitions en écoulements élongationnels se produisent à un taux de cisaillement critique [13].

Le cycle d'hystérésis a été observé dans le cas de solutions de tensioactifs cationiques (Cetylammmoniumbromide et alkyltriméthylammoniumbromide) et ont été associés à l'alignement des micelles sous forme de bâtonnets suivant les lignes de courant de l'écoulement puis à leur rupture [14,15].

Pour expliquer l'origine de ce phénomène, deux théories ont été énoncées. La première est reliée au comportement viscoélastique de ces solutions et la seconde explication l'attribue à un rhéoépaississement local sur la surface de l'électrode de travail de la solution, cette

situation est hydrodynamiquement instable. Pour identifier ces deux comportements, une étude rhéologique doit être faite sur nos systèmes.

En conclusion, les solutions de tensioactifs présentent un comportement newtonien tant que la vitesse est inférieure à la valeur critique caractérisant la manifestation de la transition accompagnée d'une chute brutale du courant de diffusion. Cette transition observée entre un régime stable et un régime instable est associée au changement brutal de conformation du tensioactif. Cela met en évidence un effet de réduction de de frottement en écoulements de types élongationnels. L'étude de ce phénomène rapporté par Toms en 1948 [16] est souvent désigné par « effet Toms ».

De nombreux travaux se sont intéressés aux propriétés rhéologiques et réductrices de frottement des solutions de tensioactifs. Tous les auteurs affirment que seule la forme cylindrique des micelles peut induire le phénomène de réduction de frottement mais pour expliquer le mécanisme de la réduction de frottement aucune théorie ne s'est imposée. Ainsi, dans le cas où un même composé réunirait les deux propriétés, il en résulterait une synergie particulièrement bénéfique dans le domaine de la protection contre la corrosion localisée sous écoulements forts, puisque 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. Dans ce cas, cet effet est le résultat à la fois de la modification du gradient moyen de vitesse à la paroi et de la décroissance du coefficient de diffusion turbulent. 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 neutres, est lui-même atténué.

Ainsi, un effet de synergie net est apporté par les Tween 20 et 80 sur la réduction de frottement et l'inhibition de la corrosion du cuivre dans le milieu considéré.

Les valeurs des densités du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité d'inhibition sont données dans les tableaux IV.4 et IV.5, en fonction de la vitesse d'agitation de l'électrode de cuivre en absence et en présence des surfactants Tween 20 et Tween 80.

D'une manière générale, les valeurs de  $i_{\text{corr}}$  augmentent avec  $\Omega$ , que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution (tableau IV.4 et IV.5). L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution croissante du cuivre avec l'augmentation de la vitesse de rotation. L'adjonction des tensioactifs dans le milieu considéré présente un effet inhibiteur qui se traduit par une diminution du courant de corrosion et par conséquent de la vitesse de corrosion. Ainsi, la meilleure efficacité d'inhibition obtenue, d'environ 85 %, a été enregistrée pour une vitesse de rotation de 1500 tr/min en présence de 5 g/L en Tween 20 dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M.

**Tableau IV.4 :** Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05M) en présence et en absence de 5g/l en Tween 20 et Tween 80 à différentes vitesses de rotation.

$\Omega$ (tr/mn)	à Blanc		5g/L Tween 20			5 g/L Tween 80		
	$E_{\text{corr}}$ (V/ESS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (V/ESS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	$E_{\text{corr}}$ (V/ESS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)
0tr	-0,683	33	-0,512	27	18,18	-0,649	25	24,3
100	-0,459	253	-0,397	136	46,24	-0,442	152	40,0
300	-0,462	292	-0,421	140	52,05	-0,496	135	53,9
500	-0,452	435	-0,467	203	53,33	-0,597	217	50,1
700	-0,443	463	-0,509	212	54,21	-0,511	246	46,9
1000	-0,412	543	-0,504	218	59,85	-0,58	197	63,7
1500	-0,437	748	-0,484	109	85,42	-0,541	246	67,1
2000	-0,434	916	-0,42	132	83,58	-0,653	271	70,5
2500	0,432	1202	-0,617	221	81,61	-0,311	177	84,3

**Tableau IV.5 :** Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05M) en présence et en absence de 10g/l de Tween 20 et tween 80 à différentes vitesses de rotation.

$\Omega$ (tr/mn)	à Blanc		10g/L Tween 20			10 g/L Tween 80		
	$E_{corr}$ (V/ESS)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V/ESS)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	$E_{corr}$ (V/ESS)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
0tr	-0,683	33	-0,618	25	24,24	-0,618	22	31,3
100	-0,459	253	-0,523	168	33,59	-0,437	125	50,5
300	-0,462	292	-0,508	166	43,15	-0,504	179	38,7
500	-0,452	435	-0,516	210	51,72	-0,496	185	57,4
700	-0,443	463	-0,536	213	53,99	-0,524	217	53,1
1000	-0,412	543	-0,541	152	72,00	-0,526	204	62,4
1500	-0,437	748	-0,508	142	81,01	-0,56	111	83,2
2000	-0,434	916	-0,432	203	77,83	-0,518	246	73,2
2500	-0,432	1202	-0,311	278	76,87	-0,533	360	70,00

### IV.3. Isotherme d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption, est d'étudier le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un site [17] Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) ont été obtenues à partir des densités de courant de corrosion pour différentes concentrations de composé organique comme suit [18] :

$$\theta = 1 - \frac{i_{inh}}{i_{corr}}$$

Où  $i_{corr}$  et  $i_{inh}$  sont les valeurs de la densité de courant de corrosion sans et avec l'inhibiteur, respectivement.

Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant Langmuir, Freundlich, Temkin [19,20] ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable par les différentes



méthodes. Ces isothermes d'adsorption, sont utilisés pour ajuster les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) à différentes concentrations d'inhibiteur [21]. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par les équations suivantes :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}$$

$$e^{(-2\alpha\theta)} = k_{ads} \cdot C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin}$$

$$\log \theta = n \log c_{inh} + \log k_{ads} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Freundlich}$$

Où :  $\alpha$  est une constante d'interaction entre les particules adsorbées,  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption,  $n$  est la non-homogénéité.

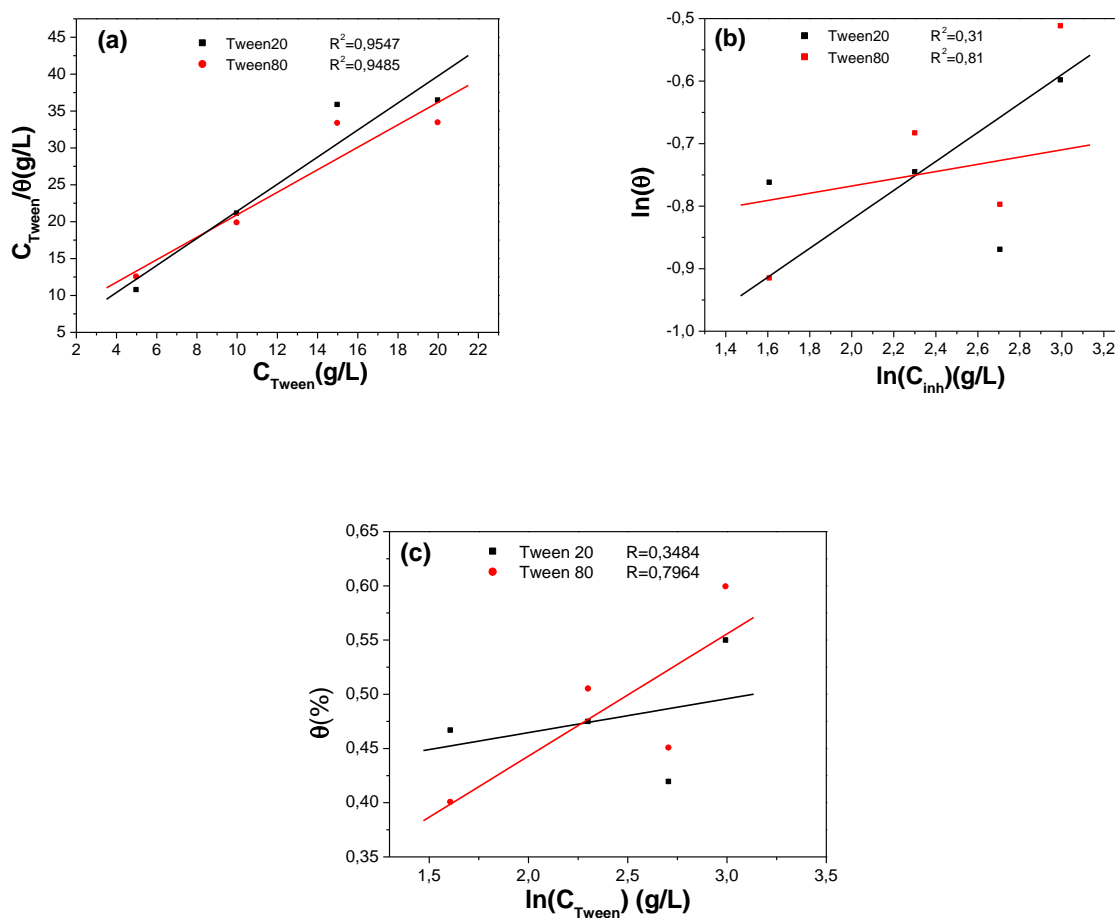
#### IV.3.1. Modèle d'adsorption des inhibiteurs :

A partir des valeurs de  $\theta$  il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur. Ainsi, les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques suivantes, selon Langmuir, Freundlich et Temkin.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut souligner néanmoins que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme type Langmuir.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Afin de confirmer l'hypothèse que l'action des Tween 20 et Tween 80 est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, nous avons essayé de corrélérer les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.10.

En analysant les équations des droites expérimentales obtenues nous remarquons que les pentes sont très loin de l'unité pour les modèles de Freundlich et Temkin. Toutefois, pour le modèle de l'isotherme de Langmuir, La courbe  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire, la pente de la droite obtenue est très proche de l'unité (figure IV.10).



**Figure. IV.10 :** Modèles d'isothermes d'adsorption de (a) Langmuir (b) Freundlich et (c) Temkin du cuivre dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M contenant différentes concentrations en Tween 20 et Tween 80.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avéré être celui qui donne la meilleure description pour les deux inhibiteurs étudiés sur le cuivre en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M.

Les valeurs des pentes des droites obtenues sont de 0,9547 et 0,9485 pour le Tween 20 et Tween 80, respectivement, suggérant que les molécules adsorbées forment une monocouche sur la surface du cuivre et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules inhibitrices adsorbées. Un résultat similaire à celui obtenu par M. Abdallah et al [22,23].

L'énergie libre d'adsorption a été calculée à l'aide de ce qui de la relation :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 k_{ads})$$

Où :  $R$  est la constante de gaz ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K), La valeur  $55.5$  c'est la concentration molaire de l'eau en solution (mol/L) et  $K_{\text{ads}}$  la constante d'équilibre du processus adsorption/désorption. Dans notre cas, l'unité de la concentration est en g/L, ce qui implique que la concentration de l'eau en solution doit être prise en (g/L) (c'est-à-dire  $55.5 \times M_{\text{H}_2\text{O}}$ ) [24].

Les valeurs de  $K_{\text{ads}}$  la constante d'équilibre et  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  l'énergie libre d'adsorption des inhibiteurs Tween 20 et Tween 80 sont reportées dans le tableau (IV.7).

**Tableau IV.6:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des deux surfactants utilisés sur la surface de cuivre dans  $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$  à  $298\text{K}$ .

	$R^2$	Pente	$K_{\text{ads}} \text{ (L/g)}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} \text{ (kJ/mol)}$
Tween 20	0,9547	3,1	0,326	-14,340
Tween 80	0,9485	5,7	0,175	-12,797

Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  indiquent une adsorption spontanée de l'inhibiteur sur la surface du cuivre [25-27]. Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  sont associées à l'équilibre adsorption/désorption de l'eau qui constitue une part importante de l'énergie libre globale. Dans la présente étude, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  pour les Tween 20 et Tween 80 sont proches de  $-20 \text{ kJ/mol}$ . Ce qui indique probablement que l'adsorption des surfactants sur la surface du cuivre est une adsorption physique [28,29].

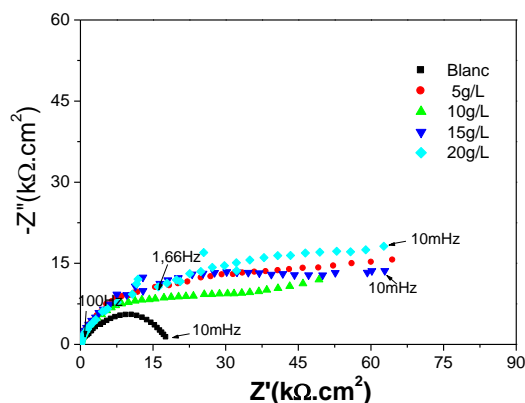
#### IV.4. Etude de l'interface cuivre/sulfate en présence d'inhibiteurs par spectroscopie d'impédance électrochimique

##### IV.4.1. Influence de la concentration en Tween

L'ensemble des diagrammes obtenus en présence des deux tensioactifs présentent des formes relativement complexes qui laissent supposer la présence de deux boucles capacitatives dans le domaine de fréquence étudié. Une boucle capacitive aux hautes fréquences caractéristique de la diffusion et une boucle inductive aux basses fréquences qui rend compte de l'adsorption des tensioactifs sur l'électrode de travail. Nous avons choisi de présenter ceux obtenus avec le Tween 20 à différentes concentration (figure IV.11).

Par rapport aux diagrammes tracés dans les mêmes conditions mais en absence d'inhibiteur, l'adjonction des Tween a eu pour effet d'augmenter la résistance de polarisation et d'accroître

la fréquence caractéristique, traduisant ainsi l'effet inhibiteur dû à la présence du Tween 20 et Tween 80. Les résultats d'impédance obtenus pour les différentes concentrations en Tween étudiées sont quasiment identiques. Cependant, on remarque un léger déplacement de la fréquence caractéristique selon la concentration en Tween 20 (figure IV.11).

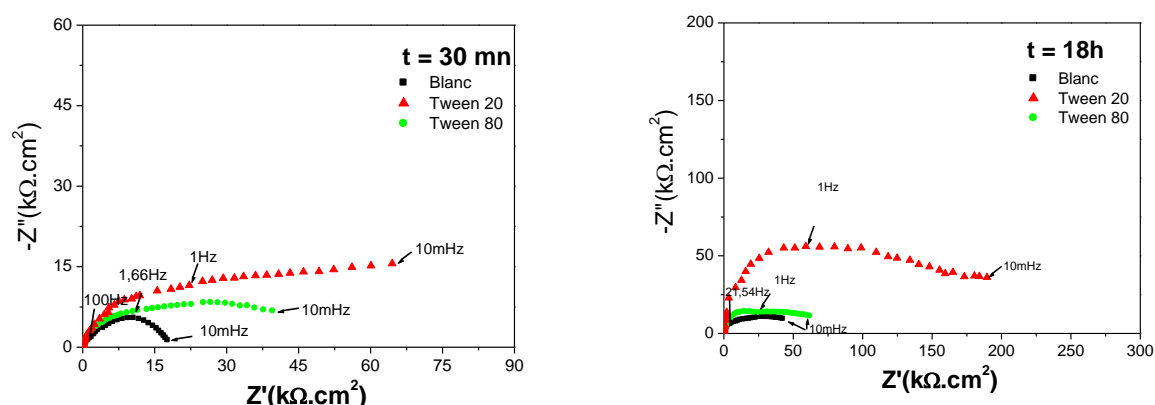


**Figure IV.11 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M/Tween 20 à différentes concentrations en Tween 20.

#### IV.4.2 Influence du temps d'immersion

La figure IV.12 montre l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique tracés dans le plan de Nyquist à différents temps d'immersion de l'électrode de cuivre dans le milieu d'étude en présence et en absence de 5g/L en Tween 20. Les spectres d'impédance électrochimique obtenus présentent la même allure que précédemment à savoir, deux boucles capacitives : la première est liée à la diffusion moléculaire de l'oxygène dissous et la seconde est due à la formation de la couche de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Nous avons remarqué qu'en présence du Tween 20 et du Tween 80 la résistance de polarisation devient beaucoup plus grande en fonction du temps montrant ainsi que la présence du tensioactif améliore la stabilité mécanique des couches d'oxyde de cuivre formées. Ceci correspondant donc à une diminution de la vitesse de corrosion.



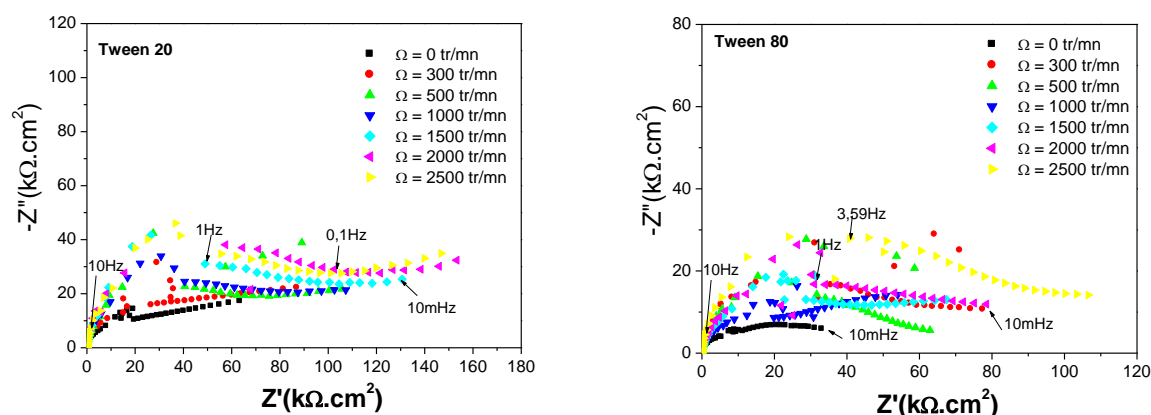
**Figure IV.12 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en absence et en présence de 5g/L en Tween 20 et Tween 80 à différents temps d'immersion,  $\Omega = 100 \text{ tr/mn}$ .

De la figure IV.12, on constate également que l'efficacité inhibitrice du Tween 20 et du Tween 80 dure dans le temps puisque la résistance de polarisation augmente avec le temps d'immersion. L'augmentation de la taille des boucles, montre qu'une barrière se forme progressivement sur la surface. Cette barrière est probablement liée soit : à la formation d'un film protecteur à la surface du métal dû à l'adsorption du composé à la surface du métal, ou au renforcement d'une barrière préexistante, dans notre cas une couche d'oxyde cuivreux.

D'après les résultats obtenus après 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 4 heures, 6 heures et 18 heures d'immersion, la résistance de polarisation en présence du Tween 20 est beaucoup plus élevée que celle enregistrés en présence du Tween 80. Par conséquent, le Tween 20 est plus efficace que le Tween 80 (figure IV.12).

#### IV.4.3 Influence de la vitesse d'agitation

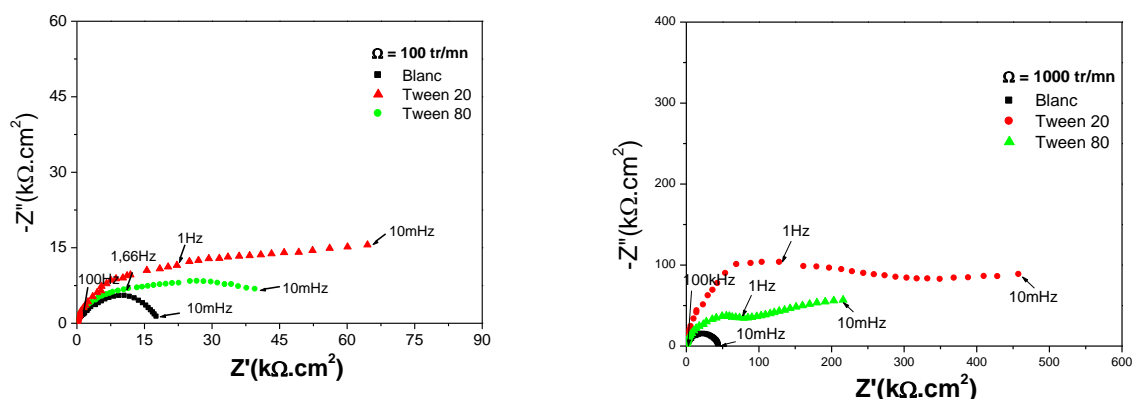
La figure IV.13 représente les diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique à différentes vitesses de rotation de l'électrode de cuivre après maintien préalable de l'électrode au potentiel libre de corrosion pendant 30 minutes, dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en présence de 5g/L Tween 20 ou 5g/L Tween 80.



**Figure IV.13 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique à différentes vitesses de rotation, en milieux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M+ 5g/L Tween 20 et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M+ de 5g/L Tween 80.

Les diagrammes présentent la même allure générale que ceux obtenu précédemment. On observe deux boucles capacitives clairement séparées. Par rapport aux diagrammes tracés dans les mêmes conditions mais en absence d'inhibiteur, on note la disparition de la boucle basse fréquence et l'apparition d'une boucle en haute fréquence. La disparition de la boucle basse fréquence est normale puisque nous avons attribué celle-ci à une étape de diffusion moléculaire à travers une couche poreuse de produits de corrosion. En ce qui concerne la boucle haute fréquence on peut l'attribuer à la formation d'un film plus compact à la surface de l'électrode comme cela a été déjà observé par d'autres auteurs [30] sur le cuivre en présence d'inhibiteur. Cette hypothèse pourrait en outre justifier le fait, qu'en présence du Tween, la réduction cathodique de l'oxygène n'est plus contrôlée par la diffusion en solution, mais par un transfert de charge lent à travers le film. Cependant, Comme le montre la figure IV.13, la vitesse de rotation à une influence notable sur les diagrammes tracés en présence des deux surfactants. Ce qui signifie que le contrôle n'est pas uniquement dû au transfert d'électrons.

La figure IV.14 représente les diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique à 100 tr/mn et 1000 tr/mn après maintien préalable de l'électrode au potentiel libre de corrosion pendant 30 minutes.



**Figure IV.14 :** Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode potentiostatique au potentiel de corrosion dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M en absence et en présence de 5g/L en Tween 20 et Tween 80 après 30 minutes d'immersion pour différentes vitesses de rotation.

On remarque que sur le plan quantitatif, l'action inhibitrice des deux composés (Tween 20 et Tween 80) se traduit par une large augmentation de la valeur de la résistance de polarisation par rapport à sa valeur en l'absence d'inhibiteur. De ces diagrammes, on constate également que le Tween 20 semble être plus efficace que le Tween 80 puisqu'il présente une taille de boucle plus importante et par conséquent une résistance de polarisation plus élevée et ce quel que soit la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre. Des résistances de polarisation élevées sont observées même à de fortes vitesses angulaires du disque en présence des deux composés, cela montre que leur stabilité et leur structure après soumission à des contraintes turbulentes élevées soit vérifiée. Cette stabilité au cours du temps et en fonction de la vitesse de rotation traduit une bonne tenue à la corrosion du cuivre.

Sur la base des différentes observations, il est légitime de penser que l'ajout des tensioactifs améliore la stabilité mécanique des couches d'oxydes de cuivre dans un écoulement fort. Ces résultats suggèrent que ces tensioactifs pourraient être de bons candidats pour la réduction du frottement hydrodynamique dans un écoulement turbulent. Ce qui nous a permis de montrer une synergie entre l'inhibition de la corrosion et la réduction de frottement apportée par des additifs tensioactif.

#### IV.5. Mécanisme d'action du Tween 20 et Tween 80 à la surface du cuivre

Le rôle de l'inhibiteur dans le développement des films à la surface du cuivre est bien mis en évidence par les résultats obtenus dans ce travail. La présence des Tween n'empêche pas la

croissance de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mais elle limite son épaisseur. Par ailleurs, le film obtenu est beaucoup plus isolant vis-à-vis du transport des espèces réactionnelles.

En ce qui concerne le mécanisme d'inhibition par les surfactants, il doit tenir compte d'un certain nombre de données, soit établies à partir de ce présent travail, soit confirmées dans la littérature :

Le rôle très protecteur de la couche d'oxyde développée en présence du Tween 20 et du Tween 80 ne permet plus de proposer une réaction de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir du cuivre, en ignorant le film superficiel. Il faut tenir compte des réactions aux interfaces métal-film et film-solution, ainsi que du transport des espèces à travers le film.

La plupart des travaux mettent en évidence la formation de complexes entre Cu(I) et l'inhibiteur, le plus simple étant Cu-Tween. Deux étapes principales sont suggérées pour le fonctionnement de l'inhibiteur sur une surface recouverte d'une couche d'oxyde : dans un premier temps, l'étape de dissolution du cuivre à travers l'oxyde, dans un deuxième temps l'étape de formation des produits protecteurs. Il y a donc fixation du complexe Cu-Tween sur l'oxyde de cuivre selon :  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Tween} \rightarrow (\text{Cu}_2\text{O}, \text{Tween})_{\text{ad}}$

#### IV.6. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, l'étude a porté sur l'influence des surfactants Tween 20 et Tween 80 sur la nature et la cinétique des réactions de corrosion du cuivre étudiées au chapitre précédent. Notre choix s'est porté sur des tensioactifs en particulier les tensioactifs non ioniques. De telles structures forment un fluide visqueux, viscoélastique ou un gel en milieu aqueux pouvant ainsi produire l'effet de réduction de frottement hydrodynamique. Ces composés ont été également choisis en raison de leur capacité d'adsorption pour renforcer le processus d'inhibition recherché.

Au terme de cette partie, le Tween 20 et le Tween 80 appartenant à la famille des tensioactifs se sont révélés être des inhibiteurs efficaces pour le couple Cuivre - Tween. Pour montrer l'effet inhibiteur intrinsèque de des deux molécules, nous avons estimé l'efficacité inhibitrice ( $\eta$ ) pour différentes concentrations en Tween 20 et Tween 80 en fonction du temps d'immersion et de la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre. Les valeurs de  $\eta$ , déterminées par voltampérométrie sont pour la plupart supérieure à 50%, la meilleure efficacité est obtenue pour le système  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M/Tween 20 5g/L, autour de 99,7%. Cependant, en appliquant les mesures d'impédances électrochimiques au cas de l'inhibition par ces deux molécules, les mesures ont montré que le Tween 20 a donné les meilleurs



résultats. L'écart dans l'efficacité observé selon le type de méthode d'évaluation utilisée peut être justifié par la différence des principes mêmes de ces méthodes.

---

**Références bibliographiques**

- [1] : K. Aoudia, « Comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde preforme en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », mémoire de magister, Université de Bejaia, 2009.
- [2] : X. Li, S. Deng, X. Xie, « Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution », *Corrosion Science*, V. 81, pp. 162- 175, 2014.
- [3] : A. Fouda, G. El-Ewady, A. Ali, « Modazar as promising corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution », *Green Chemistry Letters and Reviews*, V. 10, pp. 88-100, 2017.
- [4] : X. H. Li, S. D. Deng, H. Fu, « Adsorption and inhibitive action of hexa decylpyridinium bromide on steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet method process », *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 41, pp. 507-517, 2011.
- [5] : I. Felhosi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman « Kinetics of selfassembled layer formation on iron », *Electrochimica Acta*, V. 47, pp. 2335-2340, 2002.
- [6] : H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, « Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media », *Corros.Sci*, V. 49, pp. 2936-2945, 2007.
- [7] : M. A. Migahed, E. M. S. Azzam, S. M. I. Morsy, « Electrochemical behaviour of carbon steel in acid chloride solution in the presence of dodecyl cysteine hydrochloride self-assembled on gold nanoparticles », *Corros.Sci*. V. 51, 1636-1644, 2009.
- [8] : M. N. H. Moussa, A. A. El-Far, A. A. El-Shafei, « The use of water-soluble hydrazones as inhibitors for the corrosion of C-steel in acidic medium », *Chem Phys*, V. 105, pp. 105-113, 2007.
- [9] : E. Bayol, K. Kayakirilmaz, M. Erbil, « The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel », *Chem Phys*, V. 104, pp. 74-82, 2007.
- [10] : S.A. Ali, A.M. El Shareef, R.F. Al-Ghandi, M.T. Saeed, « The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium », *Corros Sci*. V. 47, pp. 26-59, 2005.

[11] : M. G. S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, A. M. P. Simões, « Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel », *Electrochimica Acta*, V. 49, pp. 29-27, 2004.

[12] : M. Talantikite, « Etude structurale, rhéologique et électrochimique de fluides complexes réducteurs potentiels de traînée », thèse de doctorat, Université du Maine, 2017.

[13] : L. Chaal, « Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts », thèse de doctorat, Université Bejaia, 2005.

[14] : L. Chaal, F. Pillier, B. Saidani, S. Joiret, A. Pailleret, C. Deslouis, « Characterization of counterion and surface influence on micelle formation using tapping mode atomic force, *Journal . Phys. Chem. B*, V. 110, pp. 21710–21718, 2006.

[15] : M.S. Boutoudj, A. Ouibrahim, C. Deslouis, « Mass transfer in a laminar elongational flow of a drag reducing surfactant », *Journal . Non Newtonian Fluid Mech.*, V. 103, pp. 141–148, 2002.

[16] : B. A. Toms, « Some observations on the flow of linear solutions through straight tubes at large Reynolds numbers », *Proceed. 1st Intern. Rheological Congress (Netherlands, 1948)*, North Holland Publish Co., Amsterdam, II, Part2, 135, 1949.

[17] : F. Yaunyuan, C. Shenhao, G. Wenjuan, Z.Yuexing, L.Guangzeng, « Inhibition of iron corrosion by 5, 10, 15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl) porphyrin adlayers in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 602, pp. 115-122, 2007.

[18] : M. A. Hegazy, A.S. El-Tabei , A.H. Bedair, M.A. Sadeq, « An investigation of three novel nonionic surfactants as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> », *Corrosion Science*, V.54, pp. 219-230, 2012.

[19] : F. M. Donahue, K. Nobe, « Theory of Organic Corrosion Inhibitors Adsorption and Linear Free Energy Relationships », *Journal of the Electrochemical Society*, V.112, pp. 886-891. 1965.

- 
- [20] : M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, « Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium », *Corrosion Science*, V. 47, pp. 485-505, 2005.
- [21] : F.M. Samalha, R.J.P. Videia, J.R. Gonzalez, M.D. Gardea, « Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*) », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, V. 39, pp. 488-492, 2007.
- [22] : M. Abdallah, A.Y. El-Etre, « Corrosion Inhibition of Nickel in Sulfuric Acid Using Tween Surfactants », *Portugaliae Electrochimica Acta*, V. 21, pp. 315-326, 2003.
- [23] : M. Sobhi, M. Abdallah, E. Hfaez, «Some Polysorbate Compounds as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid », *Journal of advances in chemistry*, V. 5, pp. 830-838, 2009.
- [24] : N. Soltani, N. Tavakkoli, M. KhayatKashani, A. Mosavizadeh, E.E. Oguzie, M.R. Jalali, « Extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 20, pp.3217–3227, 2014.
- [25] : S. A. Umoren, E. E. Ebenso, « The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> », *Materials Chemistry and Physics*, V.106, pp. 387–393, 2007.
- [26] : F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrene, « Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 2,5-bis (n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system», *Corros. Sci*, V. 47, pp. 2915–2931, 2005.
- [27] : Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, « Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution », *Corros. Sci*, V. 18, pp. 953–960, 1978.
- [28] : E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision and E.S.H. El-Ashry, « Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenosporanylidene) Succinic Anhydride », *Corrosion sci*, V.47, pp. 677-686, 1991.
- [29] : M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, « Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution », *Corros. Sci*, V. 50, pp. 2172-2181, 2008.

[30] : F. El-Taib Heakal, S. Haruyama, « Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium », corr. Sci, V. 20, pp. 887-898, 1980.

# *Conclusion générale*

### Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique du cuivre par l'utilisation des inhibiteurs dans un milieu contenant les ions sulfate sous forme de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les composés utilisés sont des tensioactifs non-ioniques le Tween 20 et le Tween 80.

L'étude ainsi définie passait préalablement par la caractérisation cinétique des réactions électrochimiques se développant à l'interface cuivre/oxyde/solution, en présence ou non des deux surfactants. Cette caractérisation a été menée à l'aide de deux méthodes électrochimiques : tracé de courbes  $I = f(E)$  et de diagrammes d'impédance électrochimique.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail a permis de mieux caractériser les phénomènes de corrosion et d'inhibition de la corrosion au moyen de molécules organiques (surfactants), du cuivre en solution de sulfate de sodium aérée et agitée.

Nous avons dans un premier temps, grâce à l'utilisation d'une électrode à disque tournant, montré à l'aide du couplage des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, que pour des conditions expérimentales données, la cinétique de réduction de l'oxygène dissous est de type diffusionnel. Du tracé des courbes  $i = f(\Omega^{1/2})$  et surtout de la mesure d'impédance électrochimique on a pu établir que la diffusion de l'oxygène se faisait certes dans la phase liquide de façon habituelle mais aussi à travers une couche poreuse de produits de corrosion, constitués essentiellement d'oxyde cuivreux.

Par extrapolation au potentiel de corrosion des droites de Tafel, nous avons déterminé la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de la vitesse de rotation et du temps d'immersion pour 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.

A la suite de l'étude du comportement électrochimique du cuivre dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en l'absence d'inhibiteur, nous avons engagé l'étude de l'inhibition de cette corrosion au moyen de composés tensioactifs non ionique (Tween 20 et Tween 80).

Les mesures de voltampérométrie et d'impédances électrochimiques ont montré que la présence des Tween inhibe considérablement la réaction de dissolution du cuivre. Les résultats obtenus montrent que l'inhibiteur est de type mixte. Cela résulte de la modification des propriétés de la couche d'oxyde superficielle. En ce sens, les Tween 20 et 80 s'apparentent aux inhibiteurs passivant, puisqu'ils renforcent considérablement les propriétés

protectrices de l'oxyde de cuivre superficiel. De plus le Tween 20 semble être plus efficace que le Tween 80 pour lutter contre la dégradation du cuivre.

Les premiers résultats obtenus avec les deux composés injectés dans le milieu d'étude sont très encourageants. L'ajout des tensioactifs améliore la stabilité mécanique des couches d'oxyde de cuivre montrant ainsi le caractère réducteur de frottement hydrodynamique de ces systèmes à base de tensioactifs non ioniques. Ce qui nous a permis de montrer une synergie entre l'inhibition de la corrosion et la réduction de frottement apportée par des additifs tensioactifs.

Au terme de cette étude il apparaît que le développement d'inhibiteurs organiques de la corrosion du cuivre en milieux agressifs demande encore de nombreux travaux ; en particulier, une poursuite du travail pourrait être envisagée selon deux voies :

- D'une part rechercher des composés encore plus performants particulièrement en ce qui concerne les formulations inhibitrices à base de tensioactifs non ioniques (Span 80, Triton X100, Brij 35...).
- Un prolongement possible de cette étude serait également de procéder à des essais de corrosion-érosion à température élevée.
- D'autre part, approfondir la connaissance des films protecteurs formés sur le métal par la mise en œuvre de méthodes d'analyse des surfaces.



## Résumé

Dans ce travail nous allons nous intéresser à la recherche d'un éventuel effet de synergie entre l'inhibition de la corrosion et la réduction de frottement apportée par des additifs tensioactifs non-ionique (Tween 20 et Tween 80), par l'utilisation de méthodes électrochimiques. On a cherché à connaître l'influence de certains paramètres (Concentration, temps d'immersion, et vitesse d'agitation) sur la bonne tenue du cuivre dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en absence et en présence des deux composés.

Des résultats nouveaux et originaux ont été obtenus et font l'objet de ce travail. En effet, les résultats obtenus montrent que les tensioactifs non-ionique Tween 20 et Tween 80 utilisés possèdent un pouvoir inhibiteur remarquable contre la corrosion du cuivre en milieu sulfate. Nous avons également démontré qu'on peut associer l'effet inhibiteur de corrosion métallique à celui de réducteur du frottement hydrodynamique de ces composés.

**Mots clés :** Corrosion, Cuivre, Inhibition, Tensioactif non ionique.

## Abstract

In this work we will be interested in the search for a possible synergistic effect between the inhibition of corrosion and the reduction in friction provided by non-ionic surfactant additives (Tween 20 and Tween 80), by the use of electrochemical methods. We sought to know the influence of certain parameters (concentration, immersion time, and stirring speed) on the good behavior of copper in the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  medium in the absence and presence of the two compounds.

New and original results have been obtained and are the subject of this work. In fact, the results obtained show that the nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80 used have remarkable inhibiting power against corrosion of copper in a sulphate medium. We have also demonstrated that the metal corrosion inhibitor effect can be associated with the hydrodynamic friction reducing effect of these compounds.

**Key words:** Corrosion, Copper, Inhibition, Non-ionic surfactant.