

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Domaine : *Science de la matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie de l'environnement*



Mémoire de Master

Thème

Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin

Présenté par : AMMI Sonia et AIT AOUDIA Djouher

Soutenu publiquement, le 13 / 07 / 2022, devant le Jury composé de :

<i>M^{me} MAZARI Tassadit</i>	<i>Professeure</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M. IDIR Brahim</i>	<i>M.R.B</i>	<i>CRTI</i>	<i>Promoteur</i>
<i>M^{me} MOHELLEBI Dalila</i>	<i>Professeure</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-Promotrice</i>
<i>M. DJAMA Mustapha</i>	<i>M.R.B</i>	<i>CRTI</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{me} IDIRI Naima</i>	<i>M.A.A</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. BELKESSA Brahim</i>	<i>M.R.A</i>	<i>CRTI</i>	<i>Invité</i>

Session 2021 / 2022

«Si les faits ne correspondent pas à la théorie, changez les faits»

Albert EINSTEIN

Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein du centre de recherche en technologie industrielle CRTI, Cheraga (Alger).

*Nous remercions **Dieu** le tout puissant de nous avoir accordé la Force et le courage d'achever ce travail.*

Nous tenons à remercier, tout le corps du CRTI, Cheraga, pour leur accueil chaleureux.

*Nous sommes très reconnaissantes envers **M. IDIR Brahim**, pour ce thème de recherche d'actualité qu'il nous a proposé, et d'avoir accepté de nous encadrer, nous le remercions pour la confiance qu'il nous a accordé, son savoir précieux qu'il nous a transmis, ses encouragements, sa patience, sa gentillesse, merci infiniment !*

*Nous exprimons Nos vifs remerciements à **M^{me} MOHELLEBI Dalila**, qui nous a transmis un bagage précieux de connaissances en électrochimie durant nos années d'études à L'UMMTO, on vous remercie d'avoir accepté de codiriger ce travail.*

*Nous exprimons notre gratitude, respect et remerciements pour **M^{me} MAZARI Tassadit** de nous avoir honoré de présider le jury de notre soutenance, vous êtes plus qu'un professeure pour nous, on vous remercie pour tout !*

***M. DJAMA Mustapha**, votre accueil, votre aide et vos conseils ont contribué à la réussite de ce travail, nous vous remercions d'avoir accepté de l'examiner.*

*Nous remercions également **M^{me} IDIRI Naima**, d'avoir accepté de juger ce présent travail.*

***M. BELKESSA Brahim**, aucun mot, aucune phrase ne pourra exprimer notre respect et nos remerciements pour tous les efforts que vous avez fournis. Merci infiniment pour les meilleures conditions de travail que vous avez assuré pour nous ! C'est un grand honneur pour nous que vous assistiez à cet événement.*



Je dédie ce modeste travail...

A mes très chers parents,

Ma mère ma raison de vivre, pour ton amour attentionné, la bonté de ton cœur, ta tendresse, tes sacrifices... ; aucun mot, aucune dédicace ne pourra exprimer ma gratitude, mon respect, ma reconnaissance et mon amour pour toi.

Mon cher père, mon exemple dans la vie, pour ton éducation, ton amour, la confiance que tu as semé en moi, je suis fière d'être ta fille, que Dieu te préserve pour nous.

Adorables parents, merci d'avoir fait de moi celle que je suis aujourd'hui.

A mes deux adorables sœurs, Dihia et Mezhoura,

Pour votre amour indéterminé, votre soutien dans tous les moments de la vie, aucun mot ne pourra exprimer l'attachement et l'amour que j'éprouve pour vous.

Au meilleur et au plus adorable des neveux Rayan,

Je t'aime énormément, que Dieu te garde et te protège

A mes deux chères grands-mères

A qui j'exprime mon profond amour et respect

A la mémoire de mes deux chers grands-pères

Que je n'oublierai jamais

A toute ma famille et proches

A tous ceux qui me sont chers!



Djouher



Je dédie ce modeste travail...

A mes parents,

Qui m'ont élevé de la meilleure des façons, qui m'ont inculqué des principes et valeurs précieuses, je voudrais vous dire merci pour tous les efforts que vous avez fournis pour faire de moi la personne que je suis aujourd'hui.

A mon frère Tahar, ma sœur Cylia,

A toute ma famille, à toutes les personnes qui me sont chères,

A ma cousine

Cette femme qui représente beaucoup, à cette cousine qui est bien plus qu'une cousine, à cette personne, à cette grande sœur qui a su m'aider et me soutenir dans ma vie, à toi Djoudjou.



Sonia

Liste des abréviations

C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur
ECS	Electrode au calomel saturé
E_{corr}	Potentiel de corrosion
I_{corr}	Courant de corrosion
OCP	Open Circuit Potential
b_a	Pente de Tafel anodique
b_c	Pente de Tafel cathodique
ω	Pulsation de signal
F	Fréquence
R_s	Resistance de la solution
R_{tc}	Resistance de transfert de charge
Θ	Taux de recouvrement de la surface
K_{ads}	Constante d'adsorption
FTIR	Fourier Transformer Infrared Red
DFT	Density Functional Theory
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
DL50	Dose Létale médiane
μ	Moment dipolaire
ΔE	Gap énergétique
X	Electronégativité absolue
h	Dureté absolue
ΔN	Fraction d'électrons transférés
χ_{Fe}	Electronégativité absolue du fer
χ_{inh}	Electronégativité absolue de l'inhibiteur
EI%	Pourcentage d'efficacité d'inhibition
ΔG_{ads}^0	Energie libre d'adsorption
E_a	Energie d'activation
ΔH^*	Enthalpie d'activation
CPAB	Cocopropyl amide Betaine
EIS (anglais)	SIE = Spectroscopie d'impédance électrochimique
t	Temps
R_a	Rugosité moyenne
OCDE	Organisation de coopération et de développement économique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
log Keo	Coefficient de partage eau/octanol

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium

Figure I.2 : Principe de fonctionnement des batteries Al/Air

Figure I.3 : Schéma de la structure d'un tensioactif

Figure I.4 : Comparaison de l'agrégation des tensioactifs en solution et sur les surfaces en fonction de la concentration

Figure I.5 : Schéma de recouvrement monomoléculaire de la surface (S : site d'adsorption).

Chapitre II

Figure II.1 : La formule chimique de CPAB

Figure II.2 : Potentiostat/Galvanostat avec analyseur de fréquences intégré

Figure II.3 : a) Cellule électrochimique, b) électrode de référence et c) contre électrode

Figure II.4 : Représentation schématique de l'électrode de travail

Figure II.5 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Figure II.6 : Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de a) Nyquist et b) Bode dans le cas d'un processus de transfert de charge

Figure II.7 : (a) Diagramme d'impédance décentré sous l'axe des réels ; (b) circuit électrique équivalent d'une interface présentant un CPE

Figure II.8 : Photographie du microscope optique utilisé

Figure II.9 : Spectromètre FTIR Agilent 630 utilisé dans cette étude

Chapitre III

Figure III.1 : Courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP) en fonction de temps d'AA 1050 dans KOH 1 M en présence et en absence de différentes concentrations de CPAB A 298 °K

Figure III.2. : Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans une solution KOH 1M sans et avec différentes concentrations de CPAB à 298 °K

Figure III.3 : Le circuit électrique équivalent modélisant les diagrammes d'impédances électrochimiques

Figure III.4 : Résultats du fit du spectre d'impédance de l'aluminium dans KOH 1M sans et avec la concentration optimale de CPAB

Figure III.5: L'amplitude et l'angle de phase du diagramme de Bode de l'aluminium dans une solution KOH 1M sans et avec différentes concentrations de CPAB à 298K

Figure III.6 : Effet de la concentration de CPAB sur les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'aluminium dans KOH 1M à 298K

Figure III.7 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de tensioactif en fonction de la concentration

Figure III.8 : Isothermes d'adsorption de Langmuir d'AA1050 dans KOH 1 M en présence de CPAB considérant les résultats EIS et de Tafel

Figure III.9 : Micrographies optiques de la surface de l'alliage AA1050 après immersion pendant 16 heures dans : a) KOH 1M, b) KOH + 0.01 mol/L du CPAB

Figure III.10 : Profilogramme de AA1050 dans : KOH 1M, et KOH1M+ 0.01M de CPAB.

Figure III.11 : Spectres ATR du CPAB et du film formé sur la surface d'AA1050 après 16 heures d'immersion dans KOH 1 M+ 0.01 mol/l du CPAB

Figure III.12 : Structure chimique optimisée de la molécule CPAB

Figure III.13 : Les orbitales frontières HOMO et LUMO du CPAB

Figure III.14 : Potentiel électrostatique moléculaire du CPAB

Figure III.15 : Illustration schématique de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin par le CPAB

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Composition des alliages de l'aluminium

Tableau I.2 : Synthèse bibliographique sur quelques inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu alcalin

Tableau I.3 : Classes de toxicité : Échelle de Hodge et Sterner

Tableau I.4 : Exemples de tensioactifs

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition massique de l'alliage d'aluminium

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de la molécule CPAB

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres d'impédance de l'aluminium dans KOH 1 M, avant et après addition de différentes concentrations de CPAB à 298K

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de AA1050 dans KOH 1M sans et avec différentes concentrations du CPAB à 298°K

Tableau III.3 : Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour AA1050 dans KOH 1M en présence du CPAB

Tableau III.4 : Les bandes caractéristiques du spectre ATR du CPAB et leurs assignements

Tableau III.5 : Résultats des calculs DFT

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Partie A : Généralités sur la corrosion	4
I. A.1. Corrosion.....	4
I. A.2. Généralités sur l'aluminium	6
I. A.3. Les Batteries	9
Partie B : Les inhibiteurs de corrosion	12
I. B.1. Définitions de l'inhibiteur	12
I. B.2. Propriétés d'un inhibiteur	12
I. B.3. Classes des inhibiteurs	13
I. B.4. Comportement des inhibiteurs en milieu alcalin	15
I. B.5. Les inhibiteurs spécifiques à l'aluminium et ses alliages.....	15
I. B.6. Les inhibiteurs de corrosion et l'environnement.....	15
I. B.7. Les inhibiteurs de corrosion à base de tensioactifs.....	17
I. B.8. Les isothermes d'adsorption.....	21
Références	24

Chapitre II

Dispositifs et Techniques expérimentaux

II.1. Matériau et électrolytes.....	28
II.1.1. Matériau	28
II.1.2. Electrolyte alcalin	28
II.1.3. L'inhibiteur utilisé	28
II.2. Chaîne de mesures électrochimiques	29
II.2.1. Cellule électrochimique	29
II.2.2. Préparation de l'état de surface de l'électrode de travail	30
II.3. Méthodes d'étude et conditions expérimentales	30
II.3.1. Les techniques électrochimiques	31

II.3.1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert	31
II.3.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques et méthode de Tafel	31
II.3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	33
II.4. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface.....	35
II.4.1. Microscopie optique	35
II.4.2. Spectroscopie infrarouge	36
II.5. Approche théorique.....	37
II.5.1. Paramètres théoriques	37
II.5.2. Propriété de réactivité locale.....	38
Références	39

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation électrochimiques	41
III.1.1. Courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP)	41
III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	42
III.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamiques	46
III.2. Isotherme d'adsorption	49
III.3. Caractérisation de l'état de surface	52
III.3.1. Microscopie optique	52
III.3.2. Profilogramme de surface	53
III.3.3. Analyse spectroscopique (ATR)	53
III.4. Etude théorique du mécanisme d'inhibition	55
III.4.1. La structure optimisée	55
III.4.2. Orbitales frontières	55
III.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)	57
III.5. Mécanisme d'inhibition	58
Références	59
Conclusion générale	60
Résumé - Abstract	61

Introduction
générale

Avec la nécessité mondiale de réduire l'utilisation des combustibles fossiles traditionnels, ainsi que la réduction de la pollution de l'environnement, le développement des énergies propres est devenu un enjeu majeur.

Pour cela, et bien pour d'autres raisons de performance et d'économie, un large intérêt de recherche récente s'est concentré sur les batteries métal-air dont les plus attrayantes et avantageuses sont celles d'aluminium/air. Cette grande attention est due à l'abondance de l'aluminium dans la croûte terrestre ce qui le rend peu onéreux, sa capacité spécifique théorique élevée ($2,98 \text{ Ah g}^{-1}$), sa résistance à l'oxydation et sa faible densité [1].

Cependant ces batteries qui utilisent l'aluminium comme anode et l'air comme cathode en contact avec un système électrolytique adapté, principalement alcalin (NaOH, KOH...), qui leur offre une haute densité d'énergie, rencontre un problème essentiel ; l'auto corrosion de l'anode engendrée par les réactions parasites de dégagement d'hydrogène, qui diminue notablement la durée de vie de ces systèmes.

Pour réduire la corrosion de l'aluminium pur, divers éléments d'alliage ont été proposés. Les candidats importants sont le gallium, l'indium, le magnésium, le thallium et l'étain, mais cette méthode augmente considérablement le coût du matériau.

De nombreuses recherches récentes, ont montré que l'ajout d'additifs à l'électrolyte peut retarder le dégagement parasite de l'hydrogène sans diminuer l'activité de l'anode, ces additifs sont connus sous le nom d'inhibiteurs de corrosion. L'ajout d'inhibiteurs à des solutions corrosives présente de nombreux avantages ; tels que le faible coût, la simplicité de l'application et le respect de l'environnement [3]. Récemment, des substances inorganiques telles que l'oxyde de zinc [3-4], le silicate de sodium [5], le stannate de sodium [6] et le nitrate de cérium [7] ont connu une attention croissante car ils offrent une protection efficace pour les alliages dans des solutions alcalines. Les inhibiteurs de corrosion organiques contenant de l'azote, de l'oxygène et des structures hétérocycliques sont susceptibles de réagir avec les atomes métalliques à la surface en retardant la corrosion [8]. De plus, les tensioactifs contenant des groupes hydrophiles et hydrophobes peuvent diminuer la tension superficielle et agissent comme inhibiteurs de corrosion des métaux. Les tensioactifs peuvent être adsorbés sur la surface métallique en formant un film compact [9].

Dans cette optique, ce travail se focalise sur l'étude de l'effet d'un surfactant de type amphotère le *Cocopropylamide Betaine* (CPAB) sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium AA1050 dans un milieu d'hydroxyde de potassium KOH à 1 mole/L, par des études électrochimiques, analyses de surfaces et modélisation théorique.

Ce mémoire est composé de trois chapitres.

Le premier est consacré à une étude bibliographique, qui s'articule autour de deux grands points ; le premier point recense les principes de base de la corrosion de l'aluminium, mettant en évidence le principe de fonctionnement des batteries aluminium/air. Le second point décrit les principales méthodes de protection contre la corrosion, soulignant ainsi l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales ainsi que les techniques électrochimiques mises en œuvre, les méthodes d'analyse de surface et l'étude théorique.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le chapitre trois et une conclusion générale rassemble les points essentiels de ce travail.

Références :

- [1] Y.G. Li, J. Lu, Metal-air batteries: will they be the future electrochemical energy storage device of choice, *ACS Energy Lett* 2 (2017) 1370–1377.
- [2] B.J. Hopkins, Y.S. Horn, D.P. Hart, Suppressing corrosion in primary aluminum-air batteries via oil displacement, *Science*, 362 (2018) 658–661.
- [3] J. Liu, D. Wang, D. Zhang, L. Gao, T. Lin, Synergistic effects of carboxymethyl cellulose and ZnO as alkaline electrolyte additives for aluminium anodes with a view towards Al-air batteries, *J. Power Sources*, 335 (2016) 1–11.
- [4] M. Paramasivam, M. Jayachandran, S.V. Iyer, Influence of alloying additives on the performance of commercial grade aluminium as galvanic anode in alkaline zincate solution for use in primary alkaline batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 303-309.
- [5] O. Lopez-Garrity, G.S. Frankel, Corrosion Inhibition of AA2024-T3 by Sodium Silicate, *Electrochim. Acta*, 130 (2014) 9-21.
- [6] J.X. Gao, Y. Li, Z. Yan, Q.F. Liu, Y.L. Gao, C.K. Chen, B. Ma, Y.J. Song, E.D. Wang, Effects of solid-solute magnesium and stannate ion on the electrochemical characteristics of a high-performance aluminum anode electrolyte system, *J. Power Sources* 412 (2019) 63–70.
- [7] D. Wang, H. Li, J. Liu, D. Zhang, L. Gao, L. Tong, Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminum-air batteries, *J. Power Sources* 293 (2015) 484-491.
- [8] H.X. Yang, X.H. Li, Y.J. Wang, L.X. Gao, J. Li, D.Q. Zhang, T. Lin, Excellent performance of aluminium anode based on dithiothreitol additives for alkaline aluminum/air batteries, *J. Power Sources*, 452 (2020) 227785.
- [9] Y. Liu, H. Zhang, Y. Liu, J. Li, W.Z. Li, Inhibitive effect of quaternary ammonium type Surfactants on the self-corrosion of the anode in alkaline aluminum-airbattery, *J. Power Sources* 434 (2019) 226723.

***Chapitre I : Synthèse
bibliographique***

Partie A : Généralités sur la corrosion

I. A.1. Corrosion

I. A.1.1. Définition

La corrosion est la destruction spontanée des métaux et des alliages causées par une interaction chimique, biochimique ou électrochimique entre les métaux ou alliages et l'environnement. Les environnements corrosifs comprennent l'humidité, l'oxygène, les acides organiques et inorganiques, les hautes pressions et températures.

Lors de la corrosion, les métaux ont tendance à se convertir en composés plus stables thermodynamiquement tels que les oxydes, les hydroxydes, les sels ou les carbonates.

I. A.1.2. Processus de corrosion

Les processus de corrosion sont classés en trois catégories :

- **Corrosion chimique**

La corrosion chimique est définie par l'interaction destructrice du métal avec des composés organiques non conducteurs et la corrosion à haute température en présence de gaz agressifs.

- **Corrosion biochimique**

L'activité microbienne produisant des sulfures, des acides organiques ou inorganiques est un facteur majeur de l'oxydation des métaux. La bio-corrosion est renforcée par l'eau stagnante, le sol et les produits organiques [1].

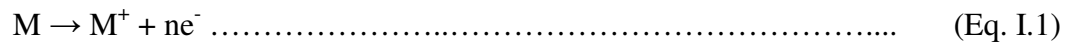
- **Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique est régie par une cinétique électrochimique, elle peut affecter toute la surface du métal (corrosion générale) ou local, entraînant des piqûres ou des taches de corrosion. Elle attaque les métaux exposés dans les électrolytes (corrosion liquide), les sols (corrosion du sol) et les gaz en présence de l'humidité sur la surface métallique (corrosion atmosphérique).

I. A.1.3. Réactions électrochimiques de corrosion

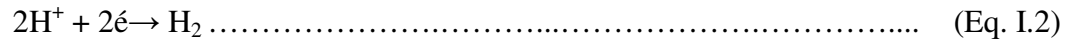
Réaction d'oxydation

La réaction de corrosion réelle se produit à l'anode. C'est la réaction par laquelle un métal se dissout en libérant des électrons :



Réaction de réduction :

Les électrons formés sont éliminés par une réduction cathodique ou une réduction, telle que la formation d'hydrogène : [2]



I. A.1.4. Morphologie de corrosion

Corrosion uniforme

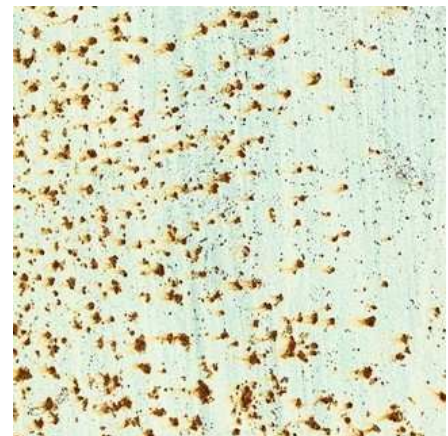
La corrosion uniforme se produit sur une grande partie de la surface du métal et entraîne une réduction uniforme de l'épaisseur. Le métal qui se corrode doit être homogène du point de vue de la composition et de la métallurgie.



Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres représente une attaque extrêmement localisée qui produit des interstices dans le métal ou l'alliage.

C'est l'une des formes de corrosion les plus destructives. La gravité de la corrosion par piqûres est contrôlée par l'environnement, la concentration des chlorures, l'acidité de l'électrolyte, la concentration de l'oxydant, la température, les caractéristiques structurelles, le métal ou la composition de l'alliage, la concentration en oxygène dissous ainsi que le potentiel. [3]



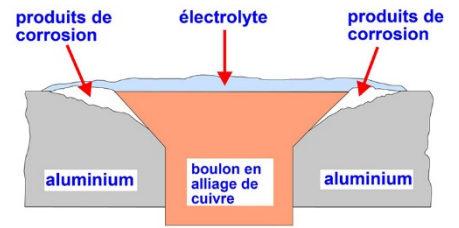
Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée sur des surfaces métalliques difficiles à atteindre telles que des interstices dans lesquelles une solution est piégée et non renouvelée. Cette forme de corrosion implique le plus souvent des parties confinées d'assemblages mécaniques ou soudés, telles que les têtes de boulons [4].



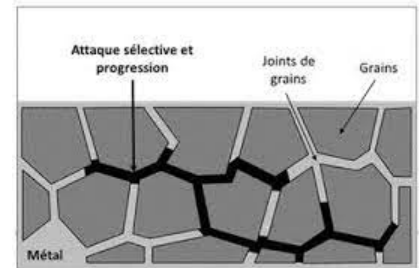
Corrosion galvanique

La corrosion galvanique contrairement aux autres types de corrosion structurelle ne dépend pas de la texture du métal. Elle se produit dès que deux métaux sont en contact dans un milieu conducteur (fonctionne comme une batterie).



Corrosion inter granulaire

La corrosion inter granulaire est de nature électrochimique puisqu'elle est due à une différence de potentiel suffisante entre le grain lui-même et la zone limite du grain. [5] Elle peut entraîner une réduction de la résistance de la structure [6].



Corrosion filiforme

La corrosion filiforme se développe sur les défauts ou les points faibles des surfaces laquées. Elle se propage sous forme de filaments quelques soient les propriétés physiques du revêtement ou la manière dont il est appliqué [7].



Corrosion par érosion

La corrosion par érosion résulte de violentes turbulences à un site en raison d'une perturbation du schéma d'écoulement, par exemple, dans un tuyau en aval d'un étranglement, d'un obstacle ou dans un coude. Le métal est retiré de la surface sous forme d'ions dissous ou produits de corrosion dimensionnellement stables sur la surface métallique. [8]



I. A.2. Généralités sur l'aluminium

L'aluminium est l'un des éléments métalliques non ferreux les plus répandus dans la partie solide de la croûte terrestre, avec un pourcentage d'environ 8 %. Il est toujours présent sous une forme combinée, généralement un oxyde hydraté, dont la bauxite est le minéral principal. L'aluminium métallique est très actif thermodynamiquement et cherche à revenir à l'état oxydé naturel par les processus de corrosion.

L'aluminium est un composé industriel important, sous forme pure ou alliée ; ses alliages possèdent une résistance élevée à la corrosion, leurs sels sont non toxiques ; permettant ainsi leurs utilisations dans les emballages des boissons, des aliments et des produits pharmaceutiques [9]. Cette résistance à la corrosion et sa remarquable légèreté font de lui un matériau très utilisé dans l'industrie, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction.

Les principales propriétés physiques de l'aluminium sont :

- Conductivité électrique et thermique élevée,
- Faible masse volumique : $2,7 \text{ kg/dm}^3$,
- Bas point de fusion : 658° C ,
- Faible limite élastique,
- Fort allongement à la rupture (tôles minces, feuilles, papier),
- Bonne conductibilité (67 % de celle du cuivre).

I. A.2.1. Les alliages de l'aluminium :

Les principaux alliages d'aluminium les plus utilisés sont classés en 7 familles présentées dans le tableau suivant.

Tableau I.1. Composition des alliages de l'aluminium [10]

Alliage	Composition
1XXX	99.9% min. Al
2XXX	Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Li, Al-Cu-Mg-Si
3XXX	Al-Mn, Al-Mn-Mg
4XXX	Al-Si
5XXX	Al-Mg, Al-Mg-Mn
6XXX	Al-Mg-Si, Al-Mg-Si-Mn, Al-Mg-Si, Cu
7XXX	Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Mn, Al-Zn-Mg-Cu

I. A.2.2. Diagramme E-pH de l'aluminium

La stabilité de la surface de l'aluminium en milieu aqueux, peut être déduite à partir du diagramme E-pH (dit diagramme de Pourbaix) présenté en Figure I.1.

Ce diagramme montre que Al se corrode de manière homogène dans une solution très acide (pH < 4), avec formation de Al³⁺, ou dans une solution alcaline (pH > 9), avec formation d'aluminates (AlO²⁻). Dans les solutions neutres (4 < pH < 9), un film d'oxyde protège le métal par passivation.

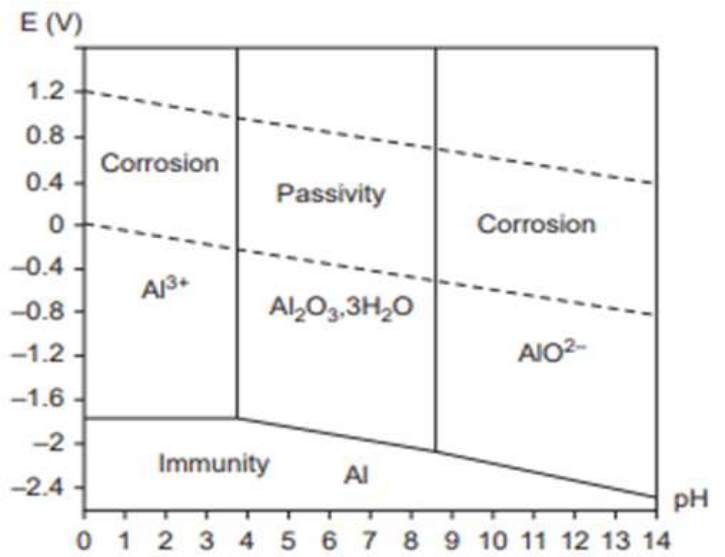


Figure I.1. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ [11]

1. A.2.3. Corrosion de l'aluminium

En contact avec un milieu contenant de l'oxygène, comme l'air et l'eau, il se crée une surface d'alumine (Al₂O₃). Cette couche de passivation, fait office de barrière protectrice aux atmosphères corrosives. C'est pour cette raison que l'aluminium est reconnu pour sa résistance à la corrosion. Même s'il se crée une barrière protectrice naturelle sur l'aluminium, il existe tout de même des conditions qui rendent possible l'apparition de corrosion sur les pièces en aluminium. Il est alors primordial de connaître les types de corrosion et leurs mécanismes de propagation afin de prévenir les dommages dus à la corrosion [12].

- **Mécanisme de corrosion de l'aluminium en milieu alcalin**

L'aluminium et un bon nombre de ses alliages sont sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont exposés à des solutions alcalines, ceci est fréquemment rapporté pour l'hydroxyde de sodium et de potassium. La dissolution de l'aluminium commence par la formation d'un film d'oxyde puis sa dissolution sous forme de réaction anodique partielle pour former l'hydroxyde d'Al :



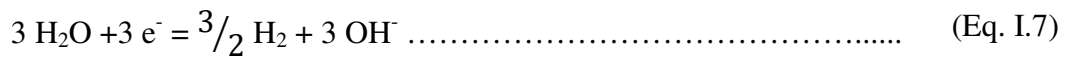
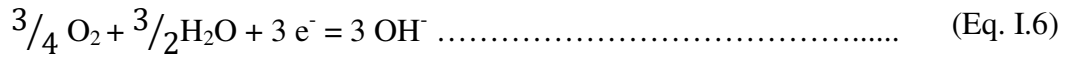
Le film d'hydroxyde d'aluminium est ensuite dissous chimiquement par l'attaque des ions hydroxyde pour former des ions d'aluminate soluble :



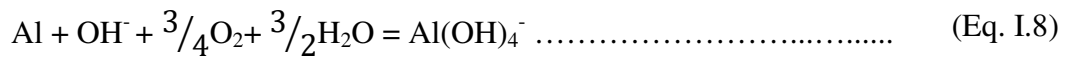
La combinaison des équations (Eq. I.3) et (Eq. I.4) donne la réaction partielle de dissolution anodique de l'aluminium pur dans des solutions alcalines :



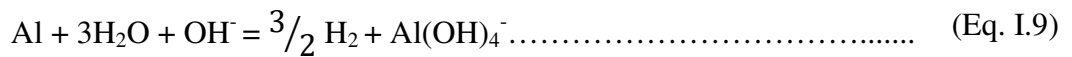
Il existe deux réactions cathodiques partielles possibles, la réduction de l'oxygène et/ou la réduction de l'eau, représentée par les équations (Eq. I.6) et (Eq. I.7), respectivement :



La réaction de corrosion peut être résumée en combinant les équations (Eq. I.5) et (Eq. I.6) :



Et/ou en combinant les équations (Eq. I.5) et (Eq. I.7) :



Il a été noté que lors de la corrosion de l'aluminium en solution alcaline, la cathode dégage du gaz, ce qui confirme que le processus de dissolution de l'aluminium passe principalement par la réduction de l'eau (Eq. I.9) [13].

I. A.3. Les Batteries

I. A.3.1. Etat d'art des batteries

Une batterie est un appareil qui convertit l'énergie chimique d'un matériau en énergie électrique par des réactions électrochimiques d'oxydoréductions.

Pour faire référence à une seule unité de batterie, le terme « cellule » (ou pile) est normalement utilisé, tandis qu'une « Batterie » fait référence à plusieurs de ces cellules, connectées en série ou parallèle, ou les deux, avec une tension finale et une capacité de puissance.

Une cellule comporte trois composants principaux :

- L'anode (ou l'électrode négative), qui est oxydée pendant la décharge pour livrer des électrons au circuit externe.
- La cathode (ou l'électrode positive), qui est le siège de la réaction de réduction pendant la décharge en acceptant les électrons du circuit externe.
- L'électrolyte, qui fournit le moyen du transfert d'ions entre l'anode et la cathode.

Les batteries sont aujourd'hui en plein essor et elles joueront certainement un rôle clé dans le développement de la technologie future. La découverte de ces systèmes électrochimiques remonte à deux siècles. En 1780, Luis Galvani disséquait une grenouille apposée sur un crochet en laiton. Lorsqu'il touchait sa jambe avec son scalpel de fer, la jambe tressaillait. Galvani a appelé ce phénomène « Électricité animale ». Cependant, Alessandro Volta a étudié cet événement, et a confirmé que le phénomène s'est produit à cause de deux métaux différents joints par un intermédiaire humide [14]. Grâce à Volta, la première batterie connue sous le nom de « la pile voltaïque », qui était constituée de plaques de cuivre et de zinc séparées par un carton imprégné de saumure, a vu le jour [15]. Cette constatation était le point de départ de beaucoup de nouveaux développements liés à la génération électrochimique d'électricité.

En 1836, John Frédéric Daniell, a présenté une version plus améliorée de la pile voltaïque « la pile Daniell ». Ce dernier a utilisé deux électrodes de Zn et Cu séparés par un pont salin permettant uniquement le transfert d'ions [16]. Cette découverte a résolu plusieurs problèmes liés à la génération d'hydrogène. Cette pile pourrait livrer des décharges longues de courant constant avec une tension de 1,1 V.

Les batteries citées ci-dessus étaient toutes des piles primaires qui devaient être drainées après l'épuisement du matériau de l'électrode. Cependant en 1859, Gaston Planté a conçu la batterie plomb-acide, qui est une pile secondaire rechargeable, dite accumulateur au plomb. Cette batterie est composée d'une anode en plomb et d'une cathode de dioxyde de plomb, connectées par un électrolyte acide [17]. Cet accumulateur est le plus utilisé de nos jours grâce à sa tension relativement élevée de 2 V [18].

Quelques années plus tard, la batterie alcaline fait son apparition, la batterie de mercure ou en oxyde d'argent a été inventée, qui utilise respectivement l'oxyde de mercure (HgO) ou l'oxyde d'argent (Ag₂O), et le dioxyde de manganèse (MnO₂) du côté cathodique, avec l'électrolyte alcalin (KOH). Ces cellules présentaient des capacités volumétriques et gravimétriques élevées. Mais elles présentent des inconvénients tels la toxicité dans le cas de la cellule à HgO et le coût élevé de l'argent, utilisé uniquement pour certaines applications comme pour les vaisseaux spatiaux, les satellites, etc. [19]

Pour présenter le système aluminium-air, une meilleure compréhension de la famille des systèmes métal/Air, est nécessaire, en s'intéressant à leurs capacités, les différents types de systèmes et les recherches récemment réalisées. Un système métal/ Air peut fournir des électrons afin de faciliter la réaction de réduction de l'oxygène de l'air, interconnectés par un électrolyte qui permet le mouvement des ions d'une électrode à l'autre. En 1970, une nouvelle batterie commerciale est apparue comme un remplacement bon marché pour la batterie toxique composée de Zinc-Mercure. C'est aussi une batterie

à base de Zinc, mais avec une différence à la cathode, ou on la laisse exposé à l'atmosphère pour que l'oxygène entre. Cette batterie a été nommée batterie Zn-Air en raison de l'utilisation de l'oxygène à partir de l'air. La densité d'énergie et l'énergie spécifique de ce type de cellules est très élevées [20]. Elles sont toujours l'une des cellules les plus utilisées, pour l'approvisionnement de l'énergie dans les caméras, etc.

Par rapport à toute autre technologie de batterie, par exemple le lithium-ion, les cellules métalliques/Air présente l'avantage de l'absence de stockage de réactif cathodique, qui se dissipe gratuitement dans l'air. Ce dernier permet une réduction du volume de la cellule avec la même capacité.

I. A.3.2. Batterie Aluminium /Air

L'aluminium comme matériau d'électrode a d'abord été décrit dans une cellule par Hulot en 1850 [21], couplé à une cathode en zinc, tandis que la première cellule utilisant l'aluminium comme anode couplée à une cathode en carbone était la cellule Buff en 1857 [21]. Plus tard, en 1950 l'aluminium a été utilisé comme anode dans la cellule sèche (solution gélifiée) de type Leclanché. Dans les années suivantes, plusieurs systèmes primaires en aluminium ont été proposés tels que Al-MnO₂, Al-H₂O₂, Al-CN. Mais en raison de la couche protectrice d'oxyde, une diminution du potentiel d'électrode se produit, donnant une faible efficacité.

Le système d'aluminium-oxygène a été démontré efficace pour la première fois au début des années 1960 par Zaromb *et al.* [21] qui a constaté que l'ajout d'oxyde de zinc ou de certains additifs organiques à l'électrolyte, ont considérablement diminué la corrosion de l'Aluminium dans des solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

Ces batteries sont largement utilisées dans plusieurs domaines, notamment dans les véhicules électriques, télécommunications, équipements médicaux... Elles montrent des avantages multiples, telles, la densité d'énergie et de puissance élevées, la légèreté ainsi que son respect de l'environnement en tant que nouveau type de dispositif de stockage d'énergie, qui contribuera à la réduction de l'utilisation des énergies fossiles et la pollution environnementale [22-23]. Cependant, l'électrolyte alcalin permettant d'offrir une performance optimale à la cathode en air, peut engendrer des endommagements de la cathode, dus aux ions potassium [21], ainsi qu'une auto-corrosion. De nombreuses recherches ont révélé que le comportement électrochimique de l'anode en aluminium dépend de l'électrolyte utilisé. Pour cela, l'ajout d'additifs à l'électrolyte [24] ou des agents complexant comme des oxydes de gallium, d'indium, de calcium et de zinc ainsi que des stannates ou des citrates

peut retarder le dégagement d'hydrogène [21] et augmenter la capacité spécifique de la batterie (l'amélioration de l'efficacité des électrodes) sans diminuer l'activité de l'anode. [24]

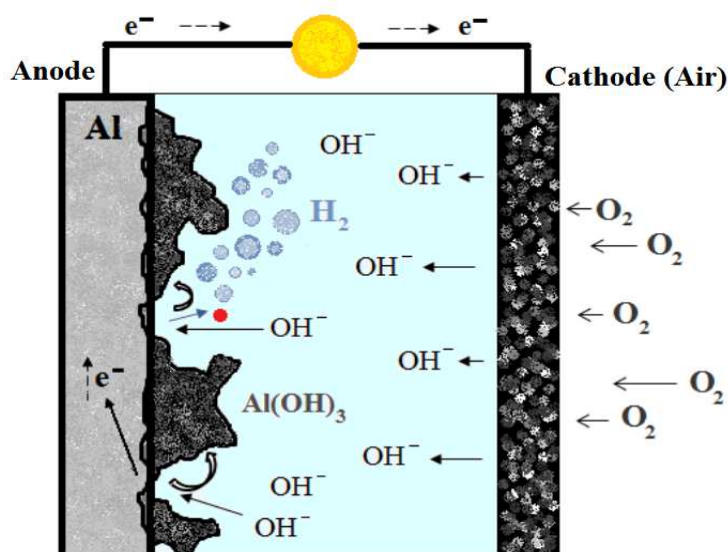


Figure I.2 : Principe de fonctionnement des batteries Al/Air.

Partie B : Les inhibiteurs de corrosion

I. B.1. Définitions de l'inhibiteur

« Inhiber » est un mot dérivé du latin "inhibere" qui signifie arrêté, retenir. Substance qui inhibe, ralentit ou empêche un processus, elle fait obstacle [25]. En chimie, un inhibiteur est un composé qui inhibe, ralentit fortement une réaction chimique. Il agit de manière plus ou moins importante sur la vitesse de réaction (facteur cinétique). [26] En corrosion, selon la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [25], « un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ».

I. B.2. Propriétés d'un inhibiteur

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter ses caractéristiques physico-chimiques.
- Être stable aux températures d'utilisations, ainsi qu'en présence d'autres constituants du milieu, notamment les oxydants.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité et de protection de l'environnement et peu coûteux [27].

I. B.3. Classes des inhibiteurs

I. B.3.1. Selon leurs natures

- **Inhibiteurs organiques**

Ils sont généralement constitués de deux parties, l'une hydrophobe composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et l'autre hydrophile, composée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonâtes (-SO₃H) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels) [27]. En général, ils contiennent un hétéroatome (N, O, S, P) susceptible d'échanger des électrons avec le métal [27]. Ils sont de plus en plus utilisés pour des raisons d'écotoxicité.

- **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 assurent l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates, sont les plus importants anions inhibiteurs minéraux, et les ions Ca²⁺ et Zn²⁺ sont les plus importants cations inhibiteurs. Ces inhibiteurs sont moins utilisés et la plupart d'entre eux sont réglementés en raison de leurs toxicités et des problèmes qu'ils créent pour l'environnement [28].

I. B.3.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique

La présence d'inhibiteurs de corrosion réduit la vitesse de corrosion (cinétique chimique). Leur action sera dépendante directement des processus électrochimiques de corrosion. Ils réagissent en formant des couches protectrices fines et denses sur les surfaces métalliques. Trois types d'inhibiteurs sont distingués :

- **Les inhibiteurs anodiques**

Ils agissent uniquement sur l'anode, en réduisant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif [29] jusqu'à ce qu'il y ait formation d'un film passif protecteur sur l'anode empêchant la réaction de dissolution électrochimique du métal (réaction anodique).

- **Les inhibiteurs cathodiques**

Ils agissent sur la cathode ; ils déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif et s'opposent à la réduction de l'oxygène dissous ou des ions H^+ (réaction cathodique). Ces inhibiteurs forment à pH élevé un film insoluble qui sert à protéger le métal [29].

- **Les inhibiteurs mixtes**

L'association des deux types d'inhibiteurs réduit le dosage global nécessaire par rapport à l'emploi d'un seul inhibiteur. Cet emploi mixte a été établi dans les années 1950 lorsque l'utilisation de formulations zinc-chromates a commencé à se répandre. L'emploi de zinc ($\sim 5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn^{2+}) en association avec des chromates permet d'appliquer des doses de chromates limité à 20-30 au lieu de 400-600 mg.L^{-1} [29].

I. B.3.3. Selon le mécanisme réactionnel

- **Par adsorption**

Les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent sur la surface du métal et donc elles réduisent la vitesse et le taux de corrosion par formation d'un film bloquant une partie de la surface [30]. Deux types d'adsorptions sont possibles : chimique (chimisorption) et physique (physisorption).

- ✓ **En physisorption** on distingue 3 types de liaisons : VDW, polaires et d'hydrogènes ; ce type d'adsorption conserve l'identité aux molécules adsorbées.
- ✓ **La chimisorption** quant à elle, consiste en la mise en commun d'électrons entre la surface métallique et la partie polaire de la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques (covalentes) plus stables et plus fortes [27].

- **Par passivation**

L'inhibition par passivation se traduit par le ralentissement notable de la vitesse de corrosion, due à la présence d'un film passif qui se forme généralement par oxydation [25].

- **Par précipitation**

La précipitation de sels minéraux ou complexes organiques peu solubles de certains inhibiteurs provoque la formation de films qui empêchent la dissolution anodique en réduisant l'oxygène en surface [25].

I. B.4. Comportement des inhibiteurs en milieu alcalin

Deux mécanismes essentiels expliquent l'action des inhibiteurs de corrosion en milieu alcalin :

- Renforcement d'une barrière préexistante, généralement une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'origine naturelle.
- Formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif. [31]

I. B.5. Les inhibiteurs spécifiques à l'aluminium et ses alliages

Pour chaque matériau, il existe généralement une famille d'inhibiteurs spécifiques pour une protection satisfaisante contre la corrosion. Pour l'étude de l'aluminium ou ses alliages en milieu alcalin (même neutre), divers inhibiteurs existent.

Tableau I.2 : Synthèse bibliographiques sur quelques inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu alcalin.

Alliage	Milieu	Inhibiteur	% d'inhibition	Références
AA 2024 T3	NaOH 0,01 M	RNC-12 Laurate de sodium	91%	[32]
AA 5754	NaCl	Extrait de pollen (solvant eau + ethanol)	> 90 %	[33]
AA5052	NaOH	L-cysteine		[34]
Al pure 99,99%	NaOH 4M	Ammonium quaternaire DDBAB (0,6 mmol/L)	56,3%	[35]
Al pure a 99%	KOH 4M	Surfactant (polyglucoside) + stannate de potassium (effet synergique)	94,14%	[36]
Al pure	NaOH 4M	Bromure de cétyl triméthyl ammonium (CTAB) + ZnO	98,6% (ZnO seul 96,3%)	[37]

I. B.6. Les inhibiteurs de corrosion et l'environnement

L'application d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus utilisées pour stopper la dégradation accélérée de l'aluminium et de ses alliages. Cependant les composés chimiques qui inhibent efficacement la corrosion, sont souvent toxiques et nocif pour l'environnement ; de ce fait, la recherche et le développement des produits d'inhibition respectueux de l'environnement s'avère très importante pour améliorer la biocompatibilité et la dégradabilité des produits chimiques et réduire la

pollution de l'environnement. [31] Pour cela avant de développer un inhibiteur de corrosion, il est important de prendre en compte les paramètres suivants : toxicité, biodégradation et bioaccumulation.

I. B.6.1. La toxicité

C'est la mesure de la capacité d'un produit toxique à provoquer des effets nocifs et néfastes sur la santé ou la survie de toute forme de vie. Selon les toxicologues et écotoxicologues la toxicité dépend de la dose, la synergie et la potentialisation. Une autre notion importante est le seuil, qui peut varier selon l'espèce, l'individu, l'âge et l'état de santé. L'expression de la toxicité auprès d'un organisme, est de trois types :

- la toxicité aigue,
- la toxicité sub-aigüe,
- la toxicité à long terme.

Toxicité aigüe : C'est la toxicité déduite dans un intervalle de temps court (exemple 24 h).C'est l'un des facteurs pris en compte pour l'étiquetage du danger des produits chimiques. Pour caractériser la toxicité et la dangerosité d'un produit, on détermine son DL_{50} (Dose Létale médiane).

DL_{50} : la dose de substance pouvant entraîner la mort de 50 % des animaux dans un lot, dans des conditions données, généralement avalées par des rats ; elle nous donne une première idée sur la toxicité d'une substance. Plus la **DL_{50}** est élevée, plus le produit est moins toxique. Le tableau I.3 montre les classes de toxicité selon le DL_{50} [34]

Tableau I.3. Classes de toxicité : Échelle de Hodge et Sterner.

DL_{50} orale (rat)	Indice de toxicité
≤ 1 mg/kg	Extrêmement toxique
De 1 à 50 mg/kg	Hautement toxique
De 50 à 500 mg /kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg /kg	Légèrement toxique
De 5000 à 15000 mg/kg	Presque pas toxique
$> \text{à } 15000$ mg /kg	Relativement inoffensif

I. B.6.2. La biodégradation

C'est la décomposition des matières organiques par des micros organismes (bactéries, champignons, algues...) en des composants dépourvus d'effets néfastes pour l'environnement (CO_2 , eau, méthane). C'est un paramètre à prendre en compte pour estimer l'influence et l'impact d'un composé sur l'environnement.

I. B.6.3. La bioaccumulation

C'est l'accumulation d'un contaminant dans les tissus d'un organisme vivant suite à son absorption à partir de son milieu de vie ou de sa consommation de proies contaminées [35]. Le potentiel de bioaccumulation se détermine habituellement à l'aide du coefficient de répartition Octanol/Eau, généralement donné sous forme logarithmique ($\log(K_{oe})$), le facteur de bioaccumulation FBA ; ou encore le facteur de bioconcentration FBC [36]. Les deux derniers mesurent la concentration d'une substance dans l'organisme par rapport à sa concentration dans le milieu ambiant. Selon la méthode de l'organisation de coopération et de développement économique (OCDE), une valeur du $\log(K_{oe})$ supérieur à 7, indique une capacité de bioaccumulation élevée dans un organisme donné, et donc un risque d'empoisonnement élevé.

I. B.7. Les inhibiteurs de corrosion à base de tensioactifs

I. B.7.1. Définition d'un tensioactif

Tensioactifs (ou surfactant en anglais), appelés aussi molécules amphiphiles, sont des agents qui ont la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions inter-faciales. Le plus ancien est le savon. Ils sont constitués d'une partie hydrophobe (lipophile), apolaire qui retient la matière grasse (miscible dans l'huile) et d'une partie hydrophile (lipophile), polaire et miscible dans l'eau [33] (Fig. I.3).

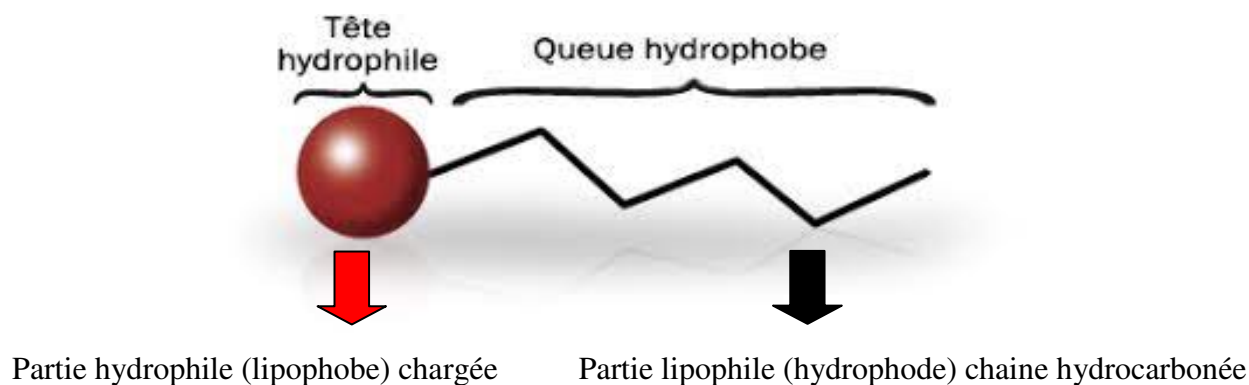


Figure I.3 : Schéma de la structure d'un tensioactif.

I. B.7.2. Application comme inhibiteur de corrosion

En tant qu'inhibiteurs de corrosion organiques spéciaux, les tensioactifs ont d'excellentes activités de surface [37] grâce à leurs parties hydrophile et hydrophobe. Ils ont tendance à diminuer la tension superficielle en s'adsorbant sur la surface des métaux et en formant un film compact qui déplace les molécules d'eau sur la surface. Cependant les recherches actuelles se limitent aux tensioactifs ioniques et non ioniques pour les alliages d'aluminium dans le milieu alcalin. Ceux amphotères, ils présentent

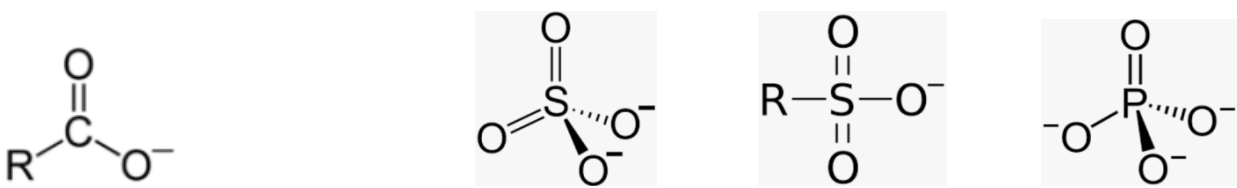
une meilleure biodégradabilité et sont respectueux de l'environnement, mais des études sur leur application comme inhibiteurs de corrosion pour les alliages d'aluminium sont rares [38].

II. B.7.3. Classification

Quatre classes de surfactants peuvent être distinguées, selon la nature de la partie hydrophile :

- **Tensioactifs anioniques**

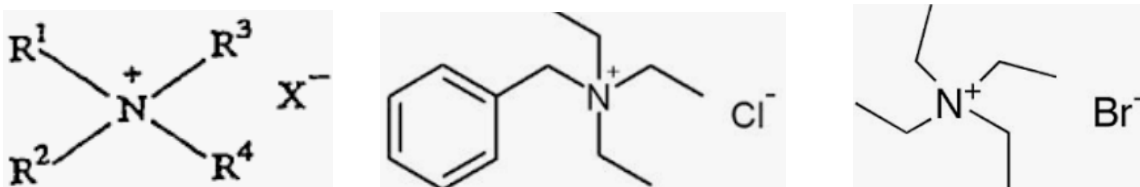
Leur partie hydrophile est un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse qui permet de former des émulsions d'huile dans eau. Les tensioactifs les plus utilisés industriellement sont :



Carboxylates : savons ($RCOO^-M^+$) Sulfates ($ROSO_3^-$) Sulfonâtes (RSO_3^-) Phosphates ($ROPO_3^{2-}$).

- **Tensioactifs cationiques**

Leur partie hydrophile est un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire (un atome d'azote chargé (+)).



Chlorure d'ammonium de triéthyle de benzyle Bromure de tétraéthylammonium

- **Tensioactifs amphotères (zwitterioniques)**

Leur partie hydrophile comporte au moins une charge (+) et une charge (-) avec la charge totale nulle, et se comporte comme anion en milieu basique et comme cation en milieu acide. Ils sont utilisés comme détergents. Les composés tensioactifs amphotères les plus répandus sont [34] :

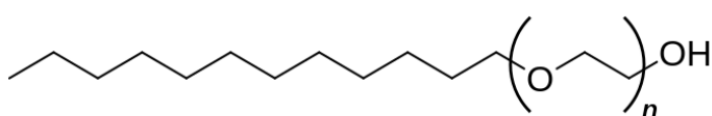


Les bétaines (La triméthylglycine : TMG) Les sulfobétaines (Sulfobetaine 8 (SB-8) : $C_{13}H_{29}NO_3S$).

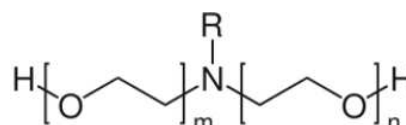
Bétaines = groupement ammonium quaternaire et acide carboxylique.

• **Tensioactifs non ioniques**

Ce sont des tensioactifs qui ne contiennent pas de groupes fonctionnels dissociables dans l'eau (non ionisables) et qui ne comportent donc pas de charge. Leur partie lipophile est constituée par une chaîne grasse plus ou moins longue, et leur partie hydrophile est aussi variable. Ils sont composés d'une partie polaire et d'une partie non polaire. La partie polaire (hydrophile) se compose principalement d'un groupement hydroxyle (-OH), éther (-OR) ou ester -CO-OR). La partie non polaire (lipophile) est constituée principalement d'une chaîne aliphatique (entre les 12^e et 18^e carbone).



L'alcool laurique éthoxylé



Le polyoxyéthylène amine (POEA)

Les tensioactifs non ioniques sont de bons détergents, émulsionnants et solubilisants. Ils ne sont pas sensibles aux variations de pH et ils sont compatibles avec tous les types de tensioactifs. [39]

Tableau I.4. Exemples de tensioactifs

Type	Exemple	Formule
Tensioactifs anioniques	- sulfates d'alcools gras, - sulfates d'alcools gras éthoxylés (éthersulfates) - alkylarènesulfonates ...	
Tensioactifs cationiques	- sels d'amines et polyamines grasses acycliques et hétérocycliques - sels d'ammonium quaternaire, - oxydes d'amines ...	
Tensioactifs amphotères	- bétaines...	
Tensioactifs non ioniques	- éthoxylats et propoxylats, - alcanolamides, - alkylpolyglucosides	

I. B.7.4. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Les étapes du mécanisme, présentées en figure I.4, sont décrites comme suit :

1. Lorsque le tensioactif est ajouté à la solution de corrosion en tant qu'inhibiteur de corrosion des métaux, les particules de corrosion et les molécules du surfactant sont uniformément réparties dans la solution. Elles interagissent avec la surface métallique (entité polaire) grâce au groupe hydrophile de l'inhibiteur contenant des atomes N, O et des liaisons insaturées, et au principe de compétition d'adsorption. L'adsorption des molécules du tensioactif sur le métal prend priorité sur celles des particules de corrosion ; elles forment un film inhibiteur qui ainsi sépare directement la surface métallique du milieu corrosif. De plus, la longue chaîne alkyle flexible (partie hydrophobe) peut également jouer un rôle dans l'épaississement du film inhibiteur formé [40]. Dans le cas de faibles concentrations du surfactant, il y a une légère adsorption des tensioactifs sur le substrat.
2. Avec l'augmentation de la concentration, les molécules du tensioactif s'agrègent. Autour de la concentration d'agrégation de surface (SAC), qui est essentielle pour l'inhibition de la corrosion, une monocouche de molécule de tensioactif relativement uniforme et poreuse, s'adsorbe et recouvre la surface métallique, ce qui protège relativement contre la corrosion.
3. Lorsque la concentration micellaire critique (CMC) du surfactant est atteinte, ces molécules peuvent former des agrégats comme les micelles en solution, de manière à ce qu'elles orientent généralement leurs queues hydrophobes vers celles des molécules de tensioactifs voisines et leurs groupes de tête hydrophiles vers les surfaces hydrophiles.
4. Sur le substrat, la croissance des agrégats, forme par adsorption des bicouches/multicouches et par agrégation des héli-micelles/micelles, ce qui contribue à une inhibition supplémentaire de la corrosion.

Un rendement élevé de l'inhibition de la corrosion est généralement obtenu au niveau du SAC si le tensioactif est un bon agent anticorrosion. Autour de la SAC et de la CMC, la surface métallique est supposée recouverte d'une monocouche et multicouches/micelles de tensioactifs, respectivement, et donc l'efficacité d'inhibition est plus importante [40].

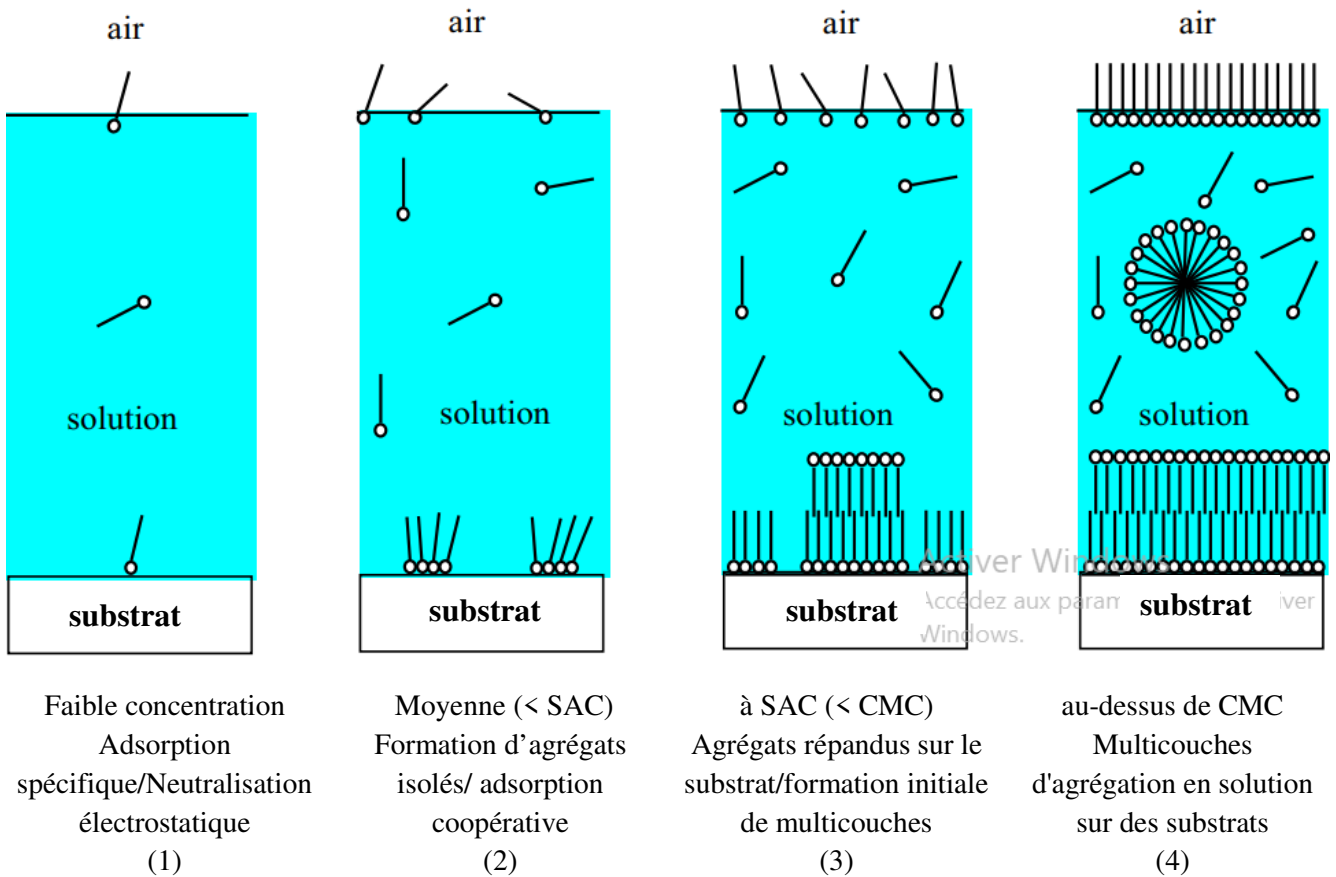
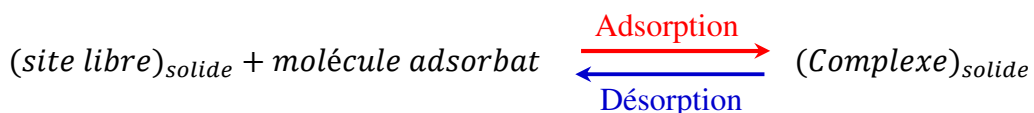


Figure I.4. Comparaison de l'agrégation des tensioactifs en solution et sur les surfaces en fonction de la concentration.

I. B.8. Les isothermes d'adsorption

Il est généralement admis que l'inhibition de la corrosion est due à l'adsorption de la molécule de l'inhibiteur à l'interface métal/solution. L'importance de ces isothermes d'adsorption est liée aux informations qu'elles fournissent sur les interactions entre les molécules et la surface métallique. La corrélation entre la couverture de surface, θ , et la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, C_{inh} , est souvent représentée par les isothermes classiques, à savoir : Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich... Le choix de l'isotherme d'adsorption dépend du taux de recouvrement, θ , et du meilleur ajustement obtenu après calcul du coefficient de corrélation R^2 [29].



- **Isotherme de Langmuir**

C'est un type simple de modèle d'équilibre d'adsorption, basé sur les hypothèses suivantes [30] :

- La surface adsorbante est uniforme,

- Chaque site actif n'adsorbe qu'une seule molécule = recouvrement monomoléculaire,
- Il n'ya pas d'interactions entre les molécules adsorbées et la surface est énergétiquement homogène (l'énergie d'adsorption est constante).

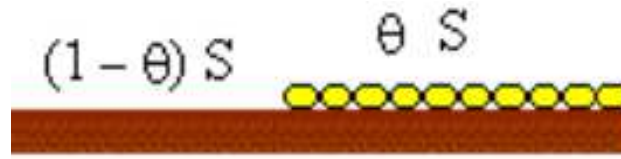


Figure I.5. Schéma de recouvrement monomoléculaire de la surface (S : site d'adsorption).

En suppose de ce qui précède, que la vitesse d'adsorption, V_{ads} , est proportionnelle à la fraction de la surface non couverte $(1-\theta)$ et à la concentration en inhibiteur [41].

$$V_{ads} = k_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \dots \dots \dots \text{(Eq. I.10)}$$

Avec, k_{ads} : constante de vitesse de réaction d'adsorption ; C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Et la vitesse de désorption, V_{des} , est proportionnel à la surface couverte, c'est-à-dire θ :

$$V_{des} = k_{des} \cdot \theta \dots \dots \dots \text{(Eq. I.11)}$$

Avec, k_{des} : constante de vitesse de réaction de désorption.

Donc à l'équilibre dynamique, la vitesse d'adsorption = vitesse de désorption, soit :

$$k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = k_{des} \cdot \theta \dots \dots \dots \text{(Eq. I.12)}$$

L'équation de Langmuir sera donc :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left(\frac{k_{ads}}{k_{des}}\right) C_{inh} = K_{\acute{e}q} \cdot C_{inh} \dots \dots \dots \text{(Eq. I.13)}$$

En posant, $\frac{k_{ads}}{k_{des}} = K_{\acute{e}q} = K_L$: constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir, l'Eq. I.13 devient :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_L \cdot C_{inh} \dots \dots \dots \text{(Eq. I.14)}$$

Cette équation peut être linéarisée sous la forme :

$$\boxed{\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_L} + C_{inh}} \dots \dots \dots \text{(Eq. I.15)}$$

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$ est une droite de pente 1, qui permet de déterminer la constante de Langmuir à partir de l'ordonnée à l'origine.

Et le taux de recouvrement, $0 \leq \theta \leq 1$, est donné par :

$$\theta = \frac{K_L \cdot C_{inh}}{1 + K_L \cdot C_{inh}} \dots \dots \dots \text{(Eq. I.16)}$$

Et peut être calculé à partir de l'efficacité d'inhibition, $EI(\%)$, selon :

$$\theta = \frac{EI(\%)}{100} \dots\dots\dots (Eq. I.17)$$

• **Isotherme de Temkin (1940)**

C'est un type d'isotherme qui considère que la diminution de l'interaction adsorbant-adsorbé induit une diminution linéaire de l'énergie libre d'adsorption des molécules de l'adsorbé en fonction du taux de recouvrement, θ , et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées à la surface. Ce modèle est souvent utilisé pour les inhibiteurs organiques à base d'amine. L'équation de l'isotherme est : [42]

$$\frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} = K_T C_{inh} \dots\dots\dots (Eq. I.18)$$

Qui peut être simplifiée en : $\exp(-a\theta) = K_T C_{inh} \dots\dots\dots (Eq. I.19)$

Ou $\theta = \frac{1}{a} \ln K_T + \frac{1}{a} \ln C_{inh} \dots\dots\dots (Eq. I.20)$

où, a : une constante d'interaction entre les particules adsorbées, qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface, K_T : constante d'équilibre d'adsorption de Temkin.

Dans ce cas, $0,2 \leq \theta \leq 0,8$. Le tracé de $\theta = f(\ln C)$ est une droite.

• **Isotherme de Freundlich (1909)**

Cette isotherme est valable pour des surfaces hétérogènes et prédit une augmentation de la concentration de l'espèce ionique adsorbée à la surface du solide lorsque la concentration de certaines espèces en phase liquide est augmentée. Ce modèle implique que l'énergie d'adsorption décroît exponentiellement au point d'arrivée des centres d'adsorption d'un adsorbant [25]. L'équation de

l'isotherme est donnée par : $q_e = \left(\frac{x}{m}\right) = K_F C_{inh}^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (Eq. I.21)$

Avec, x = masse de l'adsorbé, m = masse de l'adsorbant, K_F et n : constantes de Freundlich dépendantes de la nature de l'adsorbé, de l'adsorbant et de la température [43].

Ou sous la forme : $\theta = K_F C_{inh}^\alpha \dots\dots\dots (Eq. I.22)$

α : Le degré de non linéarité ($0 < \alpha < 1$). L'allure de la courbe $\theta = f(\ln C)$ a la forme « S ».

La forme linéarisée : $\ln \theta = \ln K_F + \alpha \ln C_{inh} \dots\dots\dots (Eq. I.23)$

Pour ce modèle, le tracé de $\ln \theta = f(\ln C_{inh})$ est une droite de pente $\left(\frac{1}{n} \text{ ou } \alpha\right)$ et permet d'atteindre la constante de Freundlich à partir de l'ordonnée à l'origine.

Références :

- [1] Branko N. Popov, Corrosion engineering : Principles and Solved Problems, 2015, page 2.
- [2] Evert D. D. During, Corrosion atlas : A Collection of Illustrated Case Histories. Third, expanded and revised edition. 2018, page 3.
- [3] Branko N. Popov, Corrosion engineering : Principles and Solved Problems, 2015, pages 290-291
- [4] Christian Vargel, Corrosion of Aluminium, Second Edition 2002, pages 267-270.
- [5] Evert D. D. During corrosion atlas, A Collection of Illustrated Case Histories third, expanded and revised edition 2018 .
- [6] Christian Vargel, Corrosion of Aluminium, Second Edition, 2002, pages 188-189.
- [7] Christian Vargel, Corrosion of Aluminium, Second Edition, 2002 page 248.
- [8] Evert D.D. During corrosion atlas, A Collection of Illustrated Case Histories third, expanded and revised edition.2018
- [9] Philip A. Schweitzer, RE Encyclopedia of Corrosion Technology, 2004 page 28.
- [10] Philip A. Schweitzer, RE, Encyclopedia of Corrosion Technology, 2004 page29.
- [11] Christian Vargel, corrosion de l'aluminium, seconde edition, 2002, page 566.
- [12] almet-metal.com/informations-techniques/données-aluminium, 2012.
- [13] Xhanari, K., Fins̆gar, M. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions. Arabic journal of chemistry, 12 (2019) 4646-4663. [Doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009).
- [14] M. Piccolino, Luigi Galvani's path to animal electricity, Comptes Rendus Biologies. 329 (2006) 303–318. doi:10.1016/j.crv.2006.03.002.
- [15] S. Trasatti, 1799-1999: Alessandro Volta's "Electric Pile", Journal of Electroanalytical Chemistry. 460 (1999) 1–4. [Doi:10.1016/S0022-0728\(98\)00302-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00302-7).
- [16] P. Kurzweil, HISTORY | Electrochemistry, in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier,(2009) 533–554. [Doi:10.1016/B978-044452745-5.00007-1](https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00007-1).
- [17] R. Dell, D.A.J. Rand, Understanding batteries, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [18] S.S. Misra, Advances in VRLA battery technology for telecommunications, Journal of Power Sources. 168 (2007) 40–48. [Doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.005).
- [19] J.J. Lander, Sealed Silver-Zinc Batteries; Presented as Preprint 64-749 at the Third Biennial Aerospace Power Systems Conference, Philadelphia, Pa., September 1-4, 1964., in: Progress in Astronautics and Rocketry, Elsevier, (1966) 1101–1110. [Doi:10.1016/B978-1-4832-3056-6.50053-0](https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-3056-6.50053-0).
- [20] H. Arai, M. Hayashi, Primary batteries - aqueous systems |Zinc-Air, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, (2009) 55–61. [Doi:10.1016/B978-044452745-5.00101-5](https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00101-5).

- [21] Mikel Pino Martinez. Aluminium-Air Batteries : Study of commercial aluminium alloys as anodes. Thèse de Doctorat, University Autonoma de Madrid 2017.
- [22] Wang, Dapeng; Li, Heshun; Liu, Jie; Zhang, Daquan; Gao, Lixin; Tong, Lin. Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries. *Journal of power source*, volume 293, 2015, pages 484-491. [Doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.104](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.104)
- [23] D. Wang, L. Gao, D. Zhang, D. Yang, H. Wang, T. Lin, Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy by L-cysteine in alkaline solution. *Mater. Chem. Phys.*, 169 (2016) 142-151. [Doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.041](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.041)
- [24] www.electrical4u.com/aluminum-air-battery/
- [25] Azeddine Aliouali. Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Thèse de doctorat. Université de Batna 2 (2017).
- [26] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Inhibiteur_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Inhibiteur_(chimie))
- [27] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/>
- [28] Pascale Bommersbach. Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques. Thèse de doctorat. Ecole doctorale Matériaux de Lyon, 2005.
- [29] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion>
- [30] Von D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993, *Traité des Matériaux*. Vol 12. Lausanne (1993).
- [31] J. Dahdele, I. Danaee, G.R. Rashed. Thermodynamic and adsorption isotherm of n,n'-bis(2,4,6 trihydroxyacetophenone)-2,2 dimethylpropanediimine as a corrosion inhibitor on sa-210 steel in alkaline NaCl solution. *J Chil. Soc.*, 61 (2016) 3025. [Doi.org/10.4067/S0717-97072016000300003](https://doi.org/10.4067/S0717-97072016000300003).
- [32] T. Zheng, Jinyan Liu, Lu Wang, Jia Wang and Guixiao Jia, Corrosion inhibition of AA2024-T3 in alkaline solution by disodium-N-dodecyliminodiacetate: Experimental and theoretical studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 6, 26 (2021). [Doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126989](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126989)
- [33] T. Zheng, J. Liu, L. Wang, G. Jia, J. Wang, Eco-friendly rosin-based 6-dehydroabietic acylamino sodium as corrosion inhibitor for AA2024-T3 in alkaline solution by experimental and theoretical studies. *J. Molec. Liq.*, 328 (2021) 115506. [Doi:10.1016/j.molliq.2021.115506](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115506)
- [34] D. Wang, L. Gao, D. Zhang, D. Yang, H. Wang, T. Lin, Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy by L-cysteine in alkaline

- solution, *Materials Chemistry and Physics*, 169 (2015) 142-151. [Doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.041](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.041)
- [35] Y. Liu, H. Zhang, Y. Liu, J. Li, W. Li. Inhibitive effect of quaternary ammonium-type surfactants on the self-corrosion of the anode in alkaline aluminium-air battery. *Journal of Power Sources*, 434 (2019) 226723. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226723
- [36] S. Wu, Q. Zhang, D. Sun, J. Luan, H. Shi, S. Hu, Y. Tang, H. Wang, Understanding the synergistic effect of alkyl polyglucoside and potassium stannate as advanced hybrid corrosion inhibitor for alkaline aluminum-air battery, *Chemical Engineering Journal*, 383 (2019) 123162. doi.org/10.1016/j.cej.2019.123162
- [37] Cleide S.T. Araújo, Ione L.S. Almeida, Hélen C. Rezende, Suzana M.L.O. Marcionilio, José J.L. Léon, Túlio N. de Matos. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchemical Journal*, 137 (2018) 348-354. [doi:10.1016/j.microc.2017.11.009](https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.009)
- [38] J. Ryl, J. Wysocka, M. Cieslik, H. Gerengi, T. Ossowski, S. Krakowiak, P. Niedzialkowski, Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments. *Electrochimica Acta*, 304 (2019) 263-274. [doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.012](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.012)
- [39] M.-C. Martini. Tensioactifs. *EMC – Cosmétologie et dermatologie esthétique*, 1 (2006) 1-8. [Doi : 10.1016/S1283-0143\(06\)41985-3](https://doi.org/10.1016/S1283-0143(06)41985-3)
- [40] Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam, W. Durnie. A Review of Surfactants as Corrosion Inhibitors and Associated Modeling, *Progress in Materials Science*, 90 (2017) 159-223. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.006
- [41] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221
- [42] Temkin M.J., Pyzhev V., Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta Physiochim. USSR* 12,217–222, 1940.
- [43] Dob Karima. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda. (2018).

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

Le présent chapitre est consacré à la description du matériau, des électrolytes, et des montages utilisés afin de fixer une démarche expérimentale, assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques y sont présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Les méthodes d'analyse physico-chimique et de topographie de surface utilisées, permettant d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques, sont également décrites dans cette partie. Enfin, une approche théorique d'étude de la réactivité de la molécule inhibitrice est réalisée, dans le but d'appréhender la relation entre la structure moléculaire et électronique de ce composé, avec son mode d'adsorption sur la surface métallique.

II.1. Matériau et électrolytes

II.1.1. Matériau

Les essais de corrosion ont été effectués avec des échantillons de l'alliage d'aluminium AA1050, "commerciallement pur", classé dans la série 1000 (ou 1xxx), fournie par (PIMA ALGERIE), et sa composition chimique, en % massique, est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition massique de l'alliage d'aluminium

Eléments	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Mg	Ti	Al
% massique	0,05	0,05	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	balance

II.1.2. Electrolyte alcalin

Le comportement électrochimique de l'alliage AA1050, a été étudié au contact d'une solution basique (1 mole/L), préparée par dilution de l'hydroxyde de potassium (99%) avec de l'eau distillée. La solution est naturellement aérée ; elle est agitée au moyen d'un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique. Une agitation moyenne a été choisie pour homogénéiser la solution.

II.1.3. L'inhibiteur utilisé

La *Cocopropyl amide betaine* (CPAB), en anglais *Cocamidopropyl betaine* (CAPB), de formule chimique $C_{19}H_{38}N_2O_3$, est un composé organique dérivé de l'huile de noix de coco et du diméthylaminopropylamine. C'est un surfactant à caractère amphotère, disponible sous la forme d'une solution visqueuse jaune pâle, largement utilisé dans les produits cosmétiques et les détergents [1]. Sa structure chimique est donnée dans la figure II.1 et ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau II.2.

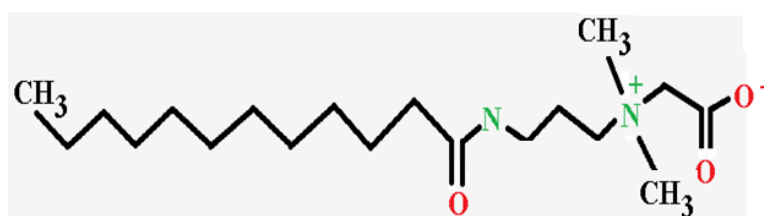


Figure II.1. Structure chimique du CPAB

Tableau II.2. Propriétés physico-chimique de la molécule CPAB [2]

Nom IUPAC	{[3-(dodécanylamino)propyl](diméthyl)ammonio} acétate
Formule chimique	$C_{19}H_{38}N_2O_3$
Masse molaire	342,5166 g/mol
Toxicité	Non toxique (DL50 = 2335 mg/kg rat/oral)
Biodégradabilité	Biodégradable (76% en 28 jours)
Bioaccumulation	Non bioaccumulable

II.2. Chaîne de mesures électrochimiques

Au cours de la présente étude, les essais électrochimiques ont été réalisés au moyen d'un Potentiostat Galvanostat VERSASTAT 3 (AMETEK- Princeton Applied Research), équipé d'un analyseur de fréquence intégré permettant des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Fig. II.2).



Figure II.2. Potentiostat/Galvanostat avec analyseur de fréquences intégré

Ce dispositif est contrôlé à partir d'un ordinateur équipé du logiciel **Versa Studio** pour l'acquisition des données. L'exploitation des courbes de Tafel a été assurée par le logiciel **Corr View** et les données d'impédance sont analysées à l'aide du logiciel **ZView**. Dans tous les cas, les mesures ont été réalisées au minimum deux fois afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

II.2.1. Cellule électrochimique

Les tests électrochimiques ont été effectués dans une cellule en verre pyrex d'une contenance de 150 mL. Sa double paroi permet la régulation de la température de l'électrolyte, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté (Fig. II.3.a). Elle est munie d'un couvercle à cinq orifices rodés, permettant de placer les éléments suivant : l'électrode de référence au calomel saturée ($E_{ref} = 0,224 \text{ V/ENH}$) (Fig. II.3.b),

l'électrode auxiliaire constituée d'une tige de graphite (Fig. II.3.c) et enfin l'électrode de travail qui consiste en la section droite d'un échantillon cylindrique de l'aluminium d'une surface active de $0,43 \text{ cm}^2$, enrobé à l'aide d'une résine chimiquement inerte.



Figure II.3. a) Cellule électrochimique, b) électrode de référence et c) contre électrode.

II.2.2. Préparation de l'état de surface de l'électrode de travail

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail (Fig. II.4) subit avant chaque essai électrochimique, un polissage mécanique de sa surface, à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie décroissante 240, 800, 1200 et 3000. Après polissage, l'échantillon est rincé abondamment à l'eau distillée et immédiatement introduit dans la cellule contenant la solution électrolytique.

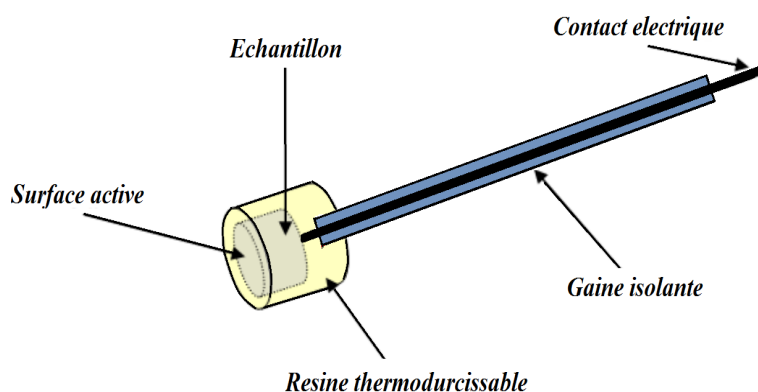


Figure II.4. Représentation schématique de l'électrode de travail

II.3. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

Cette partie donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales et théorique utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrode (Aluminium) / électrolyte (solution d'étude). Elles sont complétées par des analyses de surface, pour déterminer la topographie et la composition du film inhibiteur. Une approche

théorique est utilisée pour corrélérer les résultats expérimentaux aux descripteurs théoriques de la molécule inhibitrice, et élucider le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

II.3.1. Les techniques électrochimiques

II.3.1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert

Le potentiel à circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential), également désigné par potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, est la grandeur électrochimique la plus aisément accessible expérimentalement. Cette technique consiste à suivre le potentiel en fonction du temps ; c'est la seule mesure qui n'entraîne aucune perturbation de l'état d'un système. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence et apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire, nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'état stationnaire du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps (état stationnaire).

II.3.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques et méthode de Tafel

Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique. Elles rendent compte de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, transfert de charges, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques (i-E ou log i-E) est effectué en appliquant différents potentiels à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. Il en résulte un courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique, entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent et la densité de courant total est exprimée par la loi de Butler-Volmer [3] :

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT}} \right] \dots \dots \dots \text{(Eq. II.1)}$$

avec α_a et $\alpha_c = (1 - \alpha_a)$: les coefficients de symétrie anodique et cathodique ; i_0 la densité de courant de transfert de charge ($i_0 = i_{corr}$ dans le cas de corrosion) ; $\eta = (E - E_{corr})$: la surtension.

En polarisant fortement des deux côtés anodiques ($\eta \gg 100\text{mV}$) et cathodique ($\eta \ll 100\text{mV}$), un ou l'autre des termes de l'équation Butler-Volmer devient prédominant :

Pour $\eta \ll 0$ $i = i_c = -i_{corr} e^{\frac{-\alpha_c nF\eta}{RT}} = -i_{corr} e^{\frac{\eta_c}{\beta_c}}$ (Eq. II.2)

Et pour $\eta \gg 0$ $i = i_a = i_{corr} e^{\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}} = i_{corr} e^{\frac{\eta_a}{\beta_a}}$ (Eq. II.3)

Avec, $\beta_c = -\frac{RT}{\alpha_c nF}$ et $\beta_a = \frac{RT}{\alpha_a nF}$ les coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement.

Ces relations peuvent être linéarisées sous forme d'équations de Tafel :

Pour $\eta \ll 0$ $\eta_c = b_c \log|i| + b_c \log i_{corr}$ (Eq. II.4)

Et pour $\eta \gg 0$ $\eta_a = b_a \log|i| + b_a \log i_{corr}$ (Eq. II.5)

avec, $b_c = 2.3\beta_c$ et $b_a = 2.3\beta_a$ les pentes de Tafel anodique et cathodique, respectivement.

Le tracé de la courbe de polarisation dans le domaine de Tafel (Fig. II.5), en coordonnées semi-logarithmique $\log(i)-E$, permet de mettre en évidence les deux tangentes à la courbe anodique $1/b_a$ et cathodique $1/b_c$.

L'extrapolation de ces deux droites, au potentiel de corrosion, E_{corr} , permet de déterminer, au point d'intersection, la densité de courant de corrosion. Le point pour lequel $i = 0$ correspond à E_{corr} , en ce point les densités de courant anodique et cathodique sont égales en valeur absolue et coïncident avec la valeur de la densité de courant de corrosion i_{corr} : $i_a = |i_c| = i_{corr}$ (Eq. II.6)

Toutes les courbes de polarisation de la présente étude ont été enregistrées après un temps d'immersion de l'électrode de travail de 60 minutes, dans le sens de balayage cathodique-anodique et avec une vitesse de balayage de 2 mV/s.

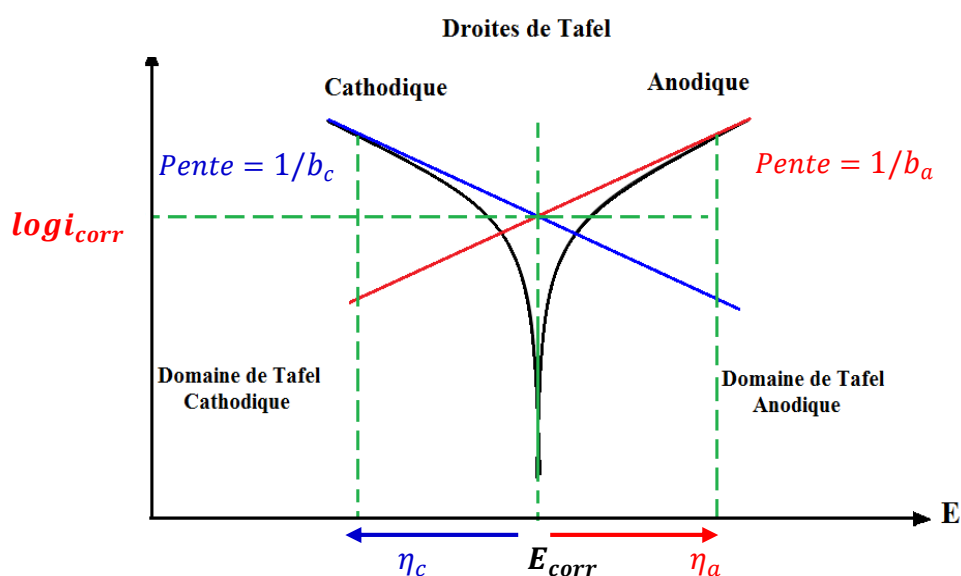


Figure II.5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [4]

II.3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

• Principe de la méthode

La mesure de l'impédance électrochimique est une méthode non destructive qui consiste à appliquer une perturbation (un signal alternatif) de faible amplitude, à l'état stationnaire d'un système électrochimique et à observer sa réponse pour atteindre un nouvel état stationnaire. Cette méthode permet ainsi, la séparation des différents processus (transfert de charges, transport de matière, adsorption, réaction chimique, etc.) sur la base de leur constante de temps.

Une perturbation sinusoïdale : $\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t$ (Eq. II.7)

Avec, ΔE : amplitude de la perturbation, $|\Delta E|$: module indépendant de ω , $\omega = 2\pi f$: pulsation en rad/s, f : fréquence en Hz.

Induit une réponse sinusoïdale : $\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \phi)$ (Eq. II.8)

Déphasé d'un angle ϕ par rapport à la perturbation.

Avec, $|\Delta I|$ dépend de ω

Les systèmes électrochimiques, généralement, sont non-linéaires et non-stationnaires mais dans ces conditions (faible perturbation), on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps [5].

L'impédance électrochimique Z est une grandeur complexe qui dépend de la pulsation :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(t)}{\Delta i(t)} = \frac{|\Delta E|e^{i\omega t}}{|\Delta i|e^{i(\omega t - \phi)}} = |Z|e^{j\phi} = |Z|\cos\phi + j|Z|\sin\phi \dots\dots\dots (Eq. II.9)$$

En d'autres termes : $Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega)$ (Eq. II.10)

Avec, $j = \sqrt{-1}$; $Z_{Re}(\omega)$ et $Z_{Im}(\omega)$ en Ohms sont les parties réelle et imaginaire de l'impédance Z ;

Module de Z : $|Z| = \sqrt{(Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2}$ (Eq. II.11)

Argument de Z : $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) = \text{Arctan}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right)$ (Eq. II.12)

En introduisant la perturbation, on a introduit la fréquence, de ce fait, l'impédance électrochimique du système est déterminée dans une large gamme de fréquence (du mHz jusqu'à KHz).

• **Représentation des diagrammes d'impédance**

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(\omega)$ sont couramment utilisées :

- Diagramme de Nyquist : représente la partie imaginaire en fonction de la partie réelle :

$$-Z_{Im}(\omega) = f(Z_{Re}(\omega))$$
- Diagramme de Bode : représente le logarithme du module de la fonction de transfert ainsi que la phase (ϕ) en fonction du logarithme de la fréquence

le module : $\log(|Z(\omega)|) = f(\log(f))$

et le déphasage : $\phi = f(\log(f))$

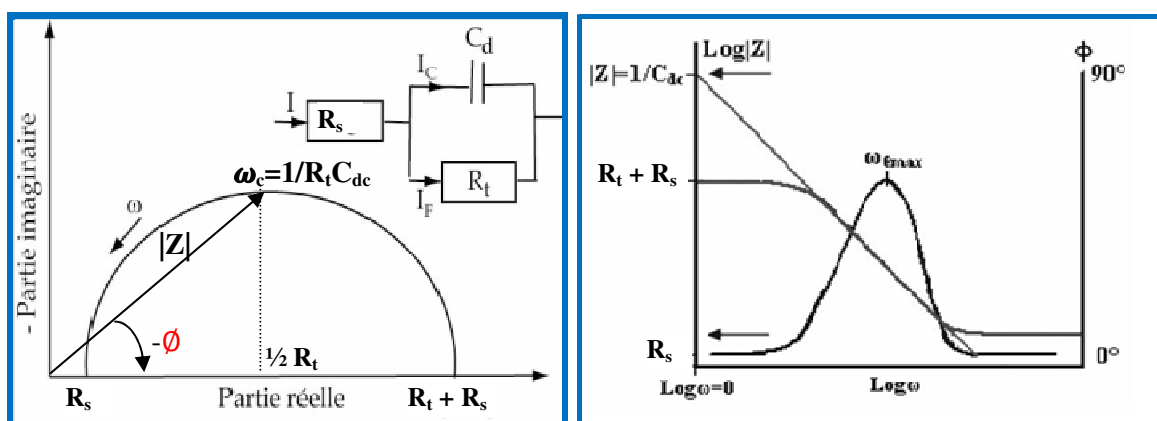


Figure II.6: Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de a) Nyquist et b) Bode dans le cas d'un processus de transfert de charge [6]

• **Exploitation des diagrammes d'impédance électrochimique**

Le tracé d'un diagramme d'impédance requiert son exploitation ultérieure ; pour ce faire, il faut déduire le schéma du circuit électrique équivalent décrivant au mieux l'interface métal / solution (figure II.7). La détermination du circuit électrique équivalent, n'est pas chose aisée, en particulier lorsque le diagramme d'impédance enregistré, présente plusieurs constantes de temps. Diverses méthodes ont été mises au point dans le but d'obtenir un ajustement optimal, entre les diagrammes expérimentaux obtenus et les diagrammes théoriques [7]. L'interface métal/électrolyte [6], est modélisée par le circuit de Randles (Fig. II.7), composé de la résistance de l'électrolyte, R_e , en série avec la résistance de transfert de charge R_t qui est en parallèle avec la capacité de double couche C_{dc} . Souvent une dispersion en fréquence (aplatissement des boucles), habituellement décrite par à une variation de capacité, attribuée à une hétérogénéité de la surface, est exprimée par une pseudo-capacité en termes de CPE (Constant Phase Element) qui permet d'ajuster les déviations par rapport à un comportement capacitif idéal.

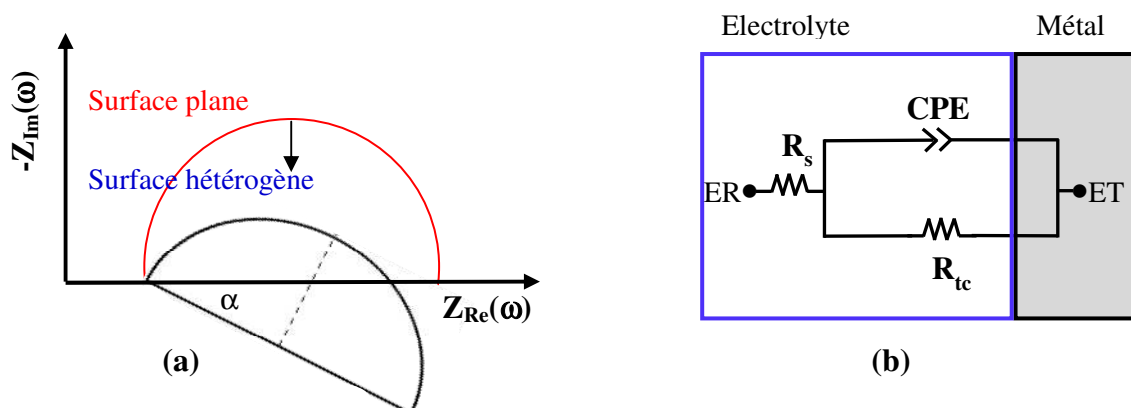


Figure II.7. (a) Diagramme d'impédance décentré sous l'axe des réels ; (b) circuit électrique équivalent d'une interface présentant un CPE

Dans ce travail, les diagrammes d'impédance électrochimique ont été tracés au potentiel de corrosion, à différentes concentrations et à différentes températures. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude de 10 mV avec 6 points par décade. [7]

II.4. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface

II.4.1. Microscopie optique

Le microscope optique est un appareil qui permet de mettre en évidence les états de surface de l'échantillon ayant subi des essais d'immersion dans différents milieux d'études sans et avec inhibiteur. Il est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un petit échantillon et de séparer les détails de cette image. C'est une technique précieuse pour mettre en évidence des hétérogénéités et la rugosité des surfaces. Le microscope optique utilisé est de la marque *NIKONECLIPSE LV100ND* (figure II.8).



Figure II.8. Microscope optique utilisé

II.4.2. Spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge (IR) des échantillons déposés sur polymères a été effectuée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), fonctionnant en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*). Cette technique permet de déterminer les différents types de liaisons chimiques d'une molécule et aussi d'identifier les groupes caractéristiques. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance ; l'ATR se sert du phénomène de réflexion, lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense à un milieu moins dense [8].

Son principe consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR on travaille donc au-delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, sur des profondeurs de pénétration de l'ordre de 1 à 2 μm .

Le phénomène d'absorption dans l'infra-rouge est un domaine qui intéresse le plus les chimistes. Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement IR cela modifie l'état de vibration de ses liaisons. La spectroscopie IR fait appel au domaine IR moyen dont le faisceau est de longueurs d'onde, λ , comprises entre 2,5 et 25 μm , ce qui correspond à un intervalle de nombre d'onde, $\sigma = 1/\lambda$, entre 4000 et 400 cm^{-1} . Il englobe les fréquences de vibrations liées à la variation de l'énergie de vibration des liens intramoléculaires. Ceux-ci sont caractérisés par leur bande d'absorption qui est propre à chaque liaison. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Ainsi, l'intensité du faisceau émis (la transmittance en %) en fonction du nombre d'onde, σ (unité cm^{-1} la plus couramment utilisé en spectrométrie IR), permet d'obtenir un spectre IR de l'analyte, avec l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence ($\nu = \sigma c$), et donc à l'énergie du rayonnement absorbé ($E = h \nu$).

Cette technique a été utilisée pour analyser les poudres pures de l'inhibiteur étudié et de la couche adsorbée sur la surface du métal, après 1 heure d'immersion dans les solutions inhibitrices. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode transmittance, à l'aide d'un spectromètre FTIR AGILENT 630 dans une plage de longueurs d'onde variant de 600 à 4000 cm^{-1} (Fig. II.9).



Figure II.9. Spectromètre FTIR Agilent 630 utilisé dans cette étude

II.5. Approche théorique

Les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité, notamment pour contribuer à élucider les mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. Dans ce travail, l'approche théorique a pour but d'étudier la réactivité des molécules organiques, testées comme inhibiteur de corrosion de l'alliage d'aluminium 1050 soumis à la solution agressive KOH 1 M.

II.5.1. Paramètres théoriques

Tous les calculs de chimie quantique ainsi que les différentes représentations schématiques sont été réalisés, en utilisant le programme SPARTAN 10 [9]. La structure géométrique des molécules étudiées est obtenue par une optimisation globale, caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (connue sous l'acronyme DFT pour Density Functional Theory) au niveau B3LYP (Becke-3-parameters-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d, p) en phase aqueuse [10].

La DFT est une méthode d'approche basée sur les lois de la physique quantique et l'électromagnétisme qui permet d'expliquer et prédire les structures négatoniques des systèmes composés de plusieurs atomes et d'en déduire leurs propriétés physico-chimiques. Combinée avec des méthodes de physique numérique, elle constitue la base de plusieurs méthodes de calcul ab-initio les plus efficaces et les plus utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres qui définissent les propriétés de divers matériaux et structures.

Les paramètres de chimie quantique à savoir : le gap énergétique (ΔE), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), l'indice d'électrophilie global (ω), la nucléophilicité (ε) et la fraction d'électrons transférés (ΔN), ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}) en utilisant les équations suivantes[11] :

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \dots \dots \dots \text{(Eq. II.13)}$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \dots \dots \dots \text{(Eq. II.14)}$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \dots \dots \dots \text{(Eq. II.15)}$$

Où : le potentiel d'ionisation ($I = -E_{\text{HOMO}}$) et l'affinité électronique ($A = -E_{\text{LUMO}}$).

L'indice d'électrophilie global (ω) est déterminé comme suit :

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \dots \dots \dots \text{(Eq. II.16)}$$

La nucléophilicité (ε) peut être définie comme l'inverse de l'indice d'électrophilie global :

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \dots \dots \dots \text{(Eq. II.17)}$$

Afin de prédire l'aptitude des molécules organiques à interagir avec les atomes d'aluminium et de déterminer l'inhibiteur le plus favorable à l'adsorption, la fraction d'électrons transférés (ΔN) entre les molécules d'inhibiteur et l'atome d'aluminium pouvait être calculé par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Al}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Al}} - \eta_{\text{inh}})} \dots \dots \dots \text{(Eq. II.18)}$$

où : χ_{Al} et χ_{inh} : sont les électronégativités absolues de l'aluminium et de la molécule d'inhibiteur respectivement, et η_{Al} et η_{inh} : sont les duretés globales de l'aluminium et de la molécule d'inhibiteur respectivement [12].

II.5.2. Propriété de réactivité locale

- **Le potentiel électrostatique moléculaire**

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP : Molecular Electrostatic Potential) est une méthode visuelle qui permet de distinguer la répartition de la densité électronique à l'échelle des atomes. Elle permet également de visualiser la taille et la forme des molécules. Le principe consiste à délimiter les surfaces moléculaires avec différentes couleurs, où le rouge représente la zone dont le potentiel électrostatique, associé aux sites réactifs électrophiles, est négatif et la couleur bleue met en évidence le centre favorable aux attaques nucléophiles ; le potentiel électrostatique correspondant est positif.

Références

- [1] A. Erfani, NH. Flynn, JD. Ramsey, CP. Aichele, J. Mol. Liq., 295 (2019) 111631.
- [2] coca-betaine_fds5c_ghs.pdf-fiche technique cpab, interchimie contour français, édition 5, 2014.
- [3] R. Geef, Instrumental Methods in Electrochemistry, V.2, New York, John Wiley & Sons, (1985).
- [4] R. de Levie, Advances in Electrochemistry and Electrochemical engineering, Wiley, New York, 6 (1967) 329.
- [5] I. Frateur, « Incidence de la corrosion des matériaux ferreux sur la demande en chlore libre en réseaux de distribution d'eau potable », Thèse de Docteur de l'université Paris VI, Paris (1997).
- [6] K. Rahmouni, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie -Paris 6 et l'Université Ibn Tofail- Maroc (2005). <http://www.theses.fr/2005PA066458>.
- [7] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, tome 2, Paris : Masson (1993). ISBN : 2-225-84177-2
- [8] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of instrumental analysis, 6th Edition, p. 243-244.
- [9] R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc., 121(1999)1922–1924.
- [10] R. G. Pearson, Inorg. Chem., 27 (1988) 734–740.
- [11] A. Kokalj, Electrochim. Acta., 56 (2001) 745–755.
- [12] X. Luo, C. Dong, Y. Xi, C. Ren, J. Wu, D. Zhang, X. Yan, Corros. Sci., 187 (2021) 109492.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Cette partie est consacrée à l'évaluation électrochimique des performances d'inhibition du CPAB et à l'analyse de surface des échantillons étudiés, dans une solution KOH 1 M à une température de (298 °K), ainsi qu'à une étude théorique qui nous permet de mettre en évidence la relation entre la structure moléculaire du CPAB et son mécanisme d'inhibition.

III.1. Caractérisation électrochimiques

III.1.1. Courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP)

La variation du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps, de l'alliage AA1050 immergé dans une solution de KOH 1 M sans et avec différentes concentrations de CPAB à 298K, est présentée dans la figure ci-dessous (Fig. III.1).

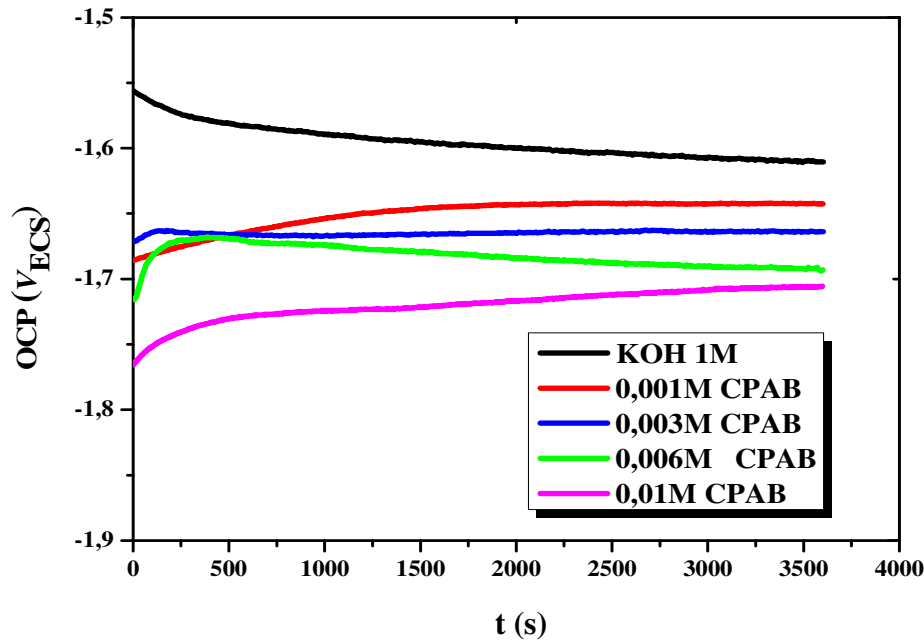


Figure III.1. Courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps de AA1050 dans KOH 1 M à 298 K, en présence et en absence de différentes concentrations de CPAB

Le potentiel de corrosion, E_{corr} , de l'aluminium dans la solution KOH, diminue durant les 1000 premières secondes d'immersion ce qui est dû à l'activation de l'électrode, pour atteindre un potentiel d'équilibre stable de $-1,6 \text{ V}_{ECS}$ à environ 2250 secondes.

Lors de l'introduction du tensioactif à la solution corrosive le potentiel augmente pendant les 250 premières secondes, puis se stabilise. Un léger shift négatif de l'OCP est observé par rapport à la solution alcaline seule ; au fur et à mesure que la concentration du tensioactif augmente, le potentiel de l'électrode converge vers des valeurs plus négatives. Au bout de 3000 secondes l'OCP atteint un état d'équilibre quel que soit la concentration en CPAB. Notant que la valeur du potentiel la plus négative, ($-1,72 \text{ V}_{ECS}$), est observée à une concentration de 0,01 M de CPAB.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le comportement à la corrosion de l'aluminium dans une solution alcaline KOH 1M avec et sans différentes concentrations de CPAB, a été étudié en détail par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La figure III.2 répertorie les diagrammes de Nyquist de l'aluminium / KOH en absence et en présence du tensioactif.

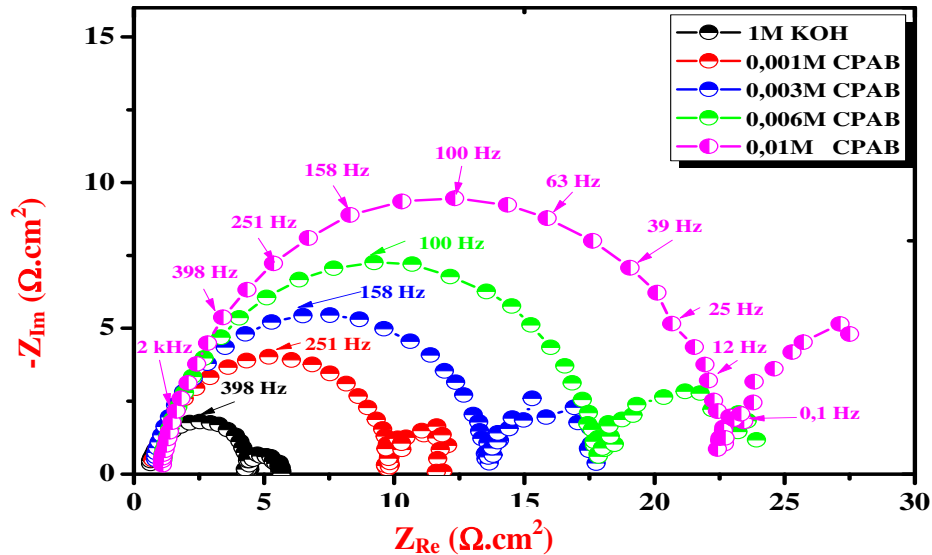


Figure III.2. Spectres d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans une solution KOH 1 M à 298 K, sans et avec différentes concentrations de CPAB.

Les spectres d'impédances contiennent une grande boucle capacitive à haute fréquence, une petite boucle inductive aux fréquences intermédiaires et une boucle capacitive à basses fréquences. [3] L'allure des diagrammes reste inaltérée en présence de CPAB, révélant que l'ajout de tensioactifs ne modifie pas le mécanisme de corrosion de l'aluminium dans la solution alcaline.

Le circuit électrique équivalent, comme illustré sur la figure III.3, a été utilisé pour simuler les données des impédances, qui sont ensuite présentées dans le tableau III.1. En effet, tous les fitting ont été effectués avec un coefficient χ^2 de l'ordre de 10^{-4} validant ainsi ce modèle. Dans ce modèle, R_s est la résistance de la solution, CPE_1 est l'élément à phase constante qui traduit la non idéalité de la capacité de double couche (C_{dl}) et qui rend compte des hétérogénéités de la surface. CPE_1 est reliée en parallèle avec la résistance de transfert de charge, R_{tc} , attribuée à la première boucle capacitive à hautes fréquences, liée au processus de transfert de charge de la réaction rédox $Al \leftrightarrow Al^+$, qui est considéré comme l'étape de détermination des taux de corrosion dans le processus de la dissolution de l'aluminium [1]. La boucle inductive peut être due à l'adsorption des produits de corrosion intermédiaires sur la surface de l'aluminium,

représentée par une inductance L , reliée en série avec sa résistance R_L . La boucle capacitive à basses fréquences, pourrait être attribuée à la réaction $Al^+ \leftrightarrow Al^{3+}$ [2].

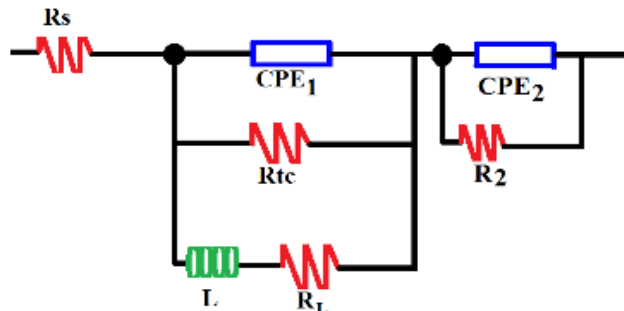


Figure III.3. Le circuit électrique équivalent modélisant les diagrammes d'impédances électrochimiques.

Un exemple de l'ajustement paramétrique des diagrammes d'impédances grâce au circuit équivalent proposé ($R_s(Q_1R_{tc})(R_L L)(Q_2R_2)$), est correctement illustré sur la figure III.4. Le circuit choisi s'adapte bien et traduit convenablement le comportement de l'interface Al/milieu corrosif et rend compte du caractère dominant d'une cinétique de transfert de charge par rapport aux autres processus.

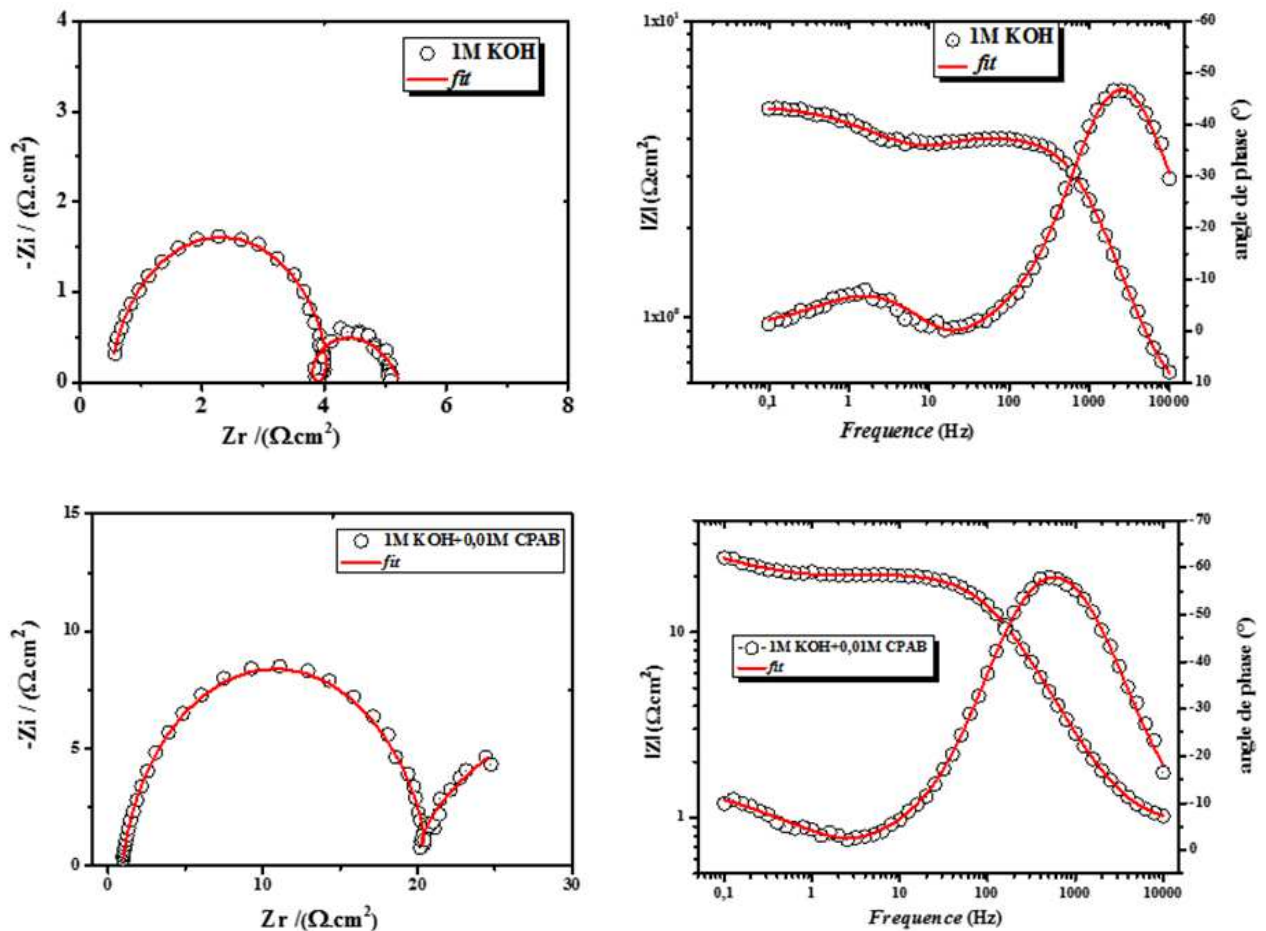


Figure III.4. Résultats du fit du spectre d'impédance de l'aluminium dans KOH 1 M sans et avec la concentration optimale de CPAB.

Tableau III.1. Paramètres d'impédance de l'aluminium dans KOH 1 M, avant et après l'addition de différentes concentrations de CPAB à 298 K.

[CPAB] (M)	R_s $\Omega.cm^2$	R_{tc} $\Omega.cm^2$	CPE_1 $\mu\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$	n_1	L H.cm ²	R_L $\Omega.cm^2$	CPE_2 $\mu\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$	n_2	R_2 $\Omega.cm^2$	R_P $\Omega.cm^2$	EI (%)
0	0,49	3,57	88,31	0,94	0,13	16,99	1,282	0,66	1,8	4,75	/
0,001	0,69	8,20	88,6	0,92	1,74	38,03	0,81	0,73	4,19	10,93	56,54
0,003	0,64	11,92	118,3	0,88	2,79	59,33	0,86	0,78	8,33	18,25	73,97
0,006	0,87	15,46	124,37	0,88	5,13	75,35	0,82	0,75	10,65	23,47	79,76
0,01	0,91	19,43	154,25	0,88	8,78	95,2	0,85	0,59	16,52	32,63	85,44

La présence de CPAB augmente la taille de la première boucle capacitive, indiquant que la résistance à la corrosion de l'aluminium est améliorée. De plus, les résultats du tableau III.1 montrent que l'ajout du tensioactif augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge, R_{tc} , indiquant que le tensioactif forme un film protecteur limitant l'auto-corrosion de l'aluminium. En outre, la boucle inductive tend à disparaître lorsque la concentration de CPAB augmente, ce qui indique que l'ajout de l'inhibiteur peut réduire l'accumulation de produits de corrosion intermédiaires sur la surface de l'aluminium [4].

Le module d'impédance, $|Z|$, illustré sur le diagramme de Bode (figure III.4.a) aux basses fréquences, augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, reflétant ainsi l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'aluminium dans la solution corrosive KOH, par le biais de l'adsorption des molécules inhibitrices [5] qui bloquent les sites actifs. Il est à remarquer également un shift de l'angle de phase (figure III.4.b), aux moyennes fréquences, vers les valeurs négatives, en fonction des ajouts de l'inhibiteur. Ce phénomène traduit le renforcement de l'adsorption de CPAB sur la surface métallique. Nous notons la présence de deux pics dans les diagrammes d'angle de phase confirmant l'existence de deux constantes de temps [6].

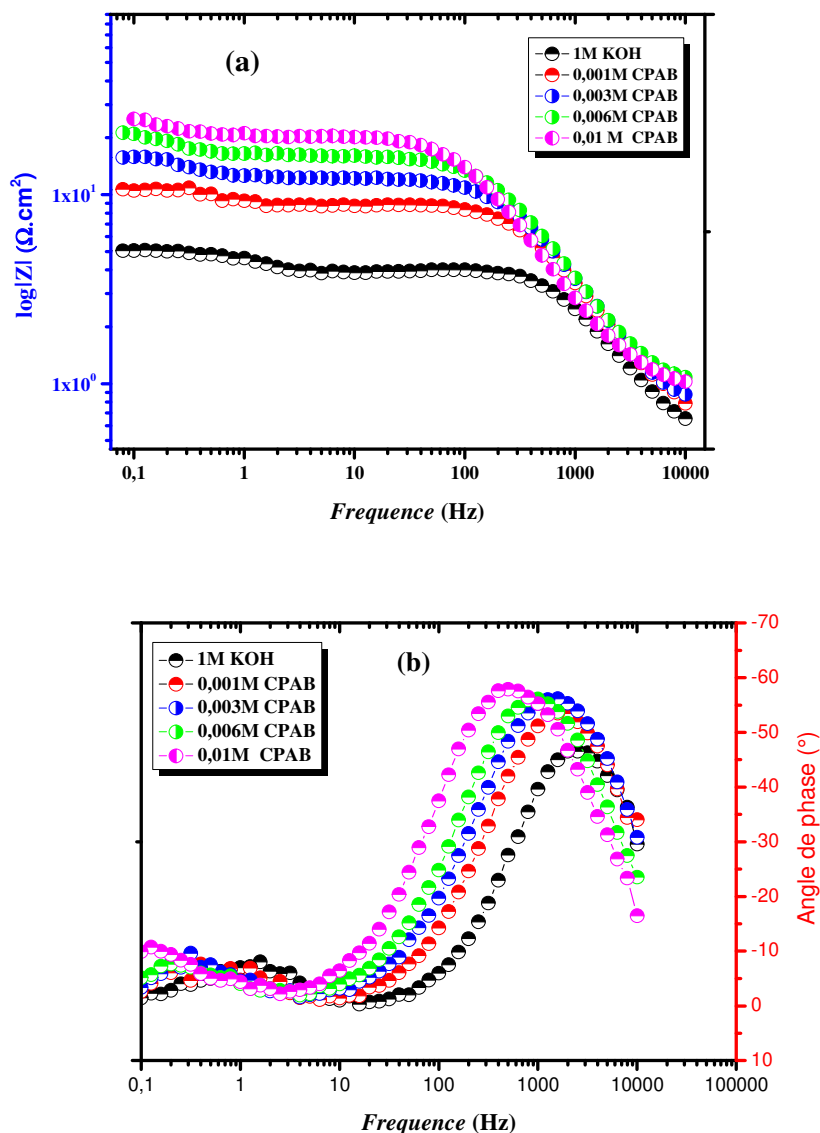


Figure III.5. L'amplitude et l'angle de phase du diagramme de Bode de l'aluminium dans une solution KOH 1 M sans et avec différentes concentrations de CPAB à 298 K

Les valeurs des paramètres d'impédance et de l'efficacité inhibitrice ($IE\%$), de tous les systèmes électrochimiques étudiés, sont consignées dans le tableau III.2. En effet, la résistance globale de polarisation (R_p) enregistre une augmentation à mesure que la concentration de CPAB augmente. Ceci atteste de la réduction de l'agressivité de la solution vis-à-vis de l'aluminium, engendrée par l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique formant une couche protectrice. L'efficacité inhibitrice ($IE\%$) est calculée à partir des valeurs de la résistance de polarisation (R_p), selon la relation suivante :

$$IE(\%) = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} \times 100 \dots\dots\dots (Eq. III.1)$$

où, R_p et R_{p0} représente la résistance de polarisation dans la solution inhibée et non inhibée, respectivement.

Et la résistance globale de polarisation est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$R_p = R_s + \frac{R_{tc} * R_L}{R_{tc} + R_L} + R_2 \dots\dots\dots \text{(Eq. III.2)}$$

Où, R_s est la résistance de la solution ; R_p est la résistance de polarisation globale ; R_{tc} est la résistance de transfert de charge ; R_L est la résistance de l'inductance.

L'efficacité inhibitrice optimale est de 85 %, enregistrée avec l'ajout de 0,01 M de l'inhibiteur. De toute évidence, le tensioactif forme une couche protectrice sur la surface de l'aluminium limitant l'accès des ions hydroxydes.

III.1.3. Courbes de polarisation potentiodynamiques

L'effet d'inhibition de tensioactif sur le comportement de la corrosion de l'anode AA1050 dans la solution alcaline, est étudié en utilisant la technique de polarisation potentiodynamiques. La figure III.6 représente les courbes de polarisation pour l'alliage d'aluminium dans une solution dans KOH 1 M, en présence et en absence de différentes concentrations de CPAB à 298 K. Le Tableau III.2 répertorie les paramètres électrochimiques, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel anodique (b_a), la pente de Tafel cathodique (b_c), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et l'efficacité d'inhibition de la corrosion ($EI\%$), sont calculées en tenant compte des valeurs des densités de courant de corrosion selon l'équation suivante.

$$EI(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} * 100 \dots\dots\dots \text{(Eq. III.3)}$$

où, I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ sont les valeurs de densités de courant de corrosion dans la solution sans et avec inhibiteur, respectivement.

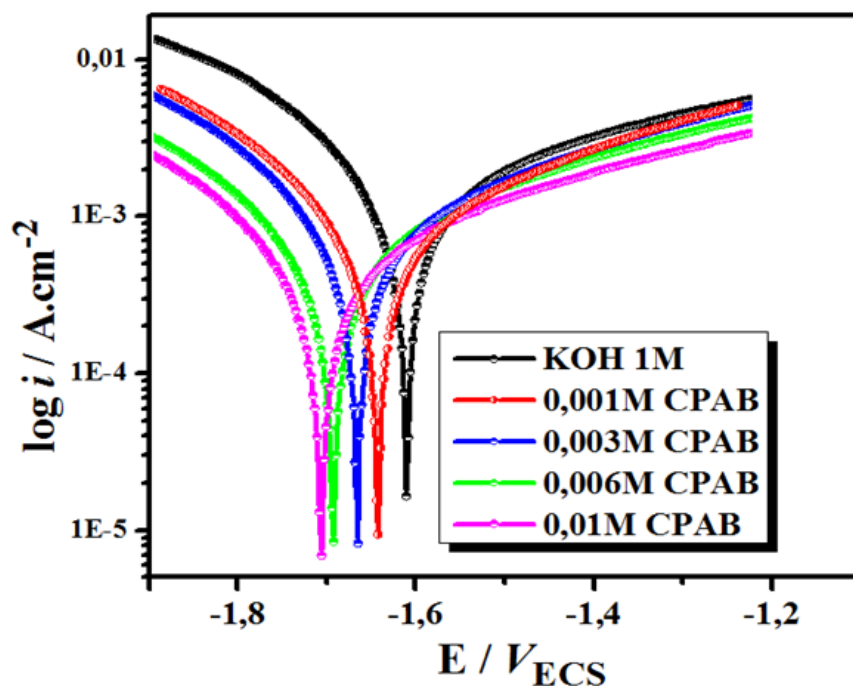


Figure III.6. Effet de la concentration de CPAB sur les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'aluminium dans KOH 1 M à 298 K

Comme le montre la figure III.6, la présence de CPAB n'a pas modifié l'allure générale des courbes de Tafel, ce qui signifie que le mécanisme de corrosion de l'aluminium reste inchangé. Il est à noter qu'au fur et à mesure que la concentration augmente, les droites cathodiques de Tafel subissent un décalage aux densités de courant les plus faibles. Contrairement, aux droites de Tafel anodiques, l'influence du tensioactif peut être considéré négligeable.

Le mécanisme de corrosion de l'aluminium immergé dans une solution alcaline comprend les étapes suivantes [7] :

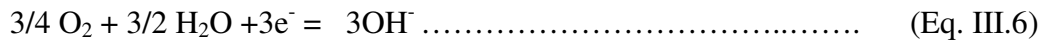
- Formation d'une couche d'hydroxyde due à la réaction anodique :



- Dissolution de la couche d'hydroxyde d'aluminium formée, brisée par des ions d'hydroxyde pour former des ions aluminates :



- Deux réactions cathodiques possibles, la réduction de l'eau et / ou la réduction de l'oxygène :



L'évolution sévère des bulles formées lors de la corrosion de l'aluminium dans la solution alcaline justifie la prédominance de la réduction cathodique de l'eau [8].

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques de la corrosion de AA1050 dans KOH 1 M sans et avec différentes concentrations du CPAB à 298 K.

[CPAB] (M)	E_{corr} (V _{ECS})	i_{corr} mA/cm ²	b_a (V/dec ⁻¹)	$-b_c$ (V/dec ⁻¹)	IE (%)	θ
0	-1,612	3,46	0,328	1,14	/	/
0,001	-1,642	1,45	0,378	0,97	58,09	0,58
0,003	-1,664	1,21	0,287	0,823	65,03	0,65
0,006	-1,692	0,88	0,256	0,656	74,56	0,74
0,01	-1,705	0,53	0,235	0,512	84,68	0,84

L'analyse des données consignées dans le tableau III.2 révèle que le potentiel de corrosion (E_{corr}) accuse un décalage négatif, en présence des différents ajouts d'inhibiteur dans le milieu corrosif. Il est important de signaler une différence de potentiel de (93 mV) mesurée dans la solution contenant 0,01 M de tensioactif, confirmant ainsi le mode d'action cathodique de CPAB [8]. Il en est de même pour les pentes de Tafel cathodique (b_c), qui diminue significativement avec l'augmentation des ajouts de tensioactif, indiquant ainsi que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur les sites actifs cathodiques de la surface métallique, par conséquent elles affectent le processus d'évolution de l'hydrogène [9]. Par ailleurs, au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue jusqu'à atteindre sa plus faible valeur à la concentration de 0,01 M, correspondant à la valeur optimale de 85% d'efficacité inhibitrice (IE%).

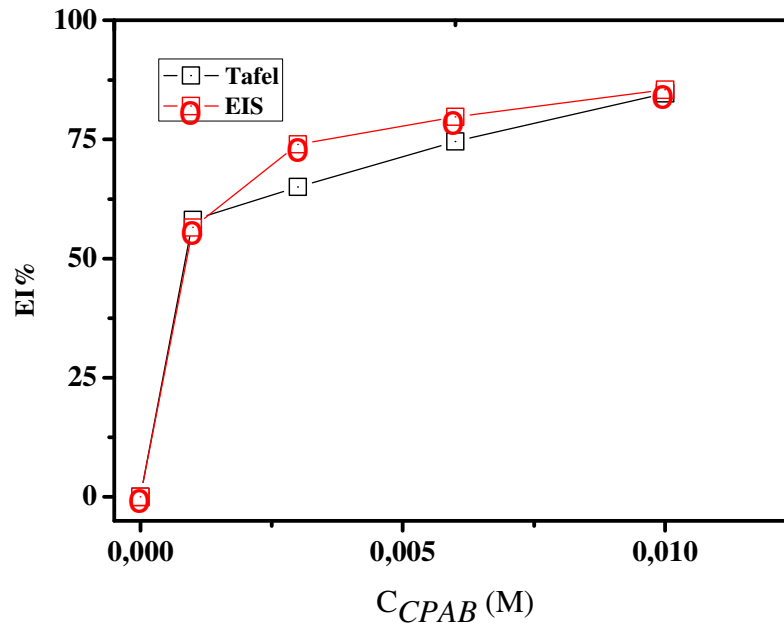


Figure III.7. Evolution de l'efficacité inhibitrice du tensioactif en fonction de la concentration.

La variation de l'efficacité inhibitrice, $EI\%$, de CPAB en fonction de sa concentration dans KOH 1 M, est représentée sur la figure III.7. Celle-ci montre que l'efficacité inhibitrice augmente en fonction des différents ajouts de CPAB. Lorsqu'on examine les taux d'inhibition de plus près, on constate que l'ajout de CPAB à la solution alcaline, entraîne une inhibition immédiate qui avoisine les 50% dès le premier ajout (0,001 M). L'inhibition atteint 85% après le quatrième ajout (0,01 M), au-delà de cette concentration l'inhibition reste quasiment constante.

Notons que les résultats des études électrochimiques obtenues, sont en bon accord, montrant conjointement que le tensioactif CPAB est efficace contre la corrosion de l'aluminium dans une solution molaire de KOH.

III.2. Isotherme d'adsorption

Il est généralement admis que les molécules organiques inhibent la corrosion, en milieux alcalins en s'adsorbant à l'interface métal-solution. Cette adsorption dépend de la structure chimique de la molécule, de la composition chimique de la solution, de la nature de la surface métallique, de la température ainsi que du potentiel électrochimique à l'interface métal-solution. Les isothermes d'adsorption telles que l'isotherme de Langmuir, de Freundlich ou de

Temkin...etc., sont utilisées afin d'élucider le mécanisme d'inhibition des inhibiteurs. Afin de tracer une isotherme donnée, le taux de recouvrement de surface θ , relatif à chaque concentration de l'inhibiteur, doit être préalablement déterminé.

Du fait que le mécanisme de corrosion de réduction de l'eau soit le même en présence et en absence de CPAB (en effet celui-ci agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs cathodique de métal), la vitesse de corrosion des alliages est alors proportionnelle au rapport de la fraction des sites occupés θ sur la fraction des sites non occupés $(1 - \theta)$. Les taux de recouvrement de surface (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur, ont été calculés à partir du rapport :

$$\theta = \frac{EI \%}{100} \dots\dots\dots (Eq. III.8)$$

Les essais effectués pour trouver l'isotherme adéquate, sur la base des coefficients de corrélation, nous ont conduits à sélectionner l'isotherme de Langmuir dont l'équation a été donnée au chapitre I (Eq. I.15).

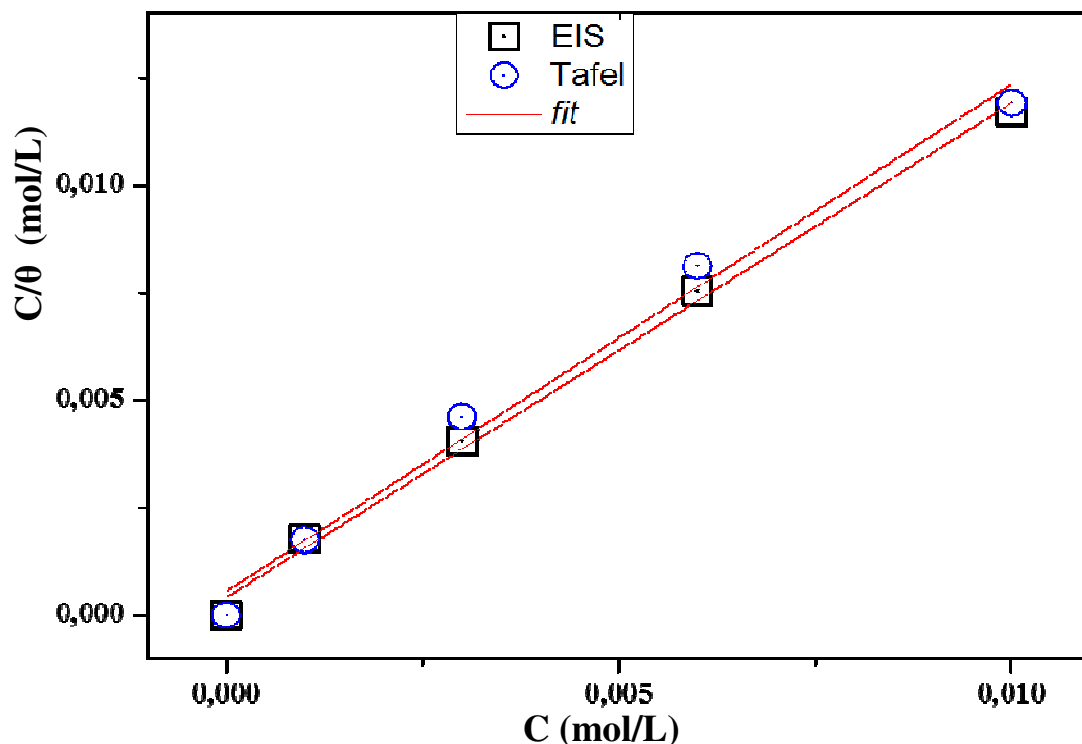


Figure III.8. Isothermes d'adsorption de Langmuir d'AA1050 dans KOH 1 M en présence de CPAB considérant les résultats EIS et de Tafel.

La régression linéaire (Fig. III.8) effectuée sur les points expérimentaux, obtenus par les deux méthodes électrochimiques (EIS et Tafel), nous donne une droite avec un coefficient de corrélation proche de 1, validant ainsi ce modèle.

La constante d'équilibre du processus d'adsorption, K_{ads} , est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^o) par la relation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp(-\Delta G_{ads}^o / RT) \Rightarrow \Delta G_{ads}^o = -RT \ln(55,5 \cdot K_{ads}) \dots \dots \text{(Eq. III.10)}$$

où, la valeur de 55,5 correspond au nombre de moles d'eau par litre ; $C_{H_2O} = 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$;

T : température absolue (298 K) ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^o , $-28,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-27,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$, obtenues à partir des mesures EIS et Tafel, respectivement, indiquent que le tensioactif est adsorbé spontanément à la surface de l'alliage d'aluminium [10]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}^o voisines de -20 kJ.mol^{-1} sont significatives d'interactions électrostatiques (adsorption physique), ce qui signifie que les forces d'interactions sont de type Van Der Waals et sont polaires avec des liaisons hydrogène. Des valeurs plus négatives que -40 kJ.mol^{-1} , impliquent un transfert de charges des molécules organiques vers la surface métallique, formant ainsi des liaisons de coordinance (chimisorption) [10]. Par ailleurs, on peut suggérer que l'inhibition de l'aluminium est due à la physisorption des molécules tensioactives sur la surface métallique, par le biais du groupement polaire.

Tableau III.3. Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour AA1050 dans KOH 1M en présence du CPAB.

Méthode	K_{ads} (L/mol)	ΔG_{ads}^o (kJ/mol)	R^2
EIS	1618,01	-28,11	0,998
Tafel	1096,63	-27,23	0,987

III.3. Caractérisation de l'état de surface

III.3.1. Microscopie optique

Dans le but d'évaluer la morphologie de l'état de surface de l'aluminium et afin de démontrer que l'inhibition de la corrosion est due principalement à la formation d'une couche de molécules organiques adsorbées à sa surface, nous avons fait appel à la microscopie optique (MO).

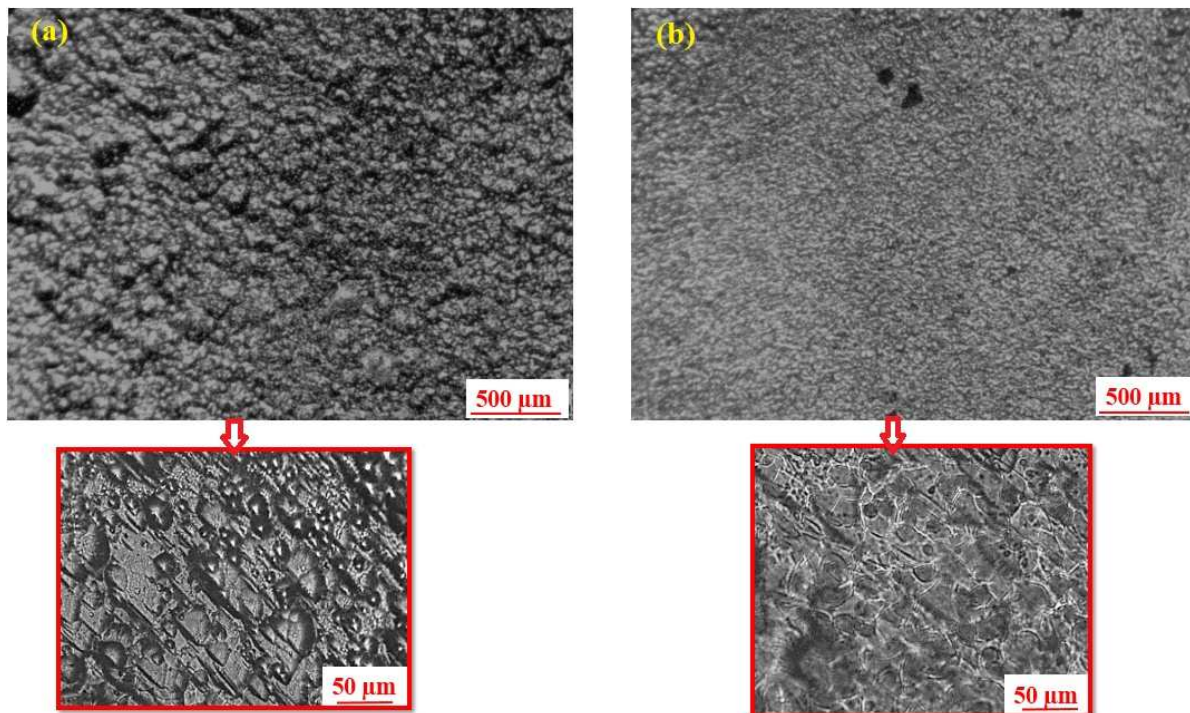


Figure III.9. Micrographies optiques de la surface de l'alliage AA1050 après 16 h d'immersion dans : a) KOH 1 M, b) KOH 1 M + 0,01 M du CPAB.

La figure III.9-b met en évidence l'état de surface de l'aluminium immergée durant 16 heures dans la solution KOH 1 M en présence de la concentration optimale de tensioactif (0,01 M). Cette surface est d'aspect régulier, à l'exception de quelques dépôts de taille moyenne. En revanche, la surface de l'aluminium, ayant séjournée dans la solution de KOH 1 M (Fig. III.9-a), est fortement endommagée suite à la dissolution accélérée de la matrice, où des dépôts grossiers sont nettement visibles et des aspérités pseudo-sphériques de taille plus ou moins significative, qui donnent de la rudesse à la surface. Il apparaît clairement que le composé organique utilisé, a assuré une protection conséquente en formant une couche adhérente à la surface de l'aluminium qui limite la corrosion.

III.3.2. Profilogramme de la surface

En vue d'appuyer les résultats obtenus lors des études de la microscopie optique sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en utilisant le tensioactif CPAB comme inhibiteur, et d'obtenir plus d'informations sur l'état de surface des échantillons, le profil de la surface des mêmes échantillons immergés dans les solutions inhibée et non inhibée, a été examiné, pour mieux cerner la différence de rugosité.

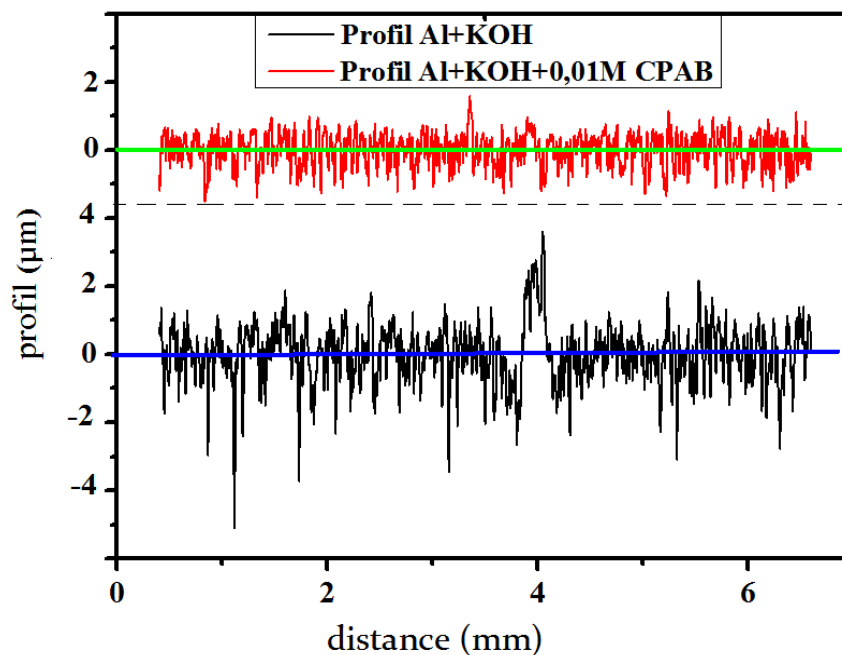


Figure III.10. Profilogramme de AA1050 dans : KOH 1 M et KOH 1M + 0,01 M de CPAB.

Le profilogramme obtenu de l'échantillon corrodé présente des pics d'une hauteur remarquable dus à la rugosité de la surface, tant dis que la hauteur des pic du profilogramme de l'échantillon inhibé s'est réduite, confirmant la diminution de la rugosité de la surface, assuré par le film protecteur formé par le tensioactif.

III.3.3. Analyse spectroscopique (ATR)

Les spectres ATR du tensioactif pur et de la couche adsorbée sur la surface de l'aluminium, sont illustrés dans la figure III.11, afin de confirmer l'adsorption effective de CPAB sur la surface du métal.

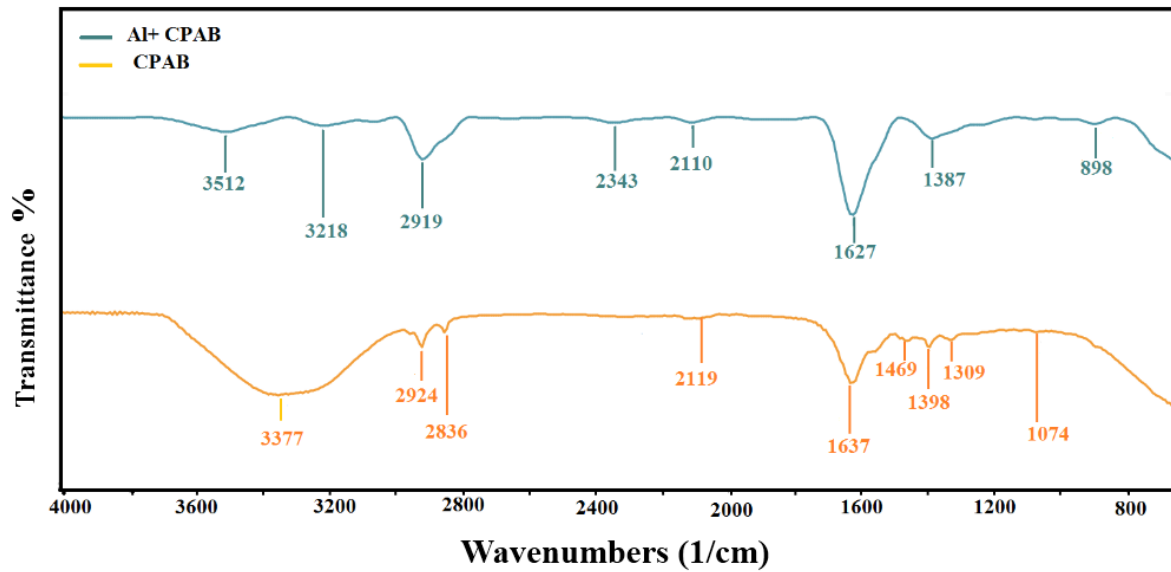


Figure III.11. Spectres ATR du CPAB et du film formé sur la surface d'AA1050 après 16 heures d'immersion dans KOH 1 M + 0,01 M du CPAB

Tableau III.4. Les bandes caractéristiques du spectre ATR du CPAB et leurs assignements [11].

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Assignement
3377	N-H
1637	C=O
1309	C-O
1074	C-N
2924	C-H (du groupement CH ₂)
1098	Déformation dans le plan du groupement CH ₃

Des bandes similaires apparaissent sur le spectre de dépôt formé sur la surface de l'aluminium, avec un léger décalage des nombres d'ondes, ce qui indique la formation du film à base de tensioactif sur la surface de l'alliage de l'aluminium limitant l'évolution d'hydrogène, par conséquent, ceci confirme l'implication effective de CPAB dans l'adsorption sur la surface de métal.

III.4. Etude théorique du mécanisme d'inhibition

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les avancées faites sur la description moléculaire au niveau énergétique, a prouvé qu'elle est une approche pertinente dans l'étude de la réactivité des molécules inhibitrices de la corrosion. En effet, cette méthode est devenue un outil très utile pour analyser des données expérimentales afin d'élucider les mécanismes d'inhibition de la corrosion [12]. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'examiner la structure moléculaire et électronique de CPAB, afin d'élucider le mécanisme d'inhibition de ce composé.

III.4.1. La structure optimisée

La Figure III.12 montre la structure moléculaire optimisée de CPAB, comprenant une partie polaire qui possède une affinité pour les solvants polaires, l'eau en particulier, elle est de ce fait nommée "partie hydrophile". Quant au groupement apolaire, il est désigné par le vocable "partie hydrophobe", d'une manière plus générale, cette partie apolaire fuit les solvants polaires. Le recouvrement sur la surface se produit principalement grâce à la partie hydrophile en formant des micelles. Ce phénomène est dû à la capacité du tensioactif, à réduire son énergie de solvation en rassemblant les chaînes hydrocarbonées sous la forme d'une gouttelette.

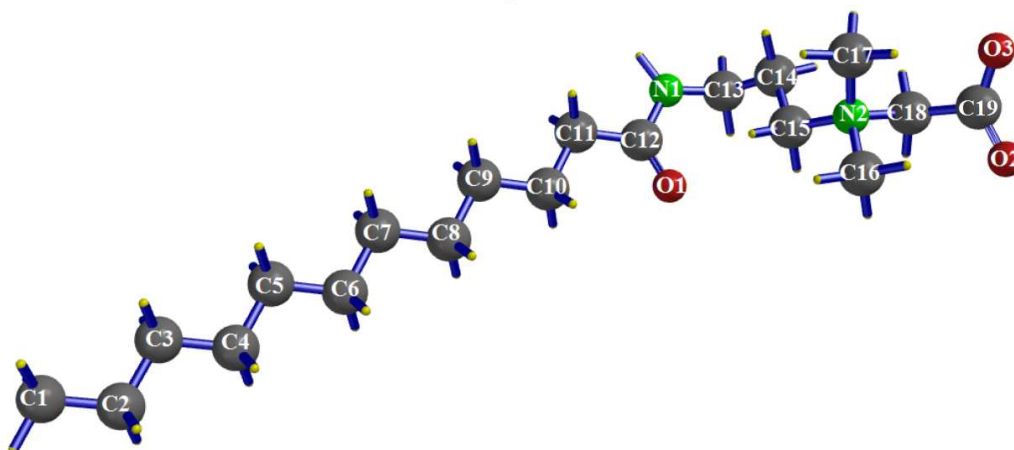


Figure III.12. Structure chimique optimisée de la molécule CPAB.

III.4.2. Orbitales frontières

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est liée à la capacité d'une molécule à donner des électrons aux orbitales métalliques vides, tandis que l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) représente la capacité de la molécule à accepter des électrons

provenant d'orbitales métalliques remplies. La figure III.A.13 présente la répartition des densités électroniques HOMO et LUMO de la molécule CPAB.

La Figure III.13 montre que l'orbitale HOMO se concentre sur les atomes O2, O3, tout au long de la liaison O2- C19-O3, ainsi que sur l'atome C18, au long de la liaison C18 -N2, et aussi sur la liaison N2 -C15, tandis que l'orbitale LUMO se répartit principalement sur les atomes O1, C18, C19, N2, C15, O2, O3. Il est important de noter que les deux distributions HOMO et LUMO de CPAB sont localisées sur le fragment polaire hydrophile. L'avantage de cette distribution réside dans le fait que les interactions seront plus fortes avec les atomes du métal, car les mêmes atomes de la molécule inhibitrice jouent le double rôle de donneur et d'accepteur d'électrons. Les mêmes conclusions sont déduites par Liu *et al.* [13] lors d'une étude d'inhibition de la corrosion de l'aluminium par des tensioactifs de type ammoniums quaternaires. Les résultats des calculs DFT, sont résumés dans le tableau III.5.

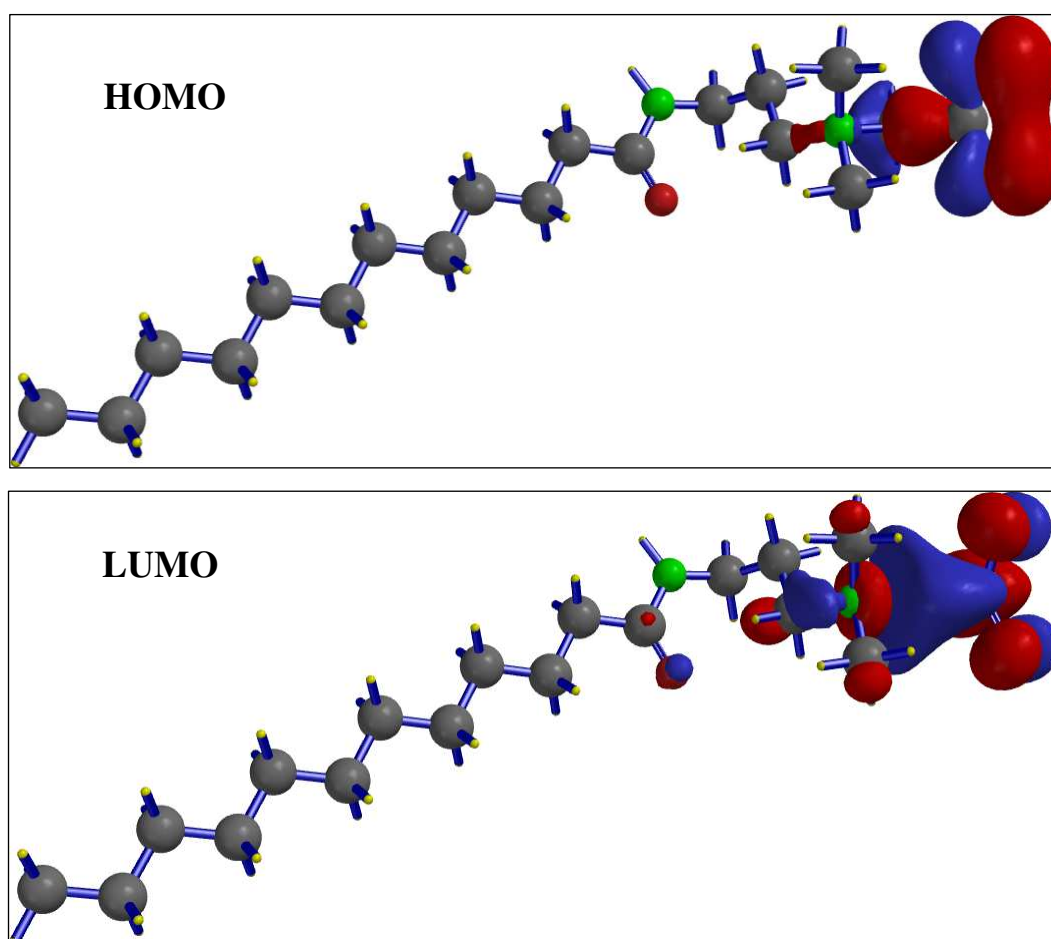


Figure III.13. Les orbitales frontières HOMO et LUMO du CPAB.

Tableau III.5. Résultats des calculs DFT.

Paramètres quantiques	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	M (debye)	ω	\mathcal{E}	ΔN	χ	η
CPAB	-6,25	0,62	6,87	16,37	1,15	0,869	0,21	2,815	3,435

On constate une énergie HOMO élevée (-6,25 eV), une faible différence énergétique (ΔE), une faible dureté (η) et une fraction des électrons transférées (ΔN) positive, un indice de nucléophilie globale supérieur à l'indice d'électrophilie, et davantage un moment dipolaire élevé 16,37 Debye, supérieur à celui de H_2O ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84$ Debye), ce qui favorise le déplacement des molécules d'eau de la surface du métal [13]. L'ensemble de ces paramètres montre une forte interaction entre CPAB et la surface de l'aluminium, et par conséquent une meilleure performance d'inhibition.

III.4.3. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

La carte du potentiel électrostatique donne un aperçu de la densité de charge moléculaire et la distribution des électrons dans la molécule CPAB.

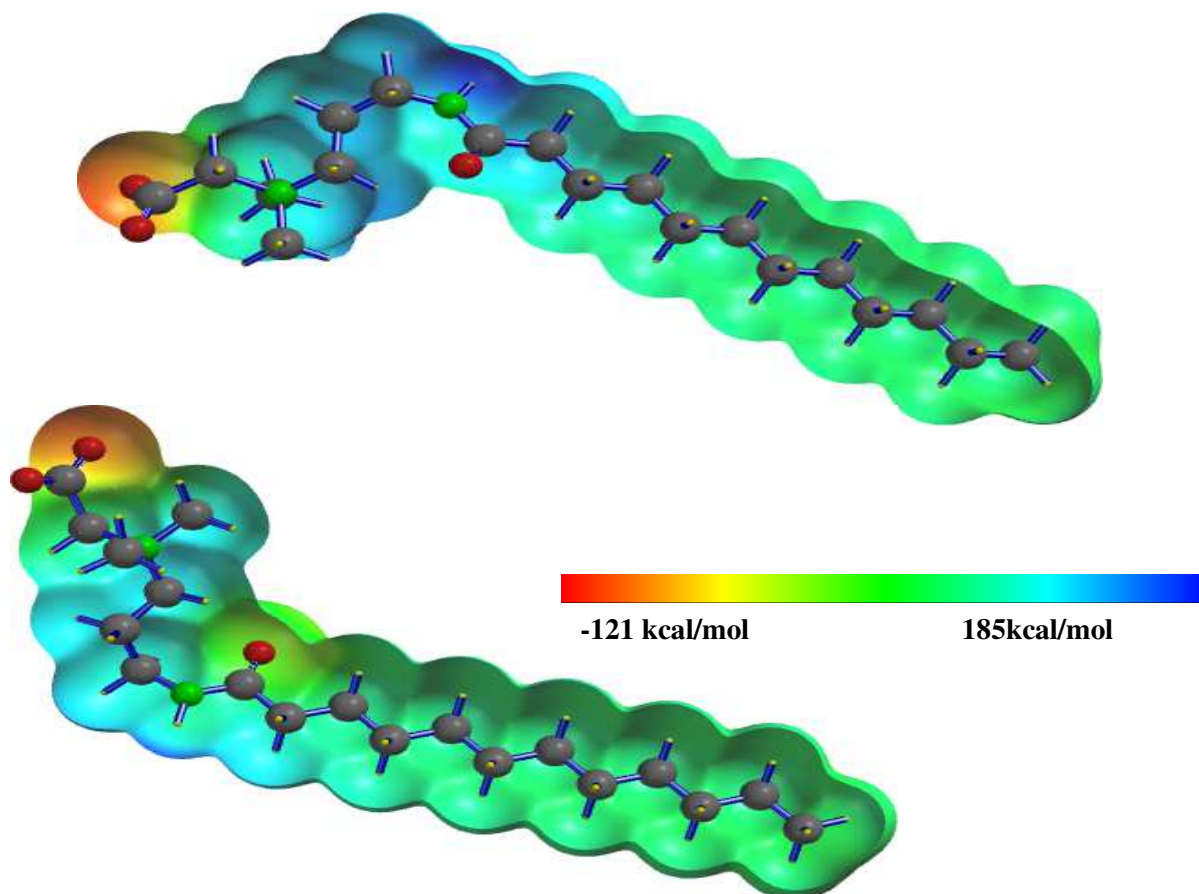


Figure III.14. Potentiel électrostatique moléculaire du CPAB.

Cette carte montre les valeurs du potentiel électrostatique en utilisant un schéma de code couleur ; La couleur rouge sur la carte représente la zone du potentiel le plus négatif, associé aux sites privilégiés par les attaques électrophiles, et la zone bleue représente la zone du potentiel le plus positif, c'est le centre approprié aux attaques nucléophiles. Comme le montre la figure III.14 le plus grand potentiel électrostatique négatif est concentré autour des oxygènes (hétéroatomes) (légende de couleur rouge), ce qui suggère qu'ils sont riches en électrons, et peut être attribué à son effet de retrait d'électron et est le plus sensible à une attaque électrophile. Bien que les atomes N1, C8, C9, C10 présentent un potentiel électrostatique positif (légende de couleur bleue), ce qui implique qu'ils sont déficients en électrons et sont sensibles aux attaques nucléophiles. [14]

III.5. Mécanisme d'inhibition

Sur la base des résultats expérimentaux et théoriques, nous proposons un mécanisme raisonnable d'inhibition (figure III.15). Le tensioactif s'adsorbe probablement sur la surface de l'électrode (les sites cathodiques activant la réaction de réduction de l'eau) à travers la partie hydrophile et la partie hydrophobe s'étendant à la solution, pour former une barrière protectrice, qui empêche les molécules d'eau d'approcher la surface [15]. Par conséquent, on prévoit une réduction de l'évolution de l'hydrogène de l'aluminium dans une solution alcaline, ce qui améliore l'efficacité d'utilisation de l'aluminium AA1050 comme anode dans une solution KOH 1 M. Cependant, l'anion OH^- , qui a un rayon plus petit que la molécule d'eau, peut passer à travers le film de protection. Ainsi, la dissolution de l'aluminium peut rester au même niveau de production d'énergie.

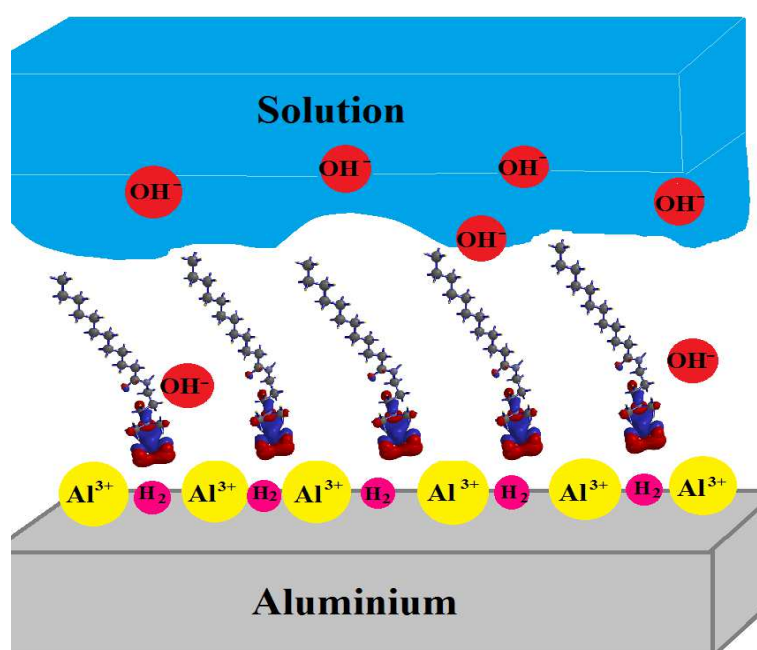


Figure III.15. Illustration schématique de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin par le CPAB.

Références

- [1] Z. Sun, H. Lu, Q. Hong, L. Fan, C. Chen, J. Leng, Evaluation of an Alkaline Electrolyte System for Al-Air Battery, *ECS Electrochem. Lett.*, 4 (2015) A133-A136.
- [2] X.Y. Wang, J.M. Wang, H.B. Shao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Influences of zinc oxide and an organic additive on the electrochemical behavior of pure aluminum in an alkaline solution, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 213-216. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-6204-x>
- [3] E. E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1527-1539. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.009>
- [4] M.L. Doche, J.J. Rameau, R. Durand, Electrochemical behaviour of aluminium in concentrated NaOH solutions, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 805-826.
- [5] C.M.A. Brett, The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 1000-1003.
- [6] A. Mukherjee, I.N. Basumallick, Complex behaviour of aluminium dissolution in alkaline aqueous 2-propanol solution, *J. Power Sources*, 58 (1996) 183-187. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02388-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02388-9)
- [7] K. Khanari, M. Finsgar, Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions. *Arabic journal of chemistry*, 12 (2019) 4646-4663. doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009.
- [8] H.B. Shao, J.M. Wang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, The cooperative effect of calcium ions and tartrate ions on the corrosion inhibition of pure aluminium in an alkaline solution, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 305-309.
- [9] A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-El Dahab, Sh. Adeel, Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound, *Mater. Chem. Phys.*, 109 (2008) 297-305.
- [10] S. Gudić, I. Smoljko, M. Kliškić, The effect of small addition of tin and indium on the corrosion behavior of aluminium in chloride solution, *J. Alloy. Compd.*, 505 (2010) 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.055>
- [11] K.N. Reishus, A.D. Brathwaite, J.D. Mosley, M.A. Duncan, Coordination versus solvation in $Al^+(\text{benzene})_n$ complexes studied with infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 118 (2014) 7516–7525. <https://doi.org/10.1021/jp500778w>

- [12] X. Ma, J. Wang, S. Yu, X. Chen, J. Li, H. Zhu, Z. Hu, Synthesis, experimental and theoretical studies of triazine derivatives with surface activity as effective corrosion inhibitors for medium carbon steel in acid medium, *J. Mol. Liq.*, 315 (2020) 113711.
- [13] Y. Liu, H. Zhang, Y. Liu, J. Li, W. Li, Inhibitive effect of quaternary ammonium-type surfactants on the self-corrosion of the anode in alkaline aluminium-air battery, *J Power Sources*, 434 (2019) 226723.
- [14] C.B. Verma, P. Singh, I. Bahadur, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical investigation of 2-aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for aluminum in 0.5 M NaOH, *J. Mol. Liq.*, 209 (2015) 767-778.

Conclusion générale

Ce travail a pour ambition d'étudier l'effet inhibiteur de corrosion de l'alliage de l'aluminium 1050 dans une solution alcaline KOH (1M) du surfactant de type amphotère *Cocopropyl amide betaine* (CPAB).

Après avoir mené des études électrochimiques, thermodynamiques, analyses de surfaces et calculs quantiques, nous sommes arrivées aux conclusions suivantes :

- Le surfactant étudié manifeste une protection satisfaisante pour AA1050 dans le milieu alcalin. L'étude électrochimique de l'activité inhibitrice de ce tensioactif a révélé que son efficacité d'inhibition de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre 85% pour 0,01 M à 25°C.
- Les spectres d'impédance électrochimique, ont démontré que les valeurs de la résistance de transfert de charges, R_{tc} , de l'alliage d'aluminium augmentent avec l'augmentation de la concentration, ce qui rend compte du caractère dominant de la cinétique de transfert de charge.
- Les courbes potentiodynamiques ont révélé que le surfactant agit comme un inhibiteur cathodique impliquant une adsorption sur les sites cathodiques de la surface de l'échantillon.
- L'adsorption du surfactant sur la surface de l'aluminium est traduite par l'isotherme de Langmuir, ce qui indique une prédominance physique des interactions impliquées dans le processus d'adsorption.
- Les micrographies optiques et le profilogramme ont montré nettement que les dommages provoqués par la solution alcaline à la surface de l'aluminium, sont considérablement réduits en présence de l'inhibiteur par la formation d'une couche adhérente qui limite la corrosion.
- L'étude théorique de la molécule du surfactant a indiqué une bonne concordance avec les performances inhibitives du CPAB et a confirmé les résultats expérimentaux.

Un autre point de recherche qui nous intéresse et que nous n'avons pas eu le temps d'aborder est de travailler en synergie entre notre inhibiteur et d'autres composés chimiques respectueux de l'environnement dans le but d'augmenter l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin.

Résumé

L'objectif de ce mémoire est l'étude des propriétés inhibitrices du tensioactif amphotère *Cocopropyl amide betaine*. Le CPAB a été évalué comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium utilisé dans les batteries Al-air dans KOH 1 M, au moyen du potentiel à circuit ouvert(OCP), de courbes de polarisation potentiodynamiques de Tafel et de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats ont révélé que le processus est limité par l'activation pure, que l'inhibiteur (CPAB) se comporte comme un inhibiteur cathodique efficace et que l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des différentes méthodes augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium fait suite à une adsorption de Langmuir indiquant une adsorption en monocouche. L'étude théorique a montré que le Cocamidopropyl Betaine pourrait servir comme inhibiteur de corrosion efficace pour l'aluminium en milieu alcalin.

Mots clés : inhibiteur, corrosion, aluminium, courbes de polarisation potentiodynamiques de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique, CPAB.

Abstract

The objective of this thesis is the study of the properties of the *Cocamidopropyl betaine* surfactant. The CAPB has been evaluated as a corrosion inhibitor of the aluminum used in the AL-Air batteries in KOH 1M, by means of the open circuit potential (OCP), of curves dynamic potential polarization of Tafel and measurements by electrochemical impedance spectroscopy. The results revealed that the kinetic processes is limited by pure activation, that the CAPB inhibitor behaves as an effective cathodic inhibitor and that the inhibitory efficiency obtained from the different methods increases with increasing inhibitor concentration. The adsorption of the inhibitor on the aluminum surface follows Langmuir adsorption indicating monolayer adsorption. The theoretical study showed that the Cocamidopropyl Betaine could serve as an effective corrosion inhibitor for aluminum in an alkaline solution.

Key words : inhibitor, corrosion, aluminum, curves dynamic potential polarization of TAFEL, EIS, CPAB.
