

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES

DEPARTEMENT : CHIMIE

N° : .....



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: Hadj Maati Batoul

Intitulé

**Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux  
chlorure par des composés organiques**

**Soutenu devant le jury le 16/07/2019 composé de:**

Lebid Mahmoud	MC (B) Université de M'sila	Président
Berarma Khadija	MC (B) Université de M'sila	Rapporteur
Nessark Faiza	MC (B) Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2018 /2019**



# DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents, Hadj Maati Djamel et Amamra Nadia,  
qui m'ont encouragé à aller de l'avant et qui m'ont  
donné tout leur amour pour prendre mes études.  
Aux quels je dois ce que je suis. Que dieu les protège.*

*Mes frères Saïd et Hicham et ma sœur Ilhem ma  
belle-sœur et mes neveux .*

*Mon fiancé Hamani Amir.*

*A tous mes proches .*

*A tous mes ami(e)s .*

# REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de graduation et d'électrochimie à l'université de M'sila . Nos remerciements vont premièrement a Allah , le tout-puissant pour la volonté ,la santé et la patience , qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude de cette travail .*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à notre cher professeur et encadrant Mme Berarema khadidja pour son suivi et pour son énorme soutien qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la période de mémoire.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.*

*Je ne laisserai pas cette occasion passer, sans remercier tous les ingénieurs de laboratoire de chimie.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>3</b>
1. Le Cuivre	3
1.1. Propriétés physiques .....	3
1.2. Propriétés électrochimiques .....	4
2. Les applications du cuivre	5
2.1. Electricité et énergie .....	6
2.2. Fils et câbles.....	6
2.3. Bobines de transformateurs et de moteurs .....	6
2.4. Equipements électroniques.....	7
2.5. Echangeurs thermiques .....	7
2.6. Photovoltaïque.....	8
3. La Corrosion	8
3.1. Les facteurs de la corrosion .....	9
3.2. Différents types de corrosion.....	10
3.3. Protection des métaux contre la corrosion .....	11
3.3.1. Protection par revêtement.....	11
3.3.2. Protection par modification du milieu corrosif.....	12
4. Les inhibiteurs de corrosion	12
4.1. Classes d'inhibiteurs.....	12
4.2. Par domaine d'application.....	13
4.2.1. Les inhibiteurs organiques.....	13
4.2.2. Les inhibiteurs minéraux.....	13
4.3. Par réaction partielle.....	14
4.3.1. Les inhibiteurs anodiques.....	14
4.3.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	14
4.3.3. Les inhibiteurs mixtes.....	14
<b>CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>16</b>
1. Introduction	16
2. Produits et solvants utilisés	16
3. Conditions expérimentales	16
3.1. Cellule électrochimique .....	16
3.2. Electrodes .....	17
4. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique	18
4.1. Potential en circuit ouvert .....	18
4.2. Courbes de polarisation.....	19
4.2.1. Détermination de la vitesse de corrosion.....	19
4.2.2. Cas des fortes surtensions (Lois de Tafel).....	20
4.2.3. Cas des faibles surtensions (Résistance de polarisation).....	20

5. La Voltampérométrie	21
6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	22
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>25</b>
1. Introduction	25
2. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu chloruré par le benzoate de sodium et l'acétate de sodium	25
2.1. L'effet de la concentration .....	25
2.1.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations.....	25
2.1.2. Les courbes de polarisation.....	28
2.1.3. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	30
2.2. Étude de l'influence de la température	32
2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps a différents températures.....	32
2.2.2. Courbes de polarisations a différents températures.....	34
2.2.3. Variation des spectres d'impédances en fonction de la température.....	37
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>41</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau (1.1)</b> Les principales caractéristiques physiques du cuivre .....	4
<b>Tableau (3.1)</b> Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.....	27
<b>Tableau (3.2)</b> Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs .....	29
<b>Tableau (3.3)</b> Effet du Température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre .....	34
<b>Tableau (3.4)</b> Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs avec différentes températures (20°C, 30°C, 40°C) ....	37

# Liste des figures

<b>Figure (1.1)</b> Le cuivre .....	3
<b>Figure (1.2)</b> Diagrammes d'équilibres tension-Ph du système Cu-H <sub>2</sub> O à 25 0C .....	5
<b>Figure (1.3)</b> La corrosion se fait à l'interface entre le matériau et l'environnement.....	9
<b>Figure (1.4)</b> Produits de corrosion du cuivre .....	10
<b>Figure (2.1)</b> Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique .....	17
<b>Figure (2.2)</b> Courbes théorique $E_{corr}=f(\text{temps})$ .....	18
<b>Figure (2.3)</b> Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire). .....	19
<b>Figure (2.4)</b> Courbes de polarisation et de tafel d'un système rédox à l'équilibre.....	21
<b>Figure (2.5)</b> Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire .....	22
<b>Figure (2.6)</b> Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire.....	23
<b>Figure (2.7)</b> Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec $C_d$ : Capacité, $R_t$ : Résistance de transfert de charge, $R_s$ : Résistance série et $Z_w$ : Impédance de Warburg.....	24
<b>Figure (3.1)</b> Effet de la concentration du benzoate de sodium sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).....	26
<b>Figure (3.2)</b> Effet de la concentration de l'acétate de sodium sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).....	27
<b>Figure (3.3)</b> L'effet de l'ajout du benzoate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).. ..	28
<b>Figure (3.4)</b> L'effet de l'ajout de l'acétate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%) .....	29
<b>Figure (3.5)</b> Diagrammes de Nyquist pour une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%) avec et sans benzoate de sodium.....	31

<b>Figure (3.6)</b> Diagrammes de Nyquist pour une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%) avec et sans acétate de sodium.....	31
<b>Figure (3.7)</b> Effet de la température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).....	32
<b>Figure (3.8)</b> Effet de la température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre aux milieux NaCl avec le benzoate de sodium .....	33
<b>Figure (3.9)</b> Effet de la température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre aux milieux NaCl avec acétate de sodium. ....	33
<b>Figure (3.10)</b> Courbes de polarisation d'une électrode de cuivre aux différentes températures), milieux de NaCl.....	35
<b>Figure (3.11)</b> Courbes de polarisation d'une électrode de cuivre à différentes valeurs de température (20, 30, 40), VB =10mv/s aux milieux de Benzoate de sodium.....	35
<b>Figure (3.12)</b> Courbes de polarisation d'une électrode de cuivre à différentes valeurs de température (20, 30, 40), VB =10mv/s aux milieux de Acétate de sodium .....	36
<b>Figure (3.13)</b> Courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion dans un milieu de NaCl avec différent température (20°C, 30°C, 40°C).. .....	38
<b>Figure (3.14)</b> Courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion dans un milieu de Benzoate de sodium avec différent température (20°C, 30°C, 40°C).....	38
<b>Figure (3.15)</b> Courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion dans un milieu d'Acétate de sodium avec différent température (20°C, 30°C, 40°C).....	39

# **Introduction**

## **Générale**

# Introduction Générale

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne [1].

L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... autre. Son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

Le cuivre et ses alliages présentent de bonnes propriétés mécaniques, une haute conductivité thermique et électrique, et une bonne capacité à souder. Ils sont également très résistants à la corrosion. C'est pourquoi ces matériaux sont largement utilisés dans des applications industrielles telles que les échangeurs de chaleur et les appareils électriques.

La bonne résistance à la corrosion de ces matériaux peut être comprise de deux manières. Tout d'abord, en milieu acide, le potentiel standard de Cu/Cu(I) est plus positif que le potentiel de dégagement d'hydrogène. Le cuivre est donc situé dans la région de l'immunité.

Deuxièmement, en milieu neutre, le film uniforme et adhérent formé à la surface du métal par les produits de corrosion agit comme une couche barrière contre le milieu agressif environnant [2].

Dans certains environnements, comme en présence d'ions  $\text{Cl}^-$ , le cuivre et ses alliages deviennent très sensibles à la corrosion localisée. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est alors l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection contre la corrosion.

En effet, l'utilisation d'inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement.

Par conséquent, l'étude des phénomènes de corrosion et les moyens de protection qui permettent au moins de réduire ses effets à défaut de pouvoir complètement l'éliminer

représente un intérêt certain pour les industriels aussi bien du point de vue de la sécurité industrielle qu'économique.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement à étudier le comportement électrochimiques du cuivre vis-à-vis de la corrosion dans différents milieux électrolytiques à savoir une solution agressive NaCl (3.5%) en présence des substances acétate de sodium, le benzoate de sodium, qui ont été testé sur l'alliage [3] d'aluminium et ont montré une bonne efficacité inhibitrice.

Le plan du présent travail est le suivant :

- Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur le cuivre et ses applications, la corrosion et la protection par les inhibiteurs.
- Le deuxième chapitre concerne les matériaux, les solutions électrolytiques et toute la partie d'appareillage utilisés dans cette étude. Sont décrites aussi les méthodes électrochimiques employées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux.
- Le troisième chapitre regroupe Les résultats expérimentaux et les discussions.

Enfin, nous avons présenté un résumé de nos résultats dans la conclusion générale.

# **Chapitre 01**

**Etude**

**Bibliographique**

## 1. Le cuivre

Le cuivre a été connu dès la plus haute antiquité et employé soit pur, soit allié à l'étain, pour la fabrication des armes, avant qu'on ne sût isoler et utiliser le fer, son nom vient du latin cuprum que les Romains lui donnaient à cause de son lieu d'origine, l'île de Chypre, d'où provenait la plus grande partie du cuivre consommé à Rome.

Le cuivre est assez répandu dans la nature, on le rencontre le plus souvent sous forme de sulfure, mêlé aux sulfures et arséniures de différents métaux, tels que le fer, le plomb, le zinc et le nickel, l'argent ou l'antimoine. Les minerais, dont on extrait la plus grande partie du cuivre consommé dans le monde, sont formés par des sulfures mélangés de substances stériles, quartz, argile, barytine ou calcaires. Figure 1 présente le cuivre :



**Figure (1.1)** Le cuivre [4].

### 1.1 Propriétés physiques

Les principales caractéristiques physiques du cuivre sont données dans le tableau (1.1) [5].

Etat ordinaire	Solide
Masse volumique	8,96 g·cm <sup>-3</sup> (20 °C)
Système cristallin	Cubique à faces centrées
Dureté	3
Couleur	Rouge brun
Point de fusion	1 084,62 °C (congélation) <sup>3</sup>
Point d'ébullition	2 562 °C <sup>1</sup>
Energie de fusion	13,05 kJ·mol <sup>-1</sup>
Chaleur massique	380 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Conductivité électrique	59,6×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	401 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

**Tableau 1.1** Les principales caractéristiques physiques du cuivre

Le cuivre est relativement mou et ductile et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner, par exemple, les laitons et les bronzes [5].

Sa malléabilité ainsi que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre comme matériau conducteur par excellence des équipements électriques et électroniques [6].

## 1.2 Propriétés électrochimiques

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles : Cu (+ I) et Cu (+ II).

Sa couleur fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. L'air sec et l'eau pure sont sans action sur le cuivre. Tout cela confirme le caractère relativement noble de ce métal.

Le potentiel standard du couple Cu / Cu<sup>++</sup> est supérieur à celui de l'hydrogène : + 0,337 V / EHN (Cu / Cu<sup>+</sup> : + 0,52 V). Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants ; par contre, les solutions acides ou alcalines

renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique). En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passivera par formation superficielle d'oxydes [5] (diagramme tension-pH, figure 2).

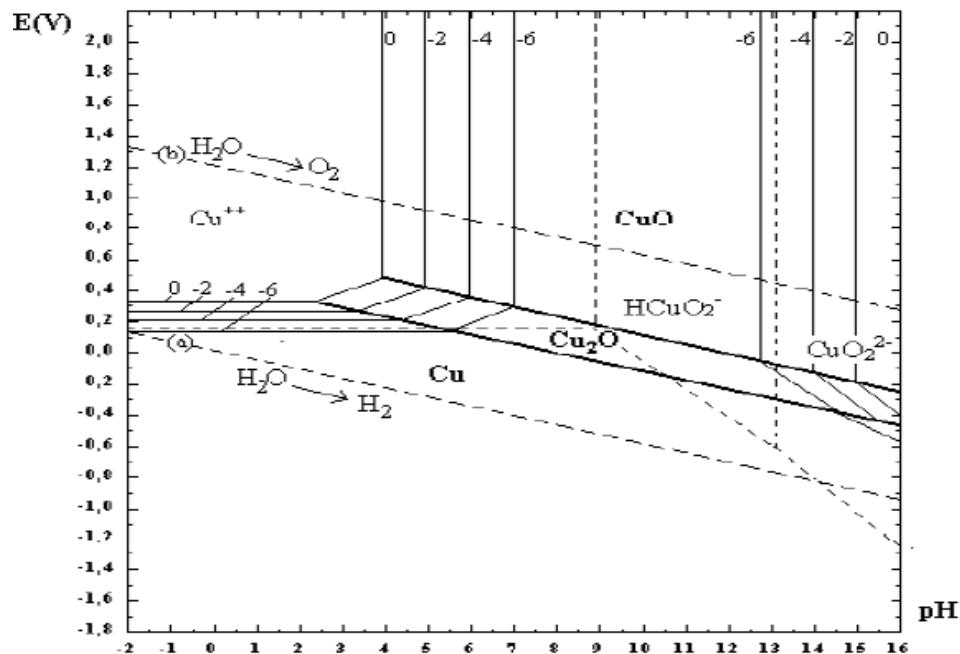


Figure (1.2) Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Cu-H<sub>2</sub>O à 25 °C [7].

## 2. Les applications du cuivre

Les applications du cuivre sont très diversifiées. Les propriétés déterminant les utilisations du cuivre sont par ordre d'importance décroissante : la conductibilité électrique, la résistance à la corrosion, la conductibilité thermique, la malléabilité et la ductibilité, l'aptitude au soudage.

Le cuivre est lié au développement de l'industrie électrique et électronique, dans le secteur de la construction mécanique et dans les domaines des transports et du bâtiment.

La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'une des 2 propriétés dominantes : sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part.

## **2.1 Electricité et énergie**

A l'exclusion des métaux précieux, le cuivre est le meilleur conducteur électrique et thermique. Ainsi, 60 % du cuivre utilisé dans le monde est dédié à ces propriétés.

Le cuivre est utilisé dans les réseaux de basse, moyenne et haute tension et le cuivre constitue l'étalon de référence auquel sont comparés les autres matériaux conducteurs.

Dans les ultimes étapes de raffinage minier, on obtient du cuivre dit 'blister' qui contient de 96 à 99 % de cuivre. Pour le purifier définitivement, on utilise une technique d'électrolyse qui fournit un matériau pur à 99,9 %. On obtient alors une qualité de cuivre dont la résistance, la ductilité, la tenue à la corrosion en fait un matériau électif pour la fabrication de conducteurs électriques aux applications variées : ce sont des composants essentiels des moteurs et des transformateurs, ils sont employés dans une multitude d'industries, dans les transports et les environnements domestiques.

## **2.2 Fils et câbles**

La conductivité du cuivre est au moins deux fois supérieure à celle de l'aluminium, ce qui en fait un matériau de choix pour les applications à haute efficacité énergétique. Le cuivre a longtemps été le matériau préféré dans la conception de la majorité des câbles électriques et de télécommunication. En plus de sa conductivité électrique, sa ductilité permet la fabrication de produits de très faible diamètre avec une grande précision. Il peut également être assemblé pour réaliser des connections fiables, durables et économiques. Il est compatible avec tous les produits modernes d'isolation mais sa bonne résistance à la corrosion lui permet aussi, dans certains cas, d'être utilisé sans protection.

L'isolation peut être constituée d'un vernis ou d'un émail pour les fils de bobinage ou bien de polymères pour les câbles d'énergie. Les vernis permettent un faible espacement dans les bobinages permettant un meilleur rendement pour les moteurs ou les transformateurs.

## **2.3 Bobines de transformateurs et de moteurs**

Le cuivre utilisé pour la fabrication des bobinages se présente sous la forme de fils pour les produits de petite dimension et de bandes pour les plus grands équipements. Le fil

destiné aux bobinages doit être suffisamment solide pour être enroulé en continu sans rupture, mais suffisamment souple pour former des enroulements très serrés. Les bandes doivent avoir une bonne qualité de surface combinées avec des émaux isolants qui ne se décomposent pas sous les tensions appliquées. Une bonne ductilité est essentielle pour que les bandes puissent être déformées et enroulées, et une bonne résistance est nécessaire pour subir des contraintes électromécaniques qui peuvent être élevées lors de court-circuit occasionnels. Les propriétés requises pour les bobinages des moteurs sont analogues à celles qui sont nécessaires pour les transformateurs, mais avec la contrainte supplémentaire de pouvoir résister aux vibrations mécaniques et aux forces centrifuges, aux températures de travail exigées.

## 2.4 Equipements électroniques

Bien que ce secteur soit relativement faible en termes de tonnage, le cuivre joue un rôle essentiel dans un certain nombre d'applications de haute technologie. Du cuivre ou des alliages de cuivre sont utilisés dans les cartes de circuits imprimés, les connecteurs électroniques et les lead-frames. Le cuivre a également été longtemps utilisé dans le domaine des télécommunications et il est maintenant indispensable en informatique, notamment pour la fabrication de puces électroniques et dans les applications de semi-conducteurs. Les dissipateurs thermiques en cuivre permettent une évacuation de la chaleur des microprocesseurs à haute fréquence.

## 2.5 Echangeurs thermiques

Grâce à sa conductivité thermique, le cuivre est un matériau idéal pour la fabrication de tous types d'échangeurs de chaleur. Il est facile à déformer et à assembler, et présente une excellente résistance à la corrosion. Il y a de nombreuses façons dont le cuivre peut être utilisé dans les applications de chauffage et de refroidissement. Le cuivre peut s'employer comme matériau massif pour rayonner la chaleur, sous forme de tube pour transporter des fluides frigorigènes, comme surface plane pour recueillir l'énergie solaire. Il peut être utilisé comme constituant tubulaire dans les pompes à chaleur, sous forme d'ailettes pour le transfert d'énergie des systèmes air/air, ou en tant que conducteur de chaleur d'un matériau à un autre. Des géométries simples ou complexes peuvent facilement être obtenues pour maximiser le rapport coût / efficacité du transfert d'énergie.

Les applications usuelles comprennent les radiateurs, les refroidisseurs d'air et d'huile, les climatiseurs dans les transports, les dissipateurs thermiques pour les équipements électriques, les calorifugeurs, les pompes à chaleur pour le chauffage de l'eau domestique ou industrielle ou encore les bobines des unités de réfrigération et de climatisation. Avec une conception intelligente, le cuivre peut rendre écologiques et économiques les systèmes basés sur l'échange thermique et constituer solution d'avenir pour les réfrigérants naturels.

## 2.6 Photovoltaïque

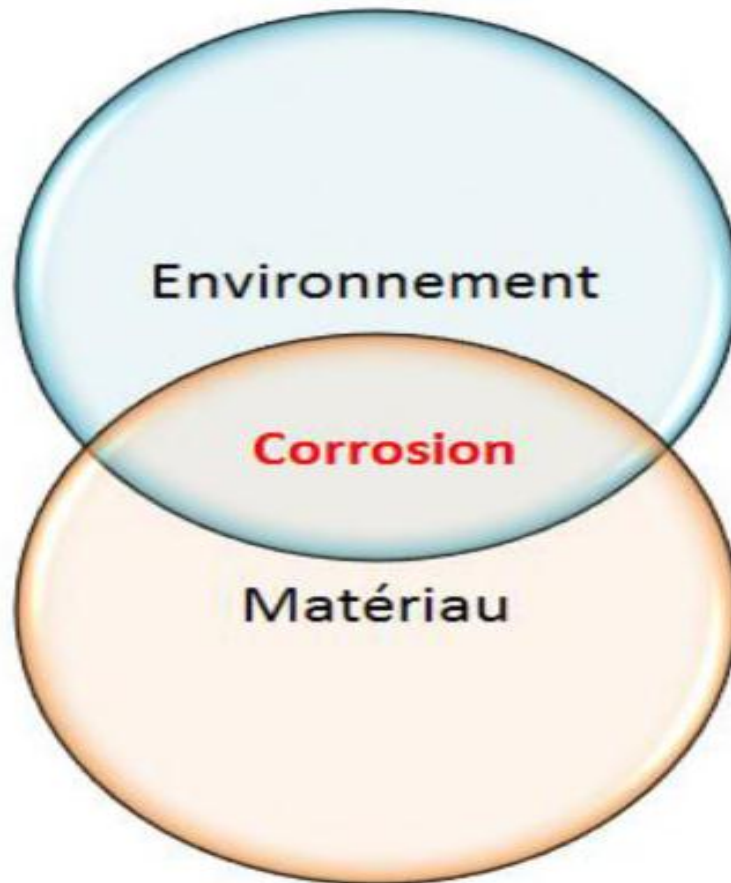
Le cuivre fait partie des matériaux utilisés dans les systèmes solaires photovoltaïques. On le retrouve dans les câblages, les systèmes de mise à la terre, les onduleurs, les transformateurs et dans les cellules photovoltaïques elles-mêmes.

## 3. La corrosion

La corrosion est l'interaction physicochimique entre un métal et son environnement, ce qui entraîne des changements dans les propriétés du métal et qui peut conduire à une insuffisance fonctionnelle significative du métal, de l'environnement ou du système technique dont ils font partie [8].

Techniquement, nous parlons seulement de corrosion lorsqu'il y a un changement dans les propriétés du métal ou du système qui peut conduire à un résultat indésirable. Cela peut aller tout simplement d'une déficience visuelle à la rupture complète d'un système, engendrant des pertes économiques importantes voire même un danger pour les personnes

La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [9], par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [10-11], etc. La figure 3 suivante présente la corrosion :



**Figure (1.3)** La corrosion se fait à l'interface entre le matériau et l'environnement[12].

### 3.1 Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux :

- Facteurs du milieu corrosif (concentration du réactif, teneur en oxygène, PH du milieu, température, pression).
- Facteurs métallurgiques (composition de l'alliage, procédés d'élaboration, impuretés, traitement thermique, traitement mécanique) : Ils concernent le métal (ou alliage) lui-même. C'est sur la composition des alliages, les gammes de transformation et les traitements thermiques que les métallurgistes et les spécialistes en corrosion essaient d'obtenir la meilleure résistance à la corrosion possible.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi (état de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur, procédés d'assemblage).

- Facteurs dépendant du temps (vieillessement, tensions mécanique, modification du revêtement protecteur).



**Figure (1.4)** Produits de corrosion du cuivre [13].

### 3.2 Différents types de corrosion

Il existe différents types de corrosion [14] :

- ✓ La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée sur les métaux exposés aux milieux acides.
- ✓ La corrosion galvanique appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif, subit une corrosion accélérée provoquée par l'autre métal.
- ✓ La corrosion cavernieuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.
- ✓ La corrosion par piqûres est produite par certains, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.
- ✓ La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

### 3.3 Protection des métaux contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu.

#### 3.3.1 Protection par revêtement

##### 3.3.1.1 Protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtement métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle d'anode et se détériore, alors que le substrat « cathode », reste protégé [15].

##### 3.3.1.2 Revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

###### 3.3.1.2.1 Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de :

- l'anodisation.
- la phosphatation.
- la sulfuration.
- la chromatisation.

###### 3.3.1.2.2 Les couches étrangères au substrat

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangères au substrat, il y a :

- ❖ ceux plus noble que le substrat.
- ❖ les émaux.
- ❖ les ciments.

- ❖ les ciments réfractaires.

### 3.3.1.3 Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [16].

- Revêtements en bitume.
- Revêtements polymériques.
- Peintures et vernis.

### 3.3.2 Protection par modification du milieu corrosif (les inhibiteurs)

## 4. Les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [17]. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et de concentrations utilisées pour qu'un inhibiteur soit efficace il doit satisfaire un certain nombre de critères :

- 1) Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- 2) Etre stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.
- 3) Etre efficaces à faible concentration.
- 4) Respecter les normes de non toxicité.
- 5) Etre peu onéreux.

### 4.1 Classes d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

- Leur composition chimique.
- Inhibiteurs organiques.
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- Leur mode d'action.
- Inhibiteurs d'adsorption.

- Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- La nature électrochimique du processus.
- Inhibiteurs anodiques.
- Inhibiteurs cathodiques.
- Inhibiteurs mixtes.

## 4.2 Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [18].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

### 4.2.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), sulfonate (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

### 4.2.2 Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et

parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [18-19].

### 4.3 Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $\text{H}^+$  en milieu acide) [20].

#### 4.3.1 Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

#### 4.3.2 Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

#### 4.3.3 Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [18].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient

peu le potentiel de corrosion [21].

# **Chapitre 02**

## **Partie**

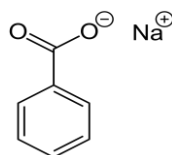
# **Expérimentale**

## 1. Introduction

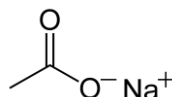
Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans cette étude. Description des matériaux des échantillons préparés et du montage effectué. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées.

## 2. Produits et solvant utilisés

- Chlorure de sodium NaCl ; solubilité dans l'eau à 20 °C : 358.5 g·l<sup>-1</sup>.
- Benzoate de sodium NaC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO) : solubilité dans l'eau à 20 °C : 630 g·l<sup>-1</sup>.



- ✓ Acétate de sodium (CH<sub>3</sub>COONa) : solubilité dans l'eau à 0 °C : 362 g·l<sup>-1</sup>.



- ✓ Acétone.

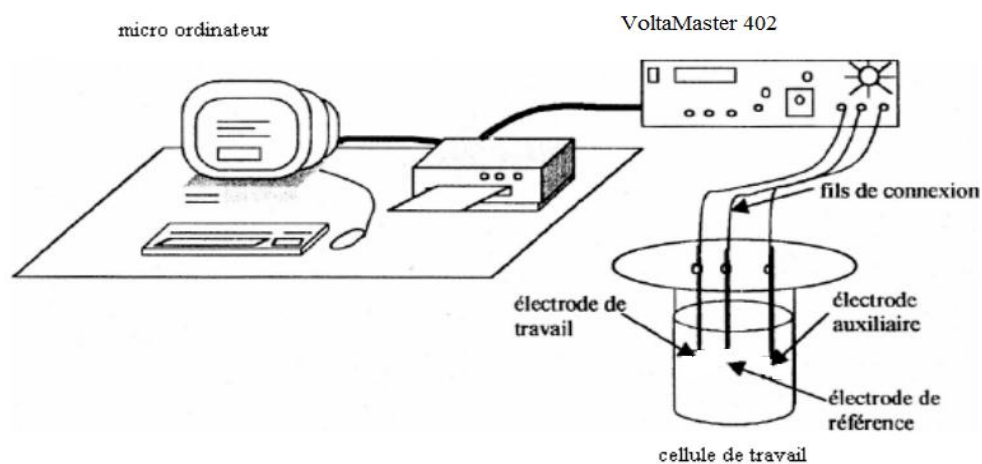
## 3. Conditions expérimentales

### 3.1. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule thermo statée en verre PYREX d'une capacité de 75 ml (**Figure 2.1**) est munie d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes et qui sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402 piloté par un microordinateur (logiciel volta master) qui enregistre les données.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule thermo statée à double paroi (Tacussel type CEC/TH), avec une contre électrode en graphite et une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence, positionnée à l'extérieur de la cellule.

L'électrode de travail constituée de type cuivre, ayant la forme d'un disque. Les trois électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 402 piloté par un microordinateur (logiciel volta master) qui enregistre les données :



**Figure (2.1)** Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique [3].

### 3.2. Electrodes

#### ✓ **Electrode de référence (ER) :**

L'électrode de référence idéale possède un potentiel constant et stable au cours du temps, connu avec exactitude et absolument indépendant de la composition de la solution électrolytique. L'électrode de référence que nous avons utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V/ENH}$ . C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

#### ✓ **Electrode auxiliaire (contre électrode) :**

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet son passage, elle est souvent fabriquée à partir de matériaux électrochimiquement inertes tels que le platine ou le carbone. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode est d'une grande importance, celui-ci doit être supérieur ou au moins égal à 1. L'électrode utilisée dans notre travail est une électrode de graphite.

#### ✓ **Electrode de travail :**

Nous avons utilisé un substrat en cuivre coupé sous forme cylindrique et qui a été ensuite soudé à un fil conducteur puis inséré dans un cylindre en téflon. La partie de l'électrode qui sera en contact de l'électrolyte a une forme d'un disque avec une surface de  $0.78\text{cm}^2$ .

A fin d'obtenir des résultats fiables et reproductible, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en :

- Un polissage mécanique au papier abrasif de différentes granulométries P800 et P2000, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- Un polissage avec une pate d'aluminium après un rinçage à l'eau distillée
- Dégraissage avec l'acétone pendant quelques minutes.

#### 4. Techniques électrochimiques de caractérisation électrochimique

##### 4.1. Potentiel en circuit ouvert

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

L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [22]. Le métal est dans des conditions de corrosion spontanée. Ce potentiel est appelé également potentiel d'abandon ou potentiel libre. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte  $E_{\text{corr}}$ . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau.

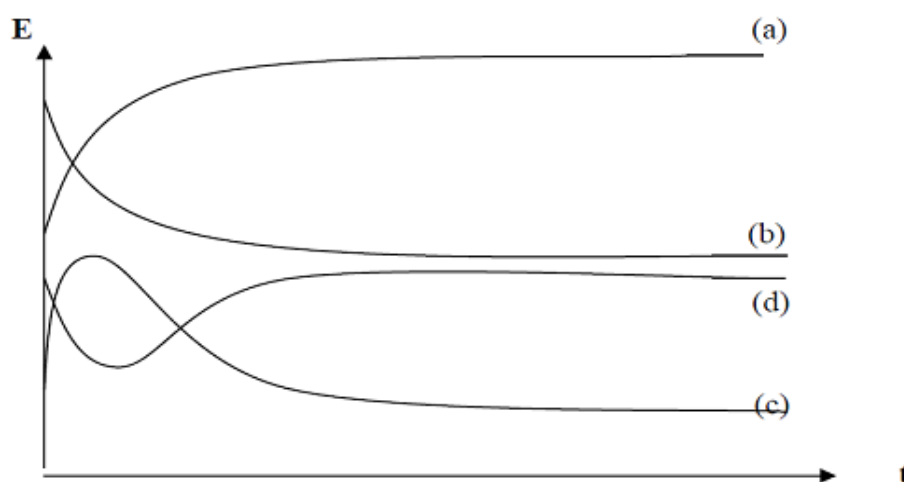


Figure (2.2) Courbes théorique  $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$  [23].

Avec :

(a) : Métal actif qui se corrode très rapidement dès l’immersion et se passive par la suite.

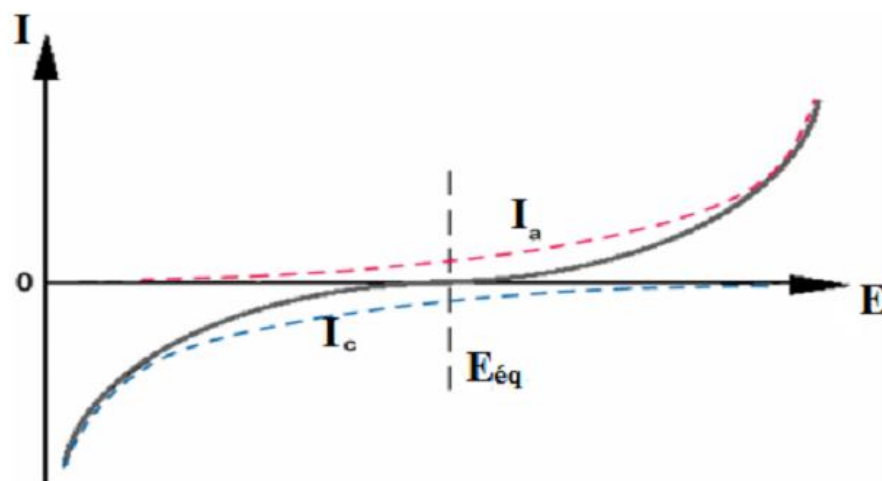
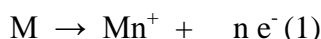
(b) : Métal initialement passif parce qu’il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.

(c) : Métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.

(d) : Le métal se corrode initialement puis se passive.

**4.2. Courbes de polarisation :  $i = f(E)$**

Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d’un métal ou d’un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d’un métal plongé dans un milieu corrosif et en l’absence d’une forte concentration d’ions dans le milieu, la réaction d’oxydation du métal s’écrit comme suit :



**Figure (2.3)** Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

En revanche, la réaction de réduction (réaction cathodique) correspond à la réduction d’espèces à forte concentration telle que les protons, le solvant ou l’oxygène dissous en milieu aéré.

**4.2.1. Détermination de la vitesse de corrosion**

L’équation phénoménologique de transfert de charge est donnée par la formule de Butler-Volmer [24] :

$$j = j_0 [\exp (\alpha n F \eta / R T) - \exp (-\beta n F \eta / R T)] \dots\dots\dots (2)$$

Cette équation est caractérisée par deux paramètres cinétiques :

La densité de courant d'échange  $j_0$  proportionnelle à la constante de vitesse standard, et le coefficient de transfert  $\alpha$ , qui représente la fraction d'énergie électrique activant la réaction anodique, la fraction ( $\beta = 1 - \alpha$ ) activant la réaction cathodique.

$n$ : est le nombre d'électrons échangés et  $F$  : la constante de Faraday = 96500C.

#### 4.2.2. Cas des fortes surtensions (Lois de Tafel)

Si la surtension  $\eta$  est très différente de zéro, un des termes de la formule de Butler-Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

Ainsi, pour une surtension anodique (positive) assez grande, l'on a  $j_a \gg |j_c|$ , si bien que le courant total se réduit au seul courant anodique :

$$j = j_{ox} = j_0 \exp(\alpha n F \eta / RT) \dots\dots\dots (3) \text{ Soit: } \eta = (RT / \alpha n F) \text{ Ln } j / j_0$$

Et pour une surtension cathodique élevée, l'on a  $|j_c| \gg j_a$ , c'est -à- dire.

$$j = j_{red} = - j_0 \exp(-\beta n F \eta / RT) \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Soit: } \eta = (- RT / \beta n F) \text{ Ln}|i|/i_0$$

Dans les deux cas, on obtient une relation linéaire entre la surtension et le logarithme du courant (loi de Tafel) :

$$\eta = a \pm b \text{Ln } |j| \dots\dots\dots (5)$$

En coordonnées semi-logarithmique ( $\eta = \text{Log } |j|$ ), ces deux courants sont représentés par les deux droites de Tafel. Le tracé des droites de Tafel  $\text{Log } |j| = f(E)$  permet de déterminer le potentiel de corrosion ainsi que les paramètres cinétiques ( $j_{corr}$ ,  $\alpha$ ) du transfert de charge.

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) ou' elles se coupent nous donnent le courant de corrosion ( $i_{corr}$ )

#### 4.2.3. Cas des faibles surtensions (Résistance de polarisation)

Approximation à l'origine, si  $\eta$  est faible, on peut développer en série les exponentielles en se limitant au premier ordre. Ce développement limite de l'exponentielle  $e^x$  est égale à  $(1 + x)$  pour les faibles valeurs de  $x$ . ainsi, aux faibles surtensions  $\eta$ , l'équation de Butler-Volmer s'écrit :

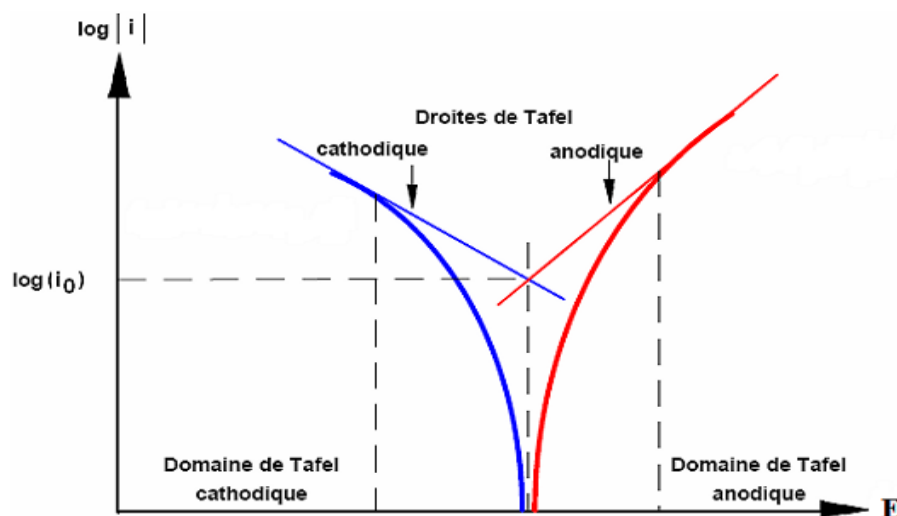
$$j = j_0 [1 + \alpha n F \eta / RT] - (1 - \beta n F \eta / RT) \dots\dots\dots (6)$$

$$j = j_0 [n F \eta / RT] \dots\dots\dots (7)$$

On obtient ainsi une relation linéaire (indépendante de  $\alpha$ ) analogue à la loi d'ohm. On peut ainsi déterminer une résistance de transfert  $RT$  (pour une surface unité) telle que :

$$\eta = RT \cdot j \text{ soit } RT = (RT / n F) j_0 \dots\dots\dots (8)$$

Le tracé des courbes de polarisation en échelle logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. (**Figure 2.4**)

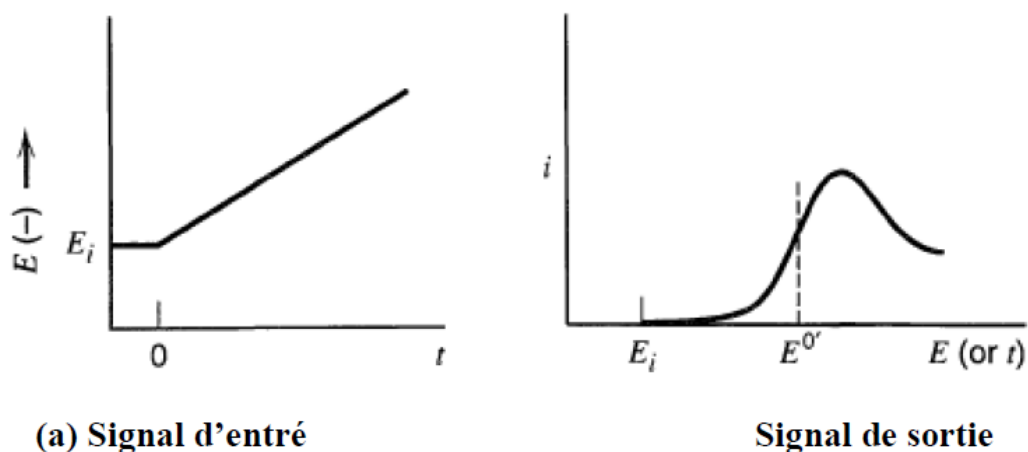


**Figure (2.4)** Courbes de polarisation et de Tafel d'un système redox à l'équilibre [25].

## 5. La Voltampérométrie

En volta métrie, le potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant  $i$  est mesuré en fonction du potentiel  $E$ . Les courbes  $I = f(E)$  obtenues sont appelées volta mogrammes. La variation de potentiel  $E$  peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes. Le courant  $I$  dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique,  $I_f$ , et le courant capacitif,  $I_c$ .

La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel  $E$  à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant  $I$  (**figure 2.5**). Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation  $I = f(E)$  qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée [26].



**Figure (2.5)** Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire [26].

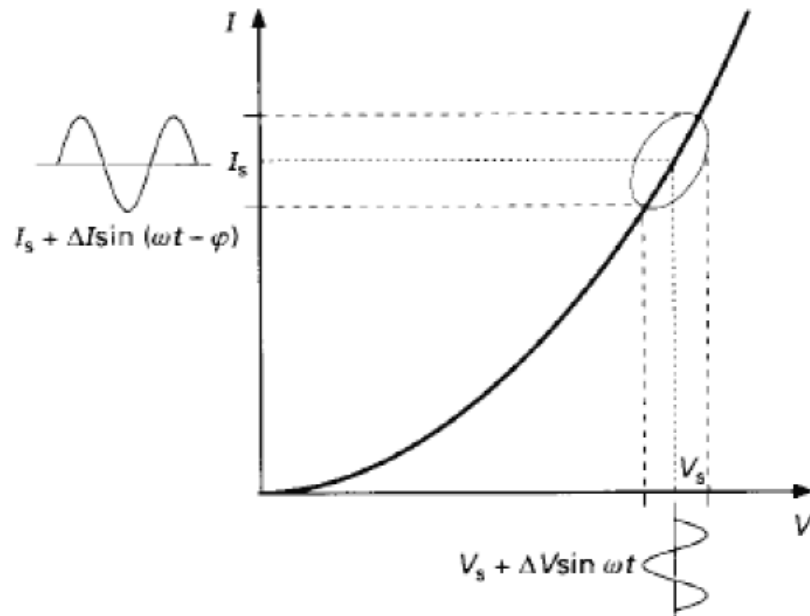
## 6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence ( $f$ ).

Ici,  $\Delta E$  désigne l'amplitude, et  $\omega = 2\pi f$  la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal  $\Delta I$ , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle par rapport au potentiel.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un la (**Figure 2.6**) :



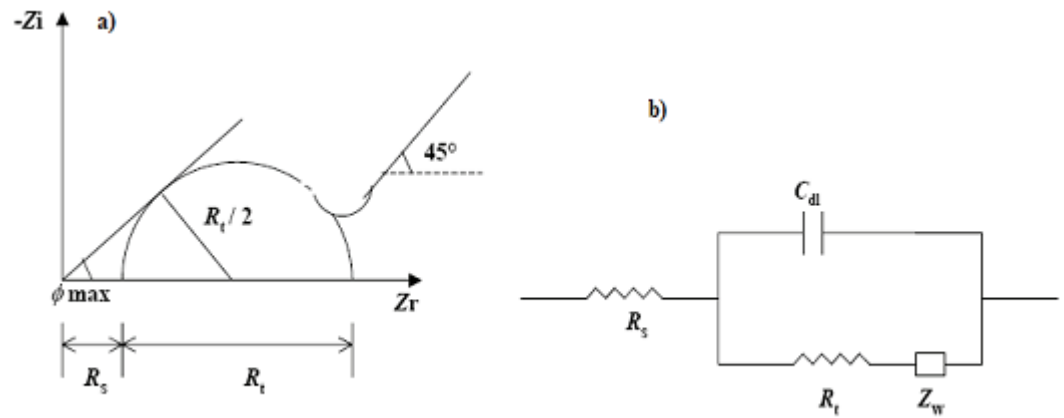
**Figure (2.6)** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire [27].

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (2.2)$$

$Z(\omega)$  Peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module et sa phase  $j$  (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La (Figure 2.7.a) représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique [27, 28]. La (Figure 2.7.b) représente le circuit équivalent de ce système.



**Figure (2.7)** Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec  $C_d$  : Capacité,  $R_t$  : Résistance de transfert de charge,  $R_s$  : Résistance série et  $Z_w$  : Impédance de Warburg [28].

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques.

La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle  $45^\circ$  dite de Warburg à basse fréquence.

# **Chapitre 03**

## **Résultats Et Discussion**

## 1. Introduction

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. Ces méthodes peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Seules les méthodes stationnaires utilisées dans ce la présent travail tel que l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, la polarisation linéaires et la spectroscopie d'impédance.

## 2. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu chloruré par le benzoate de sodium et l'acétate de sodium

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) sur la corrosion du cuivre immergé dans une solution chlorurée de électrochimiques ainsi que la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques, nous ont permis d'interpréter les résultats recueillis lors de notre étude.

Il est bien connu que la présence d'un inhibiteur en milieu corrosif peut ralentir la vitesse de corrosion du matériau en agissant sur l'interface métal/solution.

Afin d'examiner l'effet de l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B), sur la corrosion du cuivre dans NaCl à (3,5%), nous l'avons testé à différentes concentrations.

### 2.1. L'effet de la concentration

#### 2.1.1. Suivi des potentiels d'abandon avec différentes concentrations

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de l'acétate de sodium (A) et benzoate de sodium (B) sur la corrosion du cuivre immergé dans une solution chlorurée de NaCl à (3,5%).

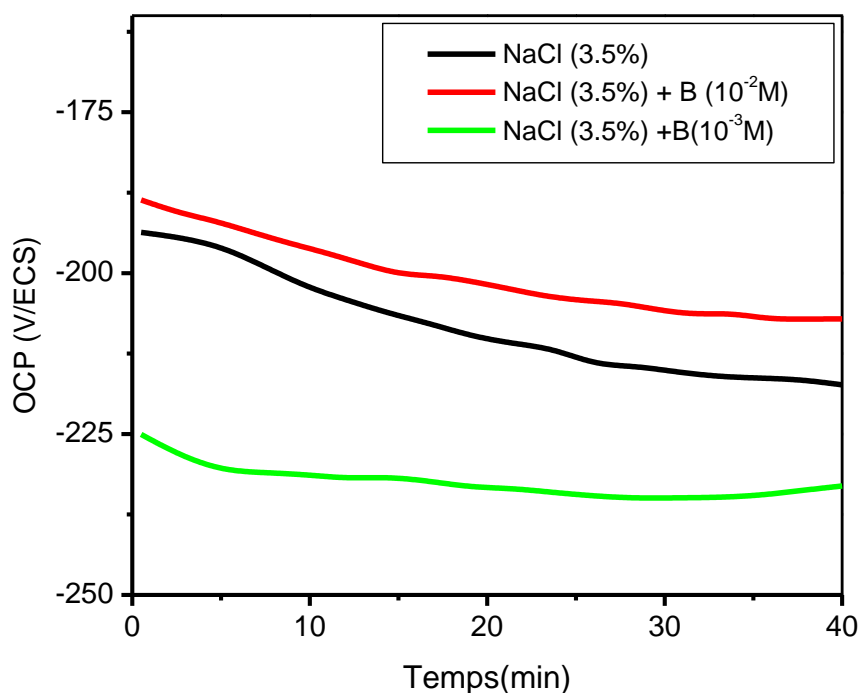
Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une durée de 40 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel.

Le calcul des paramètres électrocinétiques par le biais des méthodes électrochimiques ainsi que la détermination de quelques grandeurs thermodynamiques, nous ont permis d'interpréter les résultats recueillis lors de notre étude de l'évolution du

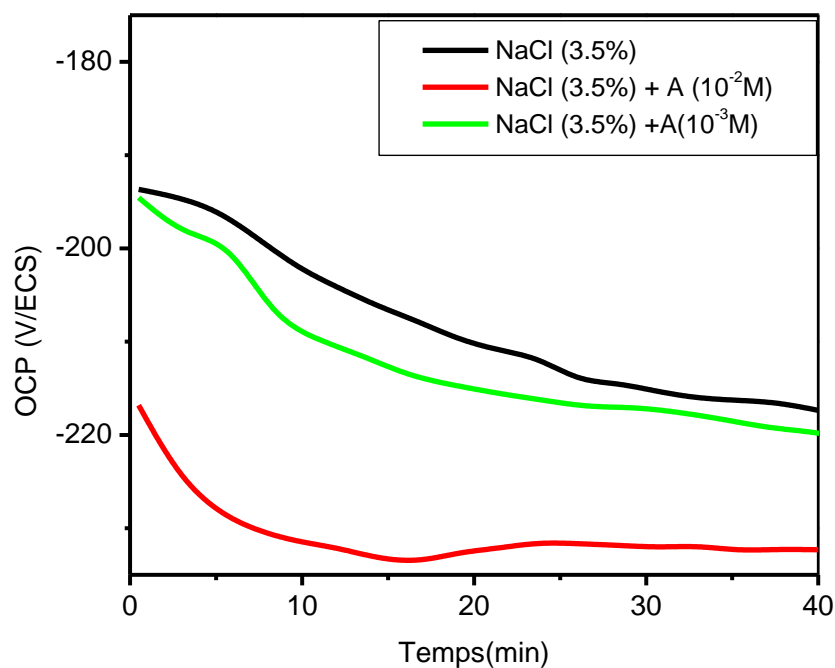
potentiel en fonction du temps indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les vitesses des réactions inverses et directes (oxydation et réduction) sont égales.

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé dans le milieu chloruré sans additifs, nous notons une diminution du potentiel avec le temps d'immersion pour atteindre après 40 minutes d'immersion, une valeur quasi-stationnaire de l'ordre de -217 mV/ECS, au-delà de cette durée, nous pouvons dire que l'électrode se trouve au potentiel d'abandon.

Nous notons un anoblissement du potentiel pour le cuivre en présence benzoate de sodium (B) pour la concentration  $10^{-2}$ M puisque le potentiel à l'abandon est plus électropositif par rapport à la valeur obtenue dans le cas de la solution saline sans additifs, alors que dans le cas de la concentration  $10^{-3}$ M, nous assistons à un déplacement du potentiel vers les valeurs négatives. Contrairement au benzoate de sodium (B), l'acétate de sodium (A) a un comportement peu satisfaisant : le potentiel d'abandon n'est pas facilement stable et il se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps pour les deux concentrations ( $10^{-3}$ M et  $10^{-2}$ M) (**Figure 3.1**), (**Figure 3.2**). De plus, la valeur du potentiel libre est moins importante que dans le cas de benzoate de sodium.



**Figure (3.1)** Effet de la concentration du benzoate de sodium sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).



**Figure (3.2)** Effet de la concentration de l'acétate de sodium sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).

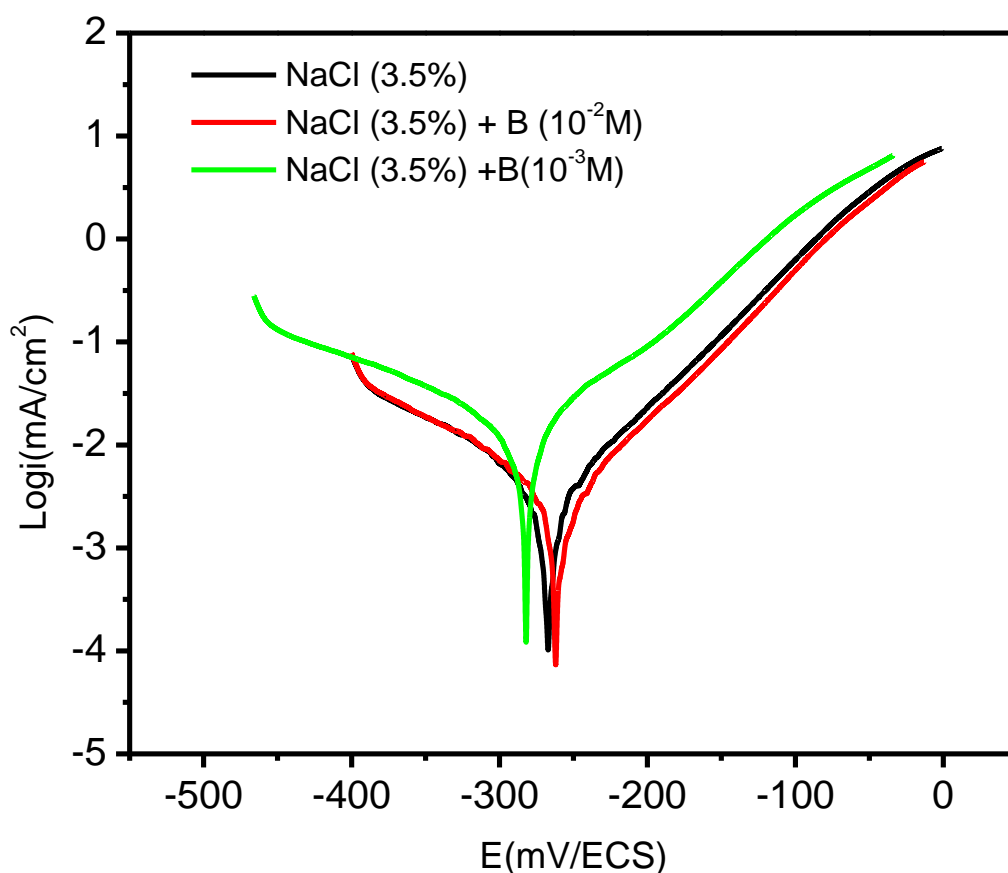
	Concentration	OCP (mV/ECS)
NaCl	3.5%	-217.3
Benzoate de sodium (B)	$10^{-2}$ M	-207.12
	$10^{-3}$ M	-233.07
Acétate de Sodium (A)	$10^{-2}$ M	-232.3
	$10^{-3}$ M	221.500

**Tableau (3.1)** Valeurs du potentiel à l'abandon dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.

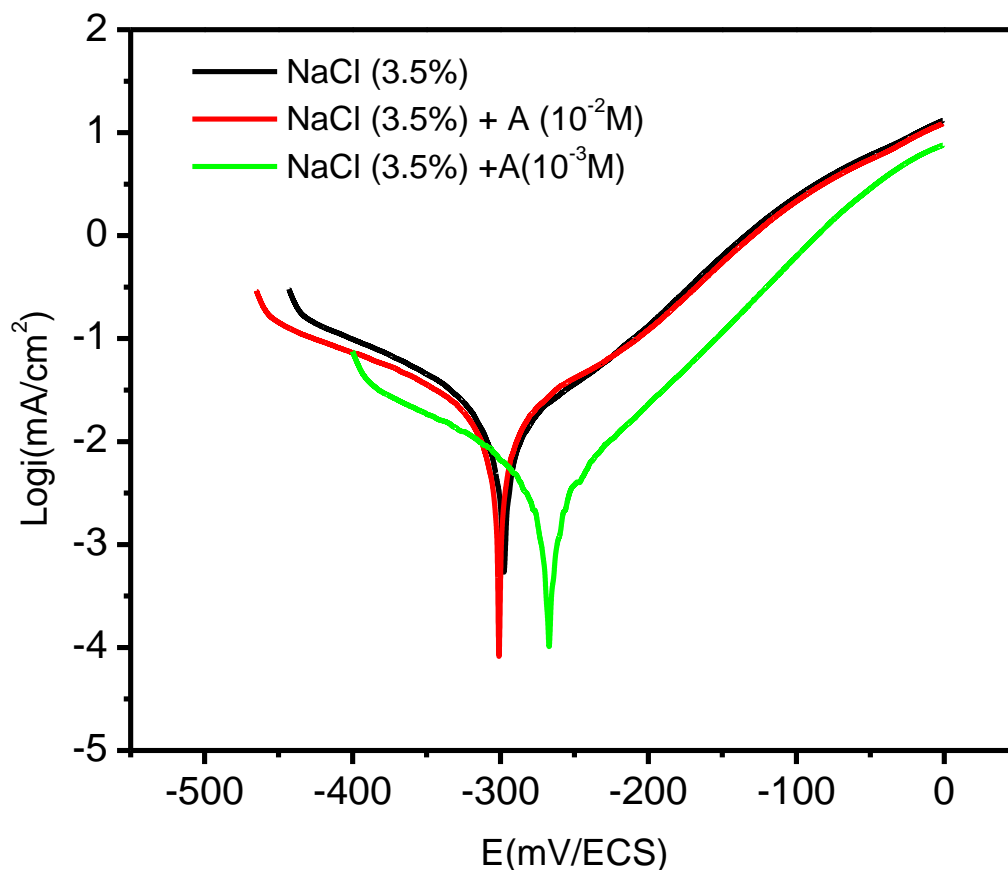
### 2.1.2. Les courbes de polarisation

Pour estimer l'effet de benzoate et l'acétate de sodium sur les réactions partielles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menées dans le domaine de potentiel de  $-200$  mV à  $+200$  mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de  $10$  mV/min.

Les courbes de polarisation  $\log |i|=f(E)$  ont été tracées pour le NaCl à (3,5 %) sans et avec addition de différentes concentrations de l'acétate et de benzoate de sodium, pour déterminer le taux de protection optimal, après stabilité du potentiel d'abandon durant 40min d'immersion (**Figure 3.3**). Les paramètres électrochimiques sont indiqués dans le tableau (3.2).



**Figure (3.3)** L'effet de l'ajout du benzoate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).



**Figure (3.4)** L'effet de l'ajout de l'acétate de sodium à différentes concentrations sur les courbes de polarisations d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).

	Concentration	$E_{(corr)}$ (mV)	$i_{(corr)}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Vitesse de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )	$R_p$ KOhm/ $\text{cm}^2$	$\tau$
Nacl	3,5 %	-265,5	3,6	41,42	6,14	/
Benzoate de Sodium (B)	$10^{-2}$ M	-261,1	2,7	32,34	6,29	25%
	$10^{-3}$ M	-281,9	17,3	200,3	1,37	/
Acétate de Sodium (A)	$10^{-2}$ M	-301,2	21,7	251,1	1,22	/
	$10^{-3}$ M	-297,2	22,5	260,9	1,15	/

**Tableau (3.2)** Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs.

On peut remarquer que l'ajout de  $10^{-2}$ M de benzoate de sodium déplace légèrement le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et conduit à une diminution des densités de courant de corrosion. On peut également observé que l'allure des courbes n'a pas changé.

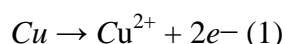
La courbe de polarisation relative à l'électrode de cuivre dans le milieu NaCl avec l'acétate de sodium montre que le courant de corrosion a augmenté considérablement, une corrosion accentuée par rapport à NaCl pur.

Les courbes de polarisation (**Figure 3.3**) et (**Figure 3.4**) montrent la même tendance que la variation de potentiel d'abandon et nous pouvons remarquer l'effet négatif de l'acétate de sodium d'après l'augmentation considérable du courant de corrosion.

### 2.1.3. Diagrammes d'impédance électrochimiques

Afin d'étudier Le comportement électrochimique du cuivre dans NaCl à (3.5%) en absence et en présence de benzoate et l'acétate de sodium à différentes concentrations, les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées sur la gamme de fréquence entre 50 kHz à 10 MHz, L'amplitude du signal sinusoïdal de tension imposée était 10 mV. Un montage à trois électrodes décrit auparavant a été utilisé en se servant de l'analyseur de réponse en fréquence (voltmaster4).

Les diagrammes d'impédance (en représentation de Nyquist) de cuivre, tracés dans la solution de NaCl (3.5%), est reporté sur (**Figure 3.5**) (**Figure 3.6**), On observe une seule boucle corrélée aux réactions électrochimiques directes à la surface du métal.



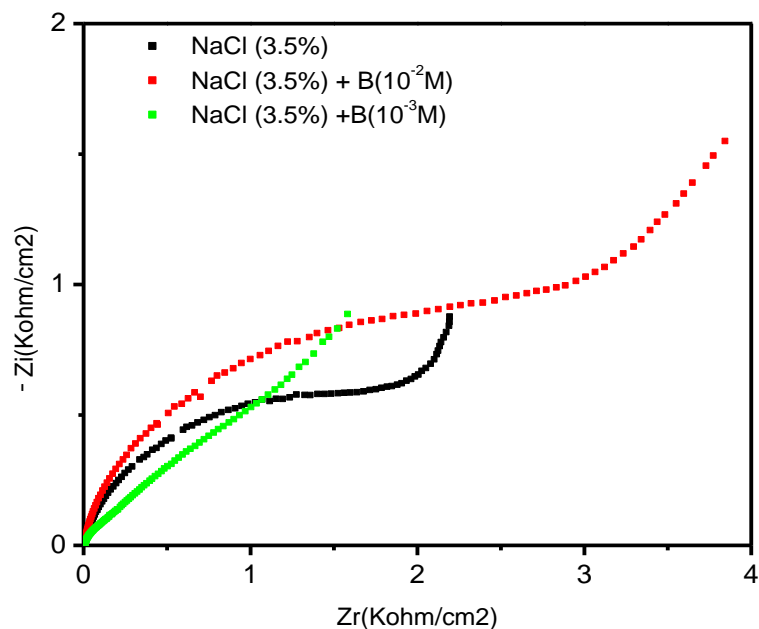
Une seule boucle est également observée dans la solution de NaCl en présence de  $10^{-2}$ M de benzoate de sodium traduit le même processus chimique, à savoir la dissolution active du métal selon l'équation (1).

Le demi-cercle observé pour les hautes fréquences traduit la capacité ( $C_{dc}$ ) de la double couche électrique en parallèle avec une résistance de transfert de charge  $R_t$ .

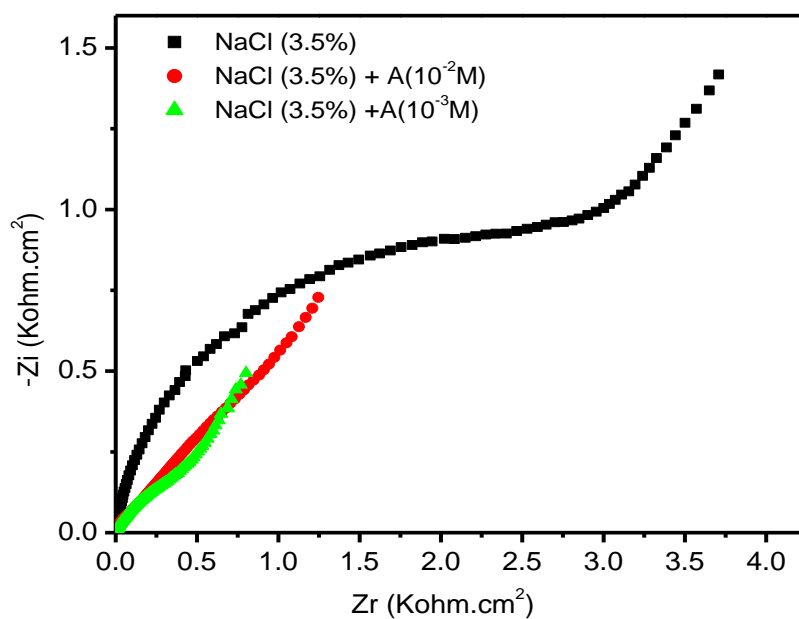
Notons que les diamètres de la boucle capacitive représentent la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ).

L'électrode de cuivre présente clairement une impédance plus grande dans la solution NaCl en présence de  $10^{-2}$ M de benzoate de sodium. Ce que ce traduit par une résistance de transfert de charge plus élevée. L'augmentation de la résistance  $R_t$  montre des surfaces de moins en moins actives et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile.

A l'inverse du benzoate de sodium, l'ajout de l'acétate de sodium à la solution NaCl (3.5%) conduit à une diminution de la boucle capacitive et l'apparition d'une branche de Warburg pour les faibles fréquences indiquant la contribution d'un processus.



**Figure (3.5)** Diagrammes de Nyquist pour une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%) avec et sans benzoate de sodium.



**Figure (3.6)** Diagrammes de Nyquist pour une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%) avec et sans acétate de sodium.

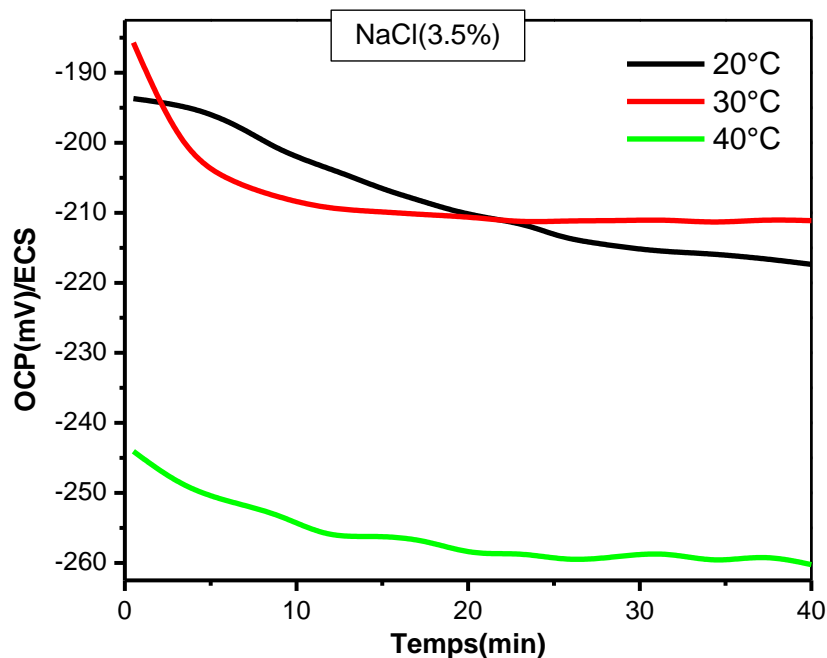
## 2.2. Étude de l'influence de la température

La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion.

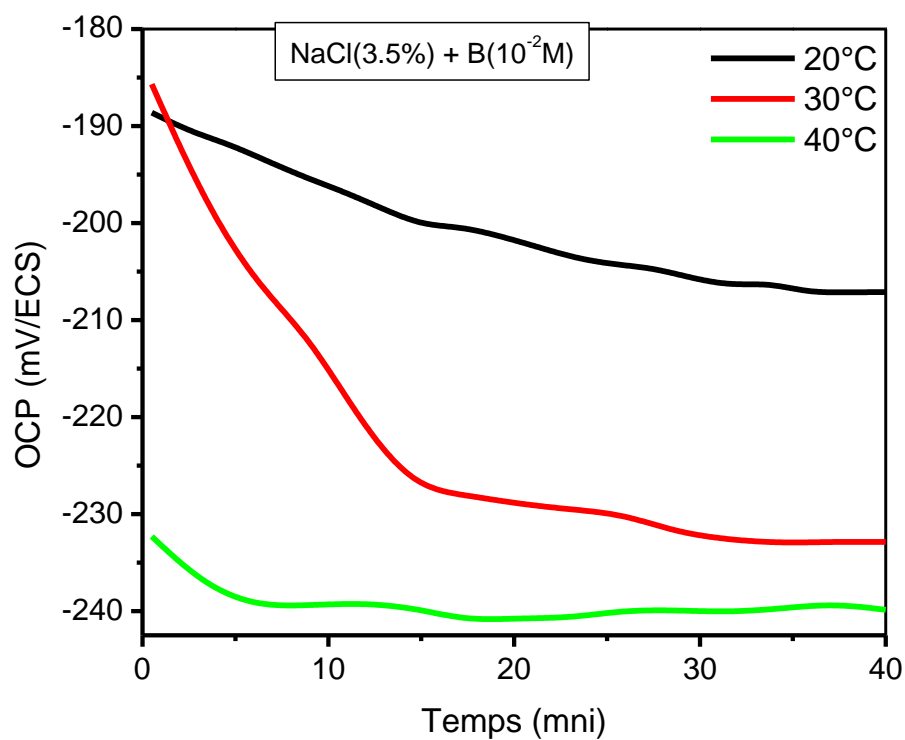
Compte tenu de l'importance du facteur température, une étude électrochimique sur le comportement de l'électrode de cuivre dans une solution de NaCl (3.5 %) sans et avec addition de benzoate et acétate de sodium de concentration  $10^{-2}$ M.

### 2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à différentes températures

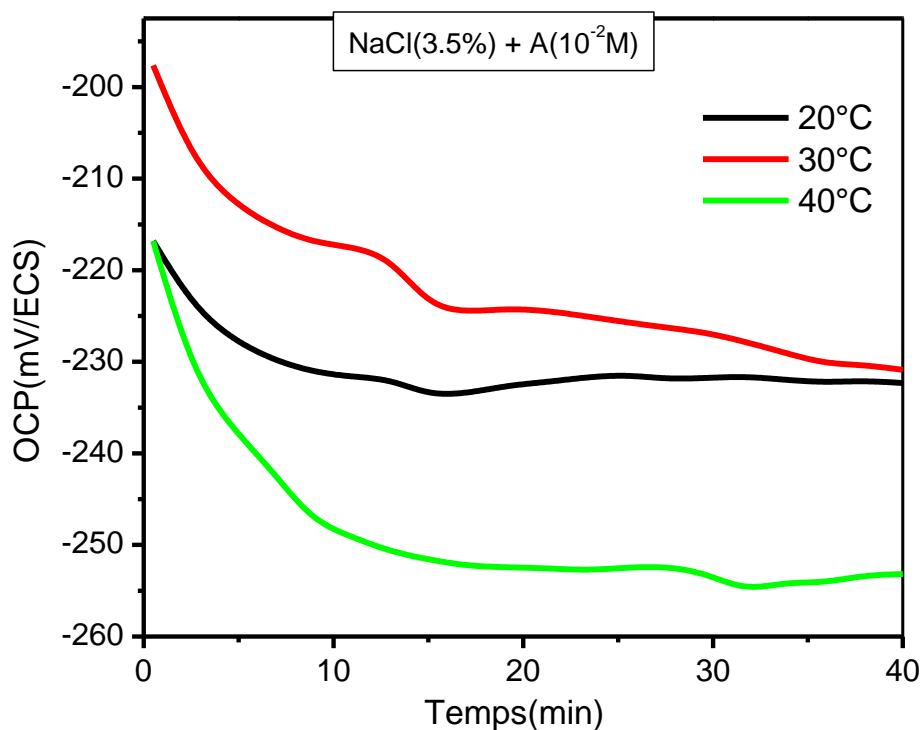
La (Figure 3.7) et (Figure 3.8) regroupe les évolutions des potentiels libres en fonction de la période d'immersion et en fonction de la température dans la solution électrolytique NaCl (3.5%) avec et sans additifs.



**Figure (3.7)** Effet de la température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre dans NaCl (3.5%).



**Figure (3.8)** Effet de la température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre aux milieux NaCl avec le benzoate de sodium.



**Figure (3.9)** Effet de la température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de cuivre aux milieux NaCl avec acétate de sodium.

D'après les courbes de la (**Figure 3.9**), on peut noter que les potentiels naturels sont stables pour toutes les températures et dans tous les milieux.

On observe un comportement similaire du cuivre dans la solution de NaCl sans et avec l'acétate de sodium lorsque la température augmente de 20°C à 30°C les potentiels libres augmentent légèrement (5mV pour NaCl et 2mV pour L'acétate) donc se déplacent vers des valeurs de plus en plus nobles ensuite le potentiel diminue et tends vers des valeurs de moins en moins nobles pour la température 40°C. Cette diminution peut être liée à l'attaque de la surface métallique, phénomène qui est de plus en plus important à températures élevées. Par contre dans la solution de NaCl contenant le benzoate de sodium, le potentiel diminue avec l'augmentation de la température et tends vers des valeurs moins nobles.

Les valeurs du potentiel libre de l'électrode de cuivre dans les différents milieux électrolytique en fonction de la température sont regroupées dans le tableau (**3.3**).

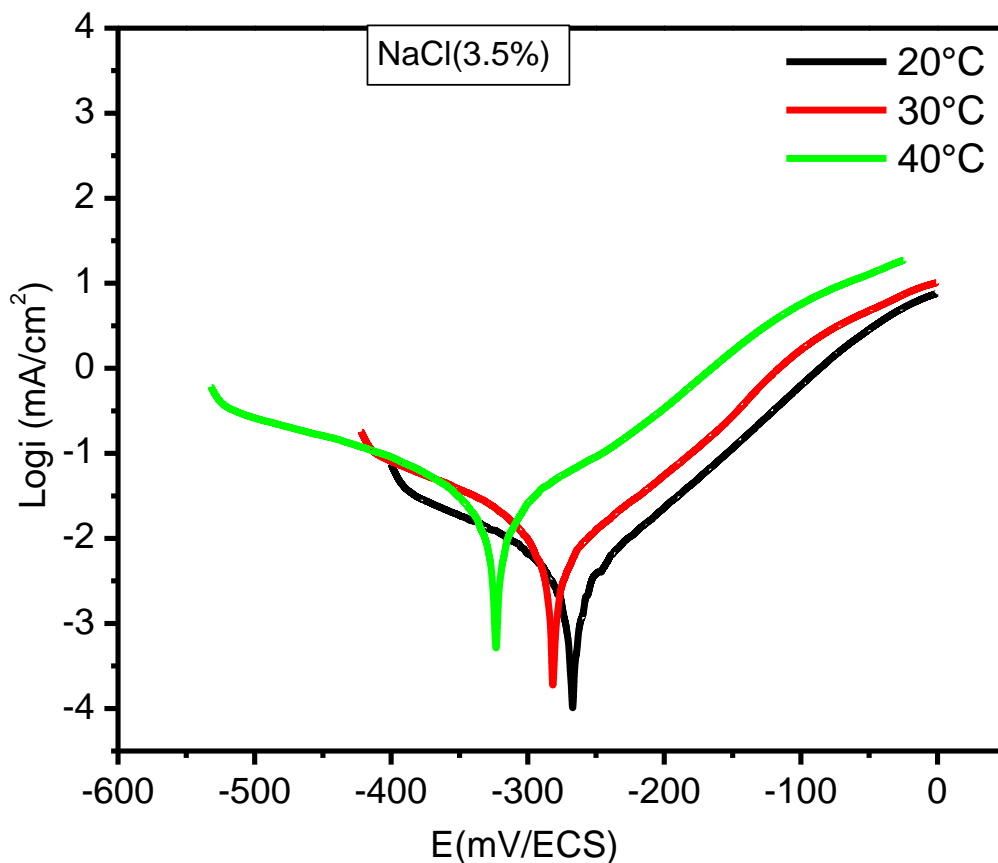
		OCP (mV/ECS)		
		NaCl	Benzoate	Acétate
Température	20	-217.37	-207.12	-232.31
	30	-211.12	-226.37	-230.70
	40	-266.25	-239.87	-253.18

**Tableau (3.3)** Effet du Température sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre.

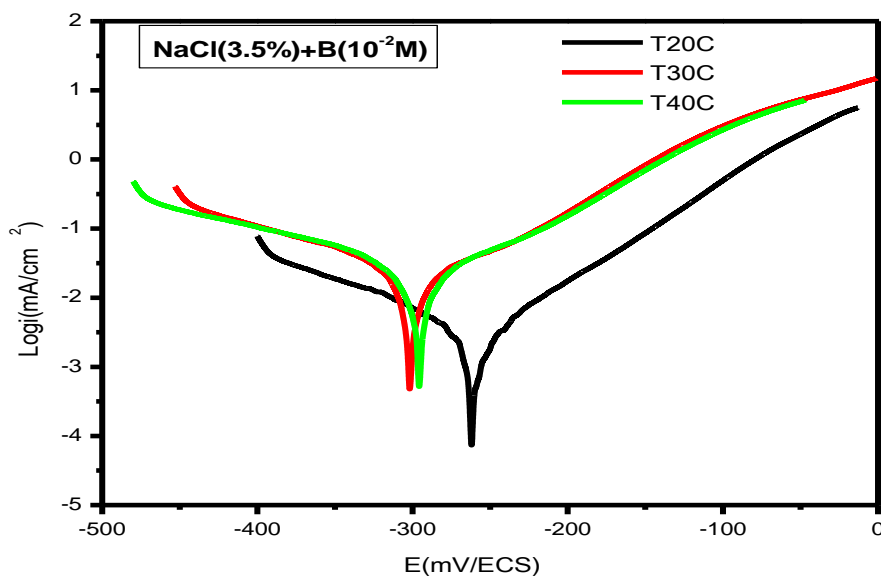
D'après le tableau (**3.3**) la température a un effet beaucoup significatif sur le potentiel libre dans la solution corrosive NaCl (3.5%) que dans la solution avec additif.

### 2.2.2. Courbes de polarisation à différentes températures

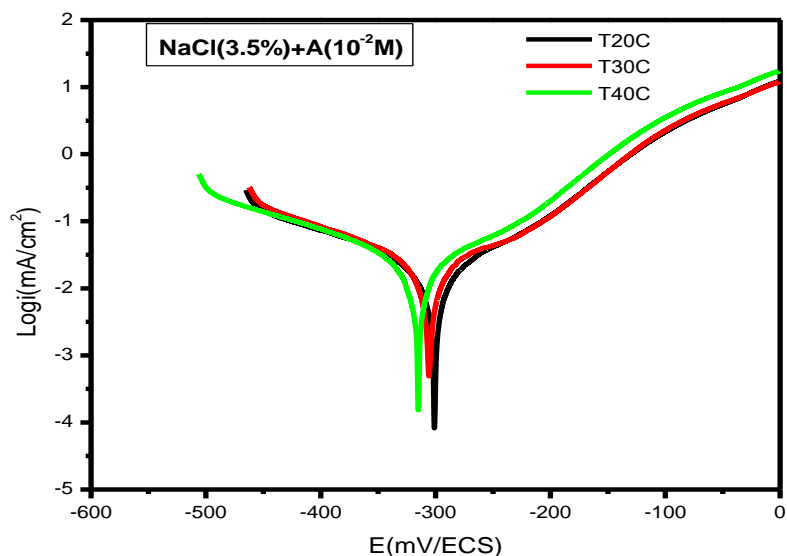
Les Figures (**3.10**) et (**3.11**) regroupent les tracés pour l'électrode de cuivre dans NaCl (3.5%) sans et avec additifs à différentes températures.



**Figure (3.10)** Courbes de polarisation d'une électrode de cuivre aux différentes températures, milieux de NaCl.



**Figure (3.11)** Courbes de polarisation d'une électrode de cuivre à différentes valeurs de température (20, 30, 40),  $V_B = 10$  mV/s aux milieux de Benzoate de sodium.



**Figure (3.12)** Courbes de polarisation d'une électrode de cuivre à différentes valeurs de température (20, 30, 40),  $V_B=10\text{mv/s}$  aux milieux d'Acétate de sodium.

En augmentant la température de  $20^\circ\text{C}$  à  $30^\circ\text{C}$  et puis  $40^\circ\text{C}$ , on remarque l'abaissement de la résistance de polarisation et l'augmentation de la vitesse de corrosion ainsi que les densités des courant de corrosion quelques soit les milieux électrolytique, confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

Le potentiel de corrosion se déplace globalement vers les valeurs négatives en l'absence et en présence d'additifs.

L'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant de corrosion et une diminution de la résistance de polarisation aussi bien en l'absence qu'en présence d'additifs. En effet, l'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule NaCl (3.5%) présente une croissance importante, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Toutefois, l'augmentation avec la température, du courant de corrosion en présence du benzoate et de l'acétate, est plus faible que dans le cas du témoin. Pour la solution de NaCl en présence de l'acétate. L'augmentation de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  avec la température est largement plus faible que dans le cas du témoin.

Ce résultat confirme que l'acétate est un bon inhibiteur dans l'intervalle de température supérieure à 30°C alors que le benzoate est efficace pour la température ambiante.

L'action de la température fait une variation remarquable sur les valeurs de la pente cathodique Bc et anodique Ba. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction cathodique et anodique sont pratiquement affectés par l'augmentation de la température.

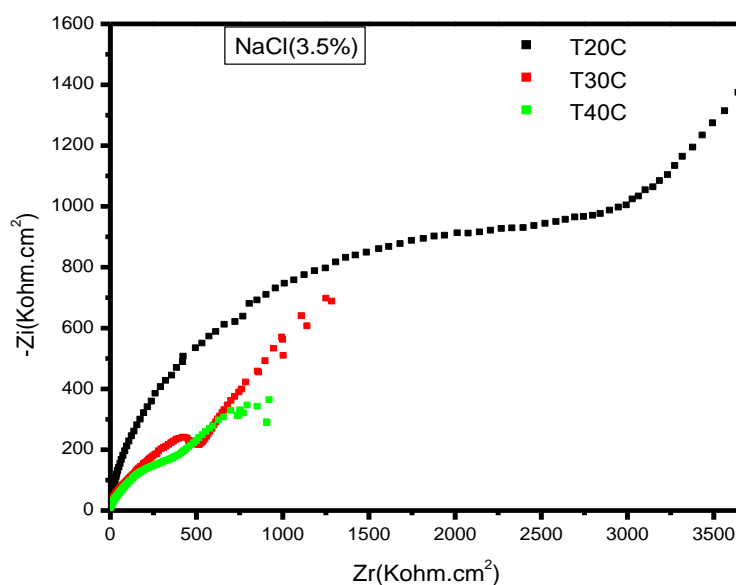
Température	Milieu électrolytique	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ba (mV)	Bc (m)	$\tau$
20	NaCl	-265,5	3,6	73,2	-107,9	
	Benzoate	-261,1	2,7	76,4	-93,5	25%
	Acétate	-300,9	21,9	100,9	-189,9	/
30	NaCl	-281,0	12,7	85,8	-148,4	/
	Benzoate	-301,5	27	96,6	-155,0	/
	Acétate	-305,5	20,7	100,8	-159,9	/
40	NaCl	-330,3	47,6	112,1	-213,3	/
	Benzoate	-295,8	35,8	104,4	-218,8	24%
	Acétate	-315,1	29,4	103,4	-199,9	38%

**Tableau (3.4)** Paramètres cinétiques déduits des droites de Tafel dans une solution de NaCl (3.5%) en présence ou en absence d'additifs avec différentes températures (20°C, 30°C, 40°C).

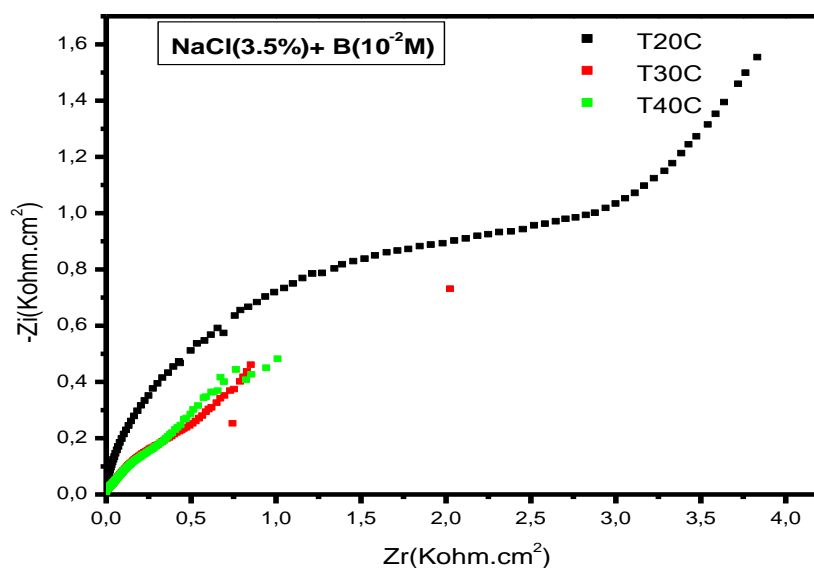
### 2.2.3. Variation des spectres d'impédances en fonction de la température

Les spectres d'impédance électrochimiques obtenus à 20°C en milieu: NaCl sans et avec additifs (benzoate de sodium et acétate de sodium de concentration) et après un temps d'immersion de 40 min montrent une diminution progressive de l'impédance, donc une diminution de la résistance totale de l'électrode de cuivre avec l'augmentation de la température. La variation est beaucoup plus marquée pour le NaCl avec et sans benzoate de sodium et moins significative pour le NaCl avec l'acétate de sodium. Ces variations de

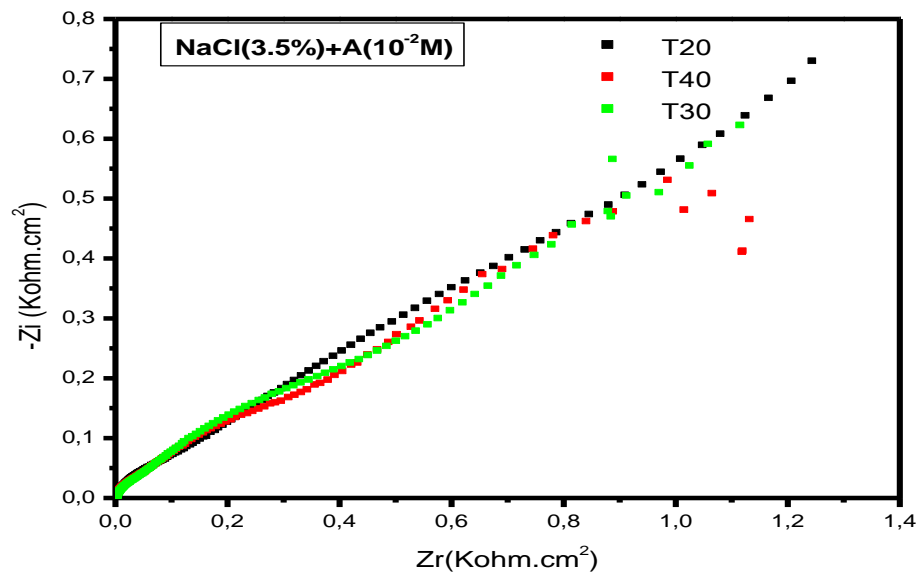
résistance sont dues à l'évolution progressive des produits de corrosion à la surface de l'électrode.



**Figure (3.13)** Courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion dans un milieu de NaCl avec différent température (20°C, 30°C, 40°C).



**Figure (3.14)** Courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion dans un milieu de Benzoate de sodium avec différent température (20°C, 30°C, 40°C).



**Figure (3.15)** Courbe de Variation des spectres d'impédances en fonction du temps d'immersion dans un milieu d'acétate de sodium avec différent température (20°C, 30°C, 40°C).

**Conclusion**

**Générale**

## Conclusion

Cette étude sur le comportement à la corrosion de l'alliage de cuivre dans différents milieux nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Afin d'examiner l'effet de l'acétate de sodium(A) et benzoate de sodium(B), sur la corrosion du cuivre dans NaCl à 3,5%, nous l'avons testé à différentes concentrations.  $10^{-2}$ M et  $10^{-3}$ M à température constante ( $20^{\circ}\text{C}$ ).
- Les résultats obtenus montrent clairement que, le processus d'inhibition de la corrosion de l'électrode de cuivre est meilleur pour les solutions électrolytiques NaCl 3.5% avec l'addition du benzoate de sodium à  $10^{-2}$ M.
- A l'inverse du benzoate de sodium, l'ajout de l'acétate de sodium à la solution NaCl (3.5%) a un effet négatif et accentue la corrosion pour les deux concentrations ( $10^{-3}$ M et  $10^{-2}$ M).
- L'augmentation de la température de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $30^{\circ}\text{C}$  puis  $40^{\circ}\text{C}$ , provoque un abaissement de la résistance de polarisation et l'augmentation de la vitesse de corrosion dans NaCl (3.5%) aussi bien en l'absence qu'en présence d'additifs. Toutefois, l'augmentation avec la température, du courant de corrosion en présence du benzoate et de l'acétate, est plus faible que dans le cas du témoin.
- Pour la solution de NaCl en présence de l'acétate. L'augmentation de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  avec la température est largement plus faible que dans le cas du témoin.
- L'action de la température fait une variation remarquable sur les valeurs de la pente cathodique  $B_c$  et anodique  $B_a$ . Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction cathodique et anodique sont pratiquement affectés par l'augmentation de la température.
- On note que le l'acétate est un bon inhibiteur dans l'intervalle de température supérieure à  $30^{\circ}\text{C}$  avec un taux d'inhibition 38% alors que le benzoate est efficace pour la température ambiante avec un taux de 25%.
- L'étude par spectrométrie d'impédance montre clairement l'augmentation de l'impédance de la demi boucle capacitive avec l'ajout de l'acétate de sodium et le benzoate de sodium à la solution de NaCl 3.5% ce qui est en accord avec l'augmentation de la résistance de l'alliage, confirmant ainsi les résultats de l'étude électrochimique.

**Références**

**Bibliographique**

## Références bibliographique

- [1] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Journal of Corrosion Science*, 47, 2778–2791, Nov. (2005).
- [2] Houria Belagra. Etude et caractérisation de la protection du cuivre et de l'alliage cuivre-zinc par des couches minces auto assemblées d'alcane thiols. Effet des espèces sulfurées. Université de Mohamed Boudiaf , M'sila (Algérie), (2013).
- [3] Rahmani Abdenour , Mazrag Lamri. Etude du comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 2017 A dans différents milieux électrolytiques.
- [4] Futura sciences, <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-cuivre-14798/>, consulté le : 20/03/2019.
- [5] "Physical Constants of Organic Compounds", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., , CRC Press, Boca Raton, FL, (2005).
- [6] V. Oteino-Alergo, N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schwcsinsberg, *Corros. Sci.* 41 (1999) 685.
- [7] M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C, Gautier. Villars (1963).
- [8] ISO 8044, Corrosion des métaux et alliages- termes principaux et définitions. Norme internationale, 1999, Numéro de référence ISO 8044, 1999 (E/F/R). Genève, Suisse.
- [9] Hussin, M. H., Kassim, M. J., *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 461–468.
- [10] Abiola, O. K., James, A.O., *Corrosion Science*, 52 (2010) 661–664.
- [11] Hussin, M. H., Kassim, M. J., Razali, N.N., Dahon, N.H., Nasshorudin, D., *Arabian Journal of Chemistry*, (2011) doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [12] Maria Yasri « Capteur de corrosion passif et sans contact. Electromagnétisme ». Université de Bretagne occidentale - Brest, Français (2016).
- [13] Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole. Zoulikha Khiati.
- [14] Fontana M, *Corrosion Engineering* 3<sup>ème</sup> édition, Mc Graw Hill international Edition, New York (1987), 556 p.
- [15] E. W. Skerray, L. L. Shreir. *Corrosion* Newnes Butterworth, Landon (1976).

- [16] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux. Lausanne : P. P. U., Romandes, (1993).
- [17] Christian FIAUD , Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990/07/10).
- [18] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [19] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. by C.C. Nahan, NACE , Houston, P.28 (1973).
- [20] M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995).
- [21] D. Landolt, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp188-200. ISBN2-88074-245-5 (1993).
- [22] J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems", Wiley, New York, (1986).
- [23] J.T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Electrochim. Acta, 51 (2006) 1960.
- [24] A. J. Bard et L. R. Faulkner, Electrochimie Principes, méthodes et application, Masson, Paris, (1983).
- [25] J. Besson et M. Guillon, Manipulation d'électrochimie, Masson et Cie, (1972).
- [26] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, (1983).
- [27] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, methods and applications, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [28] J. Wang, Analytical electrochemistry, Edit. Wiley-VCH, 3ème Edit, (2006).

## Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité inhibitrice des composés benzoate de sodium et acétate de sodium vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu chlorure de sodium (NaCl) avec différentes concentrations et différentes températures. Nous avons utilisés les techniques électrochimiques stationnaires pour la détermination des grandeurs électrochimiques. L'étude de l'inhibition révèle que, le Benzoate de sodium offre la meilleure efficacité inhibitrice dans ce milieu à température ambiante alors que l'acétate de sodium est efficace à température 40°C.

**Mots Clés : Corrosion, Inhibiteurs, Benzoate de sodium, Acétate de sodium, Cuivre, Température, Concentrations.**

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو اختبار الكفاءة المثبطة لمركبات بنزوات الصوديوم وخلات الصوديوم ضد تآكل النحاس في وسط كلوريد الصوديوم (NaCl) بتركيزات ودرجات حرارة مختلفة. استخدمنا التقنيات الكهروكيميائية الثابتة لتقدير الكميات الكهروكيميائية. كشفت دراسة التثبيط أن بنزوات الصوديوم توفر أفضل فعالية مثبطة في هذه الوسيلة في درجة حرارة الغرفة ، في حين أن مركب خلات الصوديوم فعال عند درجة حرارة 40 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية : التآكل ، مثبطات ، بنزوات الصوديوم ، خلات الصوديوم، النحاس ، درجة الحرارة، التركيزات.

## Abstract

The aim of this work is to test the inhibitory efficacy of sodium benzoate and sodium acetate compounds against copper corrosion in sodium chloride (NaCl) medium with different concentrations and temperatures. We used stationary electrochemical techniques for the determination of electrochemical quantities. The inhibition study reveals that sodium benzoate offers the best inhibitory efficacy in this medium at room temperature, whereas sodium acetate is effective at a temperature of 40 ° C.

**Key words: Corrosion, Inhibitors, Sodium benzoate, Sodium acetate, Copper, Temperature, Concentrations.**