

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : **Electrochimie-Corrosion**

Présenté par :

- **EULMI NACEREDDINE ABDERRAOUF**
- **BOUFEDAH BADISSI MOHAMED AMINE**

**Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par une substance synthétique dans une solution d'acide chlorhydrique 1M**

Soutenu le : 02/07/2022

Devant le jury :

Dr.Y.Boudinar	MCA	Univ de Skikda	Président
Dr.S.Brioua	MCA	Univ de Skikda	Encadreur
Dr.H.Ferkous	MCA	Univ de Skikda	Co. Encadreur
Dr.H.Boughazi	MAA	Univ de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022

# *Remerciement*

**Tout d'abord, nous remercions « DIEU » le tout puissant de nous avoir donné le courage et l'honneur de réaliser ce travail. Le priant aussi de guider nos pas dans le bon chemin et de réaliser nos rêves : réussir et prospérer.**

**Nous remercions vivement Monsieur K.BELMOKRE Professeur à l'université de Skikda parce qu'il nous a fait confiance dès les premiers jours, cultivant nos esprit critique il a su nous montré, nous expliqué, nous orienté, nous apprendre, avec un professionnalisme d'éducateur et d'un tact de connaisseur. Nous le remercions d'avoir été si patient et tolérant. Toutes ces qualités nous ont beaucoup aidé à faire de notre mieux et à surpasser nos craintes et nos faiblesses. Merci à vous Monsieur K.BELMOKRE de nous avoir dirigé et conseillé, nous espérons réussir et vous faire honneur.**

**Nous tenons tout particulièrement à remercier Monsieur S.BRIOUA, maître de conférences à l'université de Skikda d'avoir accepté de nous encadrer durant cette année, de nous avoir confié ce projet de mémoire. La qualité de son encadrement, ses conseils et ses nombreuses idées qui ont largement contribué à la réussite de ce travail.**

**Mes remerciements vont également à Madame H.FERKOUS maître de conférences à l'université de Skikda d'avoir accepté de nous co encadrer durant cette année pour le suivi continué toute le long de la réalisation de ce mémoire, pour toute le savoir qu'elle a pu me transmettre, et n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.**

**Nous sommes très honorées de remercier docteur N.BENACHOUR, chef de département de chimie à l'université 20 aout-skikda.**

**Notre grand remerciement et notre profonde gratitude à Docteur Y.BOUDINAR maître de conférences à l'université de Skikda d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance de mémoire.**

**J'adresse également mes remerciements à Docteur H.BOUGHAZI maître assistant à l'université de Skikda d'avoir accepté d'évaluer ce travail.**

**Sans oublier. NOURA, KHAOULA, SAMIRA l'ingénieure de laboratoire, nous la remercions de ses aides et de ses compréhensions au cours de ces mois de travail.**

**Aux professeurs, des sciences de la matière, soyez vivement remerciés pour vos efforts et tous nos respects à tous.**

**Enfin, mes derniers remerciements vont à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.**

# Dédicace.

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à:

*La lumière de mes yeux*

*Ma mère la plus gentille la plus adorable, source de tendresse, puits de gentillesse, mer d'amour, Océan des morales, et Ce don de montre cher dieu Ce plus précieux.*

*Mon père, l'homme le plus sage, la lumière qui ma guidé de puis mes débits, depuis mon enfance.*

*A mes chers frères et Chères Sœurs que j'aime tant*

*A mes adorables amis : Zino, Halim, Hamza, Alilou, Haitem, pour leurs fidélités avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.*

*A Said, Hamza, Anes, Assia Pour les aider qui me donne pour effectuer ce projet*

*A mes collègues de travail (équipe B) dans laboratoire de la RAIK spécialement monsieur GRIMOUD*

*A tous mes ami(e)s de l'Université du Lycée de la famille et mes voisins*

# MAHMOUD



# Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à:

*La lumière de mes yeux*

*Ma mère mbarka, la plus gentille la plus adorable, source de tendresse, puits de gentillesse, mer d'amour, Océan des morales, et Ce don de montre cher dieu  
Ce plus précieux.*

*Mon père abderrahmen, l'homme le plus sage, la lumière qui ma guidé de  
puis mes débits, depuis mon enfance.*

*A mes Chères Sœurs :*

*A mes adorables amis, HAMZA, ZINO, HALIM, HAITEM pour leurs fidélités  
avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.*

*A SAID, HAMOUZ, ANES, et ASIA Pour les aider qui me donne pour effectuer  
ce projet*

*A tous mes ami(e)s de l'Université du Lycée de la famille et mes voisins*



# RAOUF

## Symbole et abréviation

---

S: Surface.

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

CPE: élément à phase constante.

Cu: cuivre.

H<sub>2</sub>O: molécule d'eau.

PH: potentiel d'hydrogène.

H: hydrogène.

Kg: kilogramme.

K: Kelvin.

W: watt.

m: mètre.

μ: micro.

Ω: Ohm.

cm: centimètre.

g: gramme

L: litre.

Max: maximum.

E: potentiel.

ΔE: Différence de potentiel.

ΔI: Différence de courant.

R<sub>p</sub>: Résistance de polarisation.

b<sub>a</sub> et b<sub>c</sub> : pentes de Tafel.

I<sub>corr</sub> : Densité de courant de dissolution.

Ag /AgCl: électrode de référence Argent /chlorure d'argent.

E<sub>corr</sub> : potentiel de dissolution.

E<sub>i=0</sub>: potentiel à courant nul.

E(%) : Efficacité de l'inhibiteur de corrosion en (%).

V<sub>0</sub> : Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

V : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

## Symbole et abréviation

---

$\tau$  : Taux d'inhibition (%).

$\gamma$  : Le coefficient d'inhibition.

$W_{\text{corr}}$  : Mesure de la corrosion en absence de l'inhibiteur (perte de masse).

$W_{\text{inh}}$  : Mesure de la corrosion en présence de l'inhibiteur (perte de masse).

V: Volt.

A: Ampère.

Log: logarithme décimal.

mV: millivolt.

mn: minute.

K': constante.

$V_{\text{corr}}$ : vitesse de corrosion.

t: temps.

F: constante de Faraday.

$\rho$ : Densité du métal

n: valence

T: température.

°C: Degré Celsius.

ppm: partie par million.

MEB : microscope électronique à balayage

MO : microscope optique

DRX : diffraction par rayon X

IR : infra-rouge

# TABLE DE MATIERE

---

## Liste Symboles et abréviations

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## Introduction générale .....1

### Chapitre I : Généralités sur la corrosion

#### I.1.Introduction.....2

#### I.2. Définition de la corrosion.....2

#### I.3. Les différents types de la corrosion.....3

##### I.3.1. La corrosion chimique.....3

##### I.3.2. La corrosion électrochimique.....3

##### I.3.3. La corrosion bactérienne.....3

#### I.4. Classification des différentes formes.....3

##### I.4.1. La corrosion généralisée.....3

##### I.4.2. La corrosion localisée.....4

###### I.4.2.1. La corrosion par piqûre.....4

###### I.4.2.2. La fragilisation par l'hydrogène.....5

###### I.4.2.3. La corrosion sous contrainte.....5

###### I.4.2.4. La corrosion inter granulaire.....6

###### I.4.2.5. La corrosion galvanique.....6

###### I.4.2.6. La corrosion par érosion .....7

###### I.4.2.7. La corrosion selective.....7

#### I.5. Aspect thermodynamique de la corrosion.....7

##### I.5.1. Équation de Nernst.....7

# TABLE DE MATIERE

---

I.5.2. Diagramme de POURBAIX.....	9
I.4.3. Aspect électrochimique de la corrosion.....	11

## **Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion**

II.1. Introduction.....	15
II.2. Définition de l'inhibiteur de corrosion.....	15
II.2.1. Fonctions essentielles.....	15
II.2.2. Conditions d'utilisation.....	16
II.3. Les classes d'inhibiteurs.....	16
II.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	16
II.3.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	16
II. 3.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	17
II.3.2. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film).....	18
II.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	18
II.3.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	18
II.3.2.3. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique) .....	18
II.4. Type d'adsorption.....	19
II. 4.1. Adsorption physique.....	19
II.4.2. Adsorption chimique.....	19
II.5. Partie thermodynamique d'adsorption.....	20
II.5.1. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	20
II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	20
II.5.2.1. Mécanisme d'adsorption.....	21

## TABLE DE MATIERE

---

II.5.2.2. Domaine d'application.....	21
II.5.2.2.1. Inhibiteur en milieu acide.....	22
II.6. Les applications des inhibiteurs organiques des différents métaux.....	22

### **Chapitre III : Techniques et conditions expérimentales**

III.1. Introduction.....	28
III.2. Méthodes stationnaires.....	28
III.2.1. Suivi du potentiel d'abandon( $E=f(t)$ ) .....	28
III.2.2. Tracé des courbes de polarisation.....	29
III.2.3. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary) .....	34
III.3. Méthodes transitoires: la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	35
III.3.1. Principe.....	35
III.3.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion.....	39
III.4. La méthode gravimétrique (classique).....	41
III.5. Les méthodes d'études électrochimiques.....	41
III.5.1. Méthode de diffraction par rayons X (DRX).....	41
III.5.2 Microscope optique (MO) .....	42
III.5.3 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	43
III.5.4 Spectroscopie UV-vis.....	44
III.5.4.1 Description.....	44
III 5.4.2 Principe.....	44
III.5.5. Point de fusion.....	45
III.5.6. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	45

# TABLE DE MATIERE

---

## Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	46
IV.2. Protocole expérimentales.....	47
IV.2.1. Matériau.....	47
IV.2.2. Solution corrosive.....	47
IV.2.3. Préparation de surface.....	48
IV.2.4. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques.....	48
IV. 2.5. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques.....	49
IV.2.6. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion.....	50
IV.3. L'étude de l'efficacité inhibitrice de DMTS.....	51
IV. 3.1. La technique gravimétrique.....	51
IV. 3.2. Les courbes de polarisations.....	54
IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) .....	57
IV. 3.3.1. Simulation du circuit électrique équivalent (CEE).....	58
IV.4. Effet de la température.....	60
IV.4.1. Influence de la température pour un temps d'immersion (1h) dans le milieu HCl 1M.....	60
IV.4.2. Influence de la température pour un temps d'immersion (2h) dans le milieu HCl 1M.....	62
IV.5. Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB).....	65

## Listes des figures

---

<b>Figure I.1</b> corrosion généralisé.....	4
<b>Figure I.2</b> : Corrosion par piqûres.....	4
<b>Figure I.3</b> corrosion caverneuse.....	5
<b>Figure I.4</b> : Corrosion sous contrainte.....	6
<b>Figure I.5</b> : corrosion inter granulaire.....	6
<b>Figure I.6</b> : corrosion galvanique.....	6
<b>Figure I.7</b> : corrosion par érosion.....	7
<b>Figure I.8</b> : corrosion sélective.....	7
<b>Figure. II. 1.</b> Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	17
<b>Figure II.2</b> Formation des couches barrières en milieu acide.....	19
<b>Figure III.1</b> : Principales formes des courbes du suivi du potentiel d'abandon.....	29
<b>Figure.III.2</b> : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode.....	30
<b>Figure III.3</b> :.Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.....	31
<b>Figure III.4</b> :Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.....	33
<b>Figure III.5</b> : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.....	35
<b>Figure III.6</b> : Schéma d'une fonction de transfert.....	36

## Listes des figures

---

<b>Figure III.7:</b> Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple. (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	38
<b>Figure. III.8:</b> Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.....	39
<b>Figure III.9:</b> Déphasage $\alpha$ observé au niveau du diagramme de Nyquist.....	40
<b>Figure III.10 :</b> Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET ; ER: électrode de travail et de référence.....	41
<b>Figure III.11 :</b> schéma illustrant la DRX.....	42
<b>Figure III.12 :</b> schéma descriptif du Microscope Optique et ses différents constituants.....	42
<b>Figure III.13 :</b> Photographie du microscope électronique à balayage.....	43
<b>Figure III.14 :</b> Présentation du spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire composants actifs et matériaux, Université Oum El Bouaghi).....	44
<b>Figure.III.15</b> Principe de fonctionnement de l'UV-visible.....	45
<b>Figure. IV. 1 :</b> Spectre IR du composé DMTS.....	46
<b>Figure. IV. 2 :</b> Spectre RMN $^1\text{H}$ du composé DMTS.....	47
<b>Figure IV.3 :</b> Electrode de travail.....	48
<b>Figure IV.4 :</b> Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.....	49
<b>Figure IV. 5 :</b> Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale et les courbes de polarisations, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail.....	49
<b>Figure. IV. 6 :</b> Evolution de potentiel en fonction du temps de cuivre dans la solution HCl 1M sans et avec (100 ppm) l'inhibiteur DMTS à températures ambiante.....	50
<b>Figure. IV. 7 :</b> Perte de masse de cuivre dans la solution HCl 1 sans et avec l'inhibiteur DMTS à températures ambiante.....	51

## Listes des figures

---

- Figure IV. 8 :** L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre en fonction de la concentration en milieu HCl 1M.....53
- Figure-IV. 9 :** Courbes de polarisation de cuivre dans la solution HCl 1M à différentes concentrations de DMTS à température 25°C.....54
- Figure. IV. 10 :** Impédance électrochimique du cuivre dans la solution à HCl 1M et à différentes concentrations de DMTS (Représentation dans le plan de Nyquist) à température 25°C.....57
- Figure-IV. 11 :** circuit électrique équivalent de cuivre dans la solution HCl 1M sans est avec l'ajout de DMTS.....58
- Figure. IV. 12 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de DMTS dans la solution HCl 1M pour les trois techniques.....59
- Figure. IV. 13 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de cuivre dans HCL 1M pour temps.....61
- Figure. IV.14 :** Effet de température sur l'efficacité de cuivre dans HCL 1M pour un temps 1h.....62
- Figure.IV.15 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de cuivre dans un HCL 1M pour un temps 2 h.....63
- Figure. IV.16 :** Effet de la température sur l'efficacité de cuivre dans HCl 1M pour un temps 2h.....64
- Figure IV.17 :** Morphologie de la corrosion Du cuivre par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, (a) le cuivre avant immersion, (b) le cuivre après 72h d'immersion, (c) le cuivre après 72 h immersion en présence 200 ppm de l'inhibiteur...65

## Listes des tableaux

---

<b>Tableau. I.1 :</b> Principaux facteurs de corrosion.....	2
<b>Tableau. IV. 1.</b> Teneur en % massique des principaux éléments du cuivre.....	47
<b>Tableau. IV. 2 :</b> Perte de masse de cuivre dans la solution HCl 1M sans et avec l'inhibiteur DMTS à températures ambiante.....	52
<b>Tableau-IV. 3 :</b> Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de cuivre dans HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations de DMTS à la température 25°C.....	56
<b>Tableau-IV.4 :</b> Les paramètres électrochimiques de simulation des spectres d'impédance, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de DMTS.....	59
<b>Tableau IV.5 :</b> Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M temp=1h à T=30°C.....	60
<b>Tableau IV.6 :</b> Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M temp =1h à T=40°C.....	60
<b>Tableau IV.7 :</b> Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M temp =1h à T=50°C.....	61
<b>Tableau IV.8 :</b> Influence de température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCl 1M 2h à T : 30C°.....	62
<b>Tableau IV.9 :</b> Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCL 1M 2h à T : 40C°.....	63
<b>Tableau IV.10 :</b> Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans un milieu HCL 1M 2h à T : 50C°.....	63

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

La corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination, ...) mais également d'affecter les appareils et structures en services en provoquant de grave altération. Telle que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqures, fissures de corrosion sous tensions dans les zones soudées ou à leurs voisinages toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte contre la corrosion.

La raison pour laquelle plusieurs méthodes de protections ont été développées dans ces dernières années comme : la protection par traitements de surface, la protection cathodique et anodique, protection par une anode sacrificielle et la protection par passivation, ou bien par une intervention à partir du milieu par l'utilisation des inhibiteurs.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique, ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu, l'utilisation des inhibiteurs organiques contenant des hétéroatomes : S, N, O a montré une grande efficacité contre la corrosion.

C'est dans cet axe que notre travail s'inscrit ou nous nous intéressons à l'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre, par l'inhibiteur DMTS, en utilisant les techniques électrochimiques et non électrochimiques.

Ce travail sera réparti comme suit :

- Un rappel bibliographique et généralité sur la corrosion présenté dans le 1<sup>er</sup> chapitre.
- Le 2<sup>ème</sup> chapitre est consacré à un aperçu sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.
- Le 3<sup>ème</sup> chapitre est destiné à la description des techniques et des méthodes expérimentales utilisées dans cette étude.
- Le protocole opératoire et les résultats expérimentaux, exposant l'étude de l'efficacité inhibitrice et l'effet de température sont commentés et discutés dans le quatrième chapitre.

Enfin nous finirons par une conclusion générale dont laquelle nous rapporterons l'ensemble des résultats et perspectives concernant l'étude d'efficacité d'inhibiteur.

# **Chapitre I :**

## ***Généralités sur la corrosion***

## I.1. Introduction

La corrosion a une énorme importance dans notre activité humaine (dans l'industrie pétrolière, l'industrie électronique ...), Elle provoque de graves accidents dans l'industrie, l'environnement et la vie humaine.

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques notions sur la corrosion, ses types, ses formes et les facteurs qui provoquent ce problème.

## I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue [1].

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux dans le tableau suivant [2] :

**Tableau. I.1** : Principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosive	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant la condition d'emploi	Facteurs dépend du temps
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif.</li> <li>- Tenir en oxygène.</li> <li>- PH du milieu.</li> <li>- Température.</li> <li>- Pression.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition de l'alliage</li> <li>- Procèdes d'élaboration</li> <li>- Impuretés</li> <li>- Traitement thermique</li> <li>- Traitement mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Forme des pièces</li> <li>- Emploi inhibiteur</li> <li>- Procèdes d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillessement</li> <li>- Tension mécaniques</li> <li>- Modification des revêtements</li> <li>- protection</li> </ul>

### I.3. Différent types de corrosion

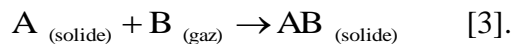
La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

D'une façon générale, la corrosion peut être de trois types : corrosion chimique (sèche), corrosion électrochimique et corrosion bactérienne.

#### I.3.1. Corrosion chimique

Est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées.

La réaction qui se produit est de la forme :



#### I.3.2. Corrosion électrochimique

Est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus. Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions, les courants ioniques mis en jeu donnent au phénomène de la corrosion un aspect particulier [4].

#### I.3.3. Corrosion bactérienne

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz [5].

### I.4. Classification des différentes formes

#### I.4.1. Corrosion généralisé

Ce type a lieu si la zone de réaction cathodique est loin de celle de dissolution, ou si les zones cathodiques et anodiques sont très petites et à peu près régulièrement alternées



**Figure I.1:** corrosion généralisé [6].

#### **I.4.2 Corrosion localisée**

Elle représente 95% des formes d'attaque, c'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'applications.

La corrosion localisée englobe plusieurs classes suivant en commence par les modes qui touche surtout notre acier au carbone [7,8].

##### **I.4.2.1 La corrosion par piqûres**

C'est la forme la plus destructive, elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.



**Figure I.2 :** Corrosion par piqûres [9].

### I.4.2.2. La fragilisation par l'hydrogène

Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux en modifiant les propriétés. On peut distinguer trois sources possibles d'hydrogène :

- Présence dans l'installation sous forme gazeuse (industrie pétrolière par exemple).
- Formation par polarisation cathodique.
- Formation par réaction de corrosion.

D'une façon générale, la fragilisation par l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées (aciers martensitiques, alliages de titane...) et se traduit, comme la corrosion sous contrainte, par la propagation rapide de fissures. Bien que plusieurs mécanismes puissent être évoqués, la fragilisation est liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique. L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus difficile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures.



**Figure I.3:** corrosion caverneuse [10].

### I.4.2.3 La corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou Trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.



**Figure I.4 :** Corrosion sous contrainte [10].

#### **I.4.2.4 La corrosion inter granulaire**

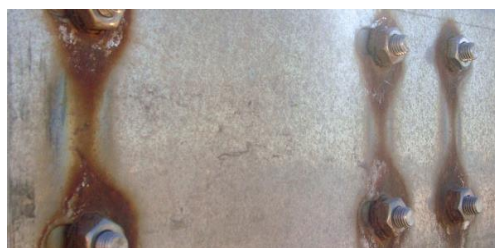
La corrosion inter granulaire correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence de milieux Agressifs.



**Figure I.5 :** corrosion inter granulaire [10].

#### **I.4.2.5 La corrosion galvanique**

Comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (site cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé.



**Figure I.6 :** corrosion galvanique [10].

#### I.4.2.6 La corrosion par érosion

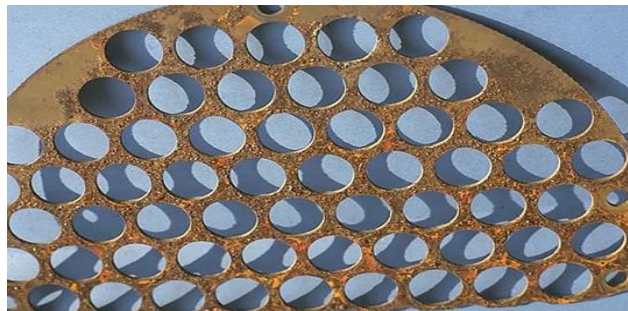
Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimie et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.



**Figure I.7 :** corrosion par érosion [10].

#### I.4.2.7 La corrosion sélective

Est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.



**Figure I.8:** corrosion sélective [10].

### I.5. Aspect thermodynamique de la corrosion

#### I.5.1. Équation de Nernst

Les couples redox (aussi appelé couples oxydant réducteur) se classent suivant leurs potentiels redox disponibles dans des tables de potentiel standards.

Ce dernier s'écrit toujours sous la forme Endo ce qui permet de retrouver facilement l'oxydant et le réducteur du couple. Son unité est le volt (V). L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel lorsque les deux espèces du couple sont présentes. Elle permet de réaliser de nombreux dosages électrochimiques.

En thermodynamique ; on démontre que l'enthalpie libre  $\Delta_r G$  de la réaction s'écrit [11] :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (1-1)$$

Avec

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} = Q_r \quad (1-2)$$

$Q_r$  Est le quotient de réaction ;

D'autre part :

$$\Delta_r G = -nF\Delta E \quad (1-3)$$

$$\text{Donc: } -nF\Delta E = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (1-4)$$

On en déduit que :

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (1-5)$$

En Posant que :

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} \quad (1-6)$$

On obtient :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (1-7)$$

On a  $R : 8.31$  ;  $F = 96485$  ;  $\ln 2.34 \log$  et si  $T=298k$

On peut déduire que :  $RT/F \ln = 0.06 \log$ , ce qui permet d'écrire :

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (1-8)$$

Où :

$$\Delta E = \Delta E^0 = -\frac{0.06}{n} \log Q_r$$

On Posant  $\Delta E = E_1 - E_2$

On peut alors écrire :

$$E = (E_1^\circ + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[ox_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2}}) - (E_2^\circ + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[ox_2]^{n_1}}{[Red_1]^{n_2}}) \quad (1-8)$$

On en déduit l'expression du potentiel redox  $E_{ox/Red}$  d'un Ox/Red dans le cas générale est :

$$E_{ox/Red} = E^\circ + - \frac{0.06}{n} \log - \frac{[ox]^{n_1}}{[Red_2]^{n_2}}$$

Et plus généralement, avec les activités :

$$E_{ox/Red} = E^\circ_{ox/Red} + - \frac{0.06}{n} \log - \frac{[ox]^{n_1}}{[Red_2]^{n_2}}$$

C'est la relation ou la loi de Nernst (à T=298k).

### I.5.2. Diagramme de POURBAIX

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes Potentiel-pH appelés aussi les diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst en fonction du pH

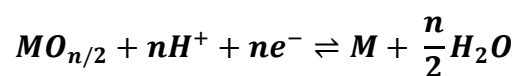
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non. Connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles [12-13]

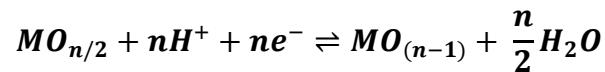
Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



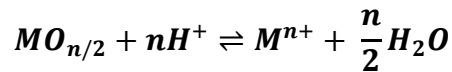
Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



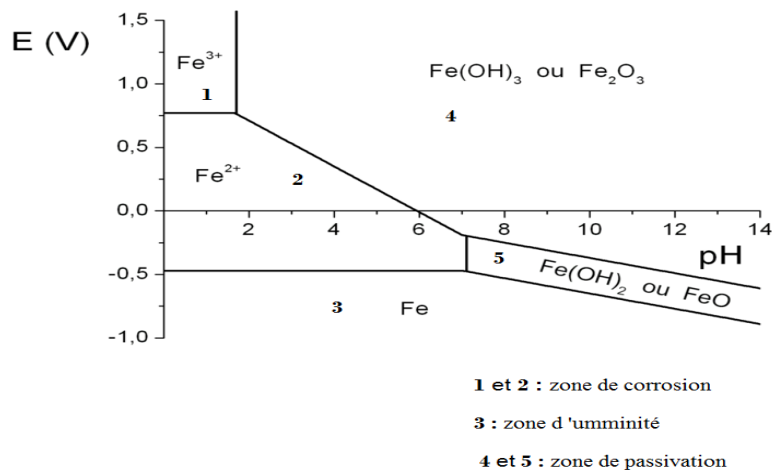
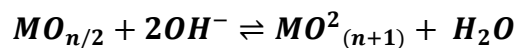
Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



Equilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous :



Equilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous :



La figure présente un diagramme du système Fe-H<sub>2</sub>O

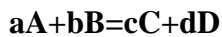
Ce diagramme comporte trois distinctes [13] :

- Une zone, où la dissolution anodique du métal peut se dérouler : corrosion
- Une zones d'immunité, dans laquelle de la corrosion est thermodynamiquement impossible.
- Une zones d passivité : où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion susceptible de jouer un rôle protecteur. Dans le cas où cette protection est totalement (ou presque) efficace, ce domaine sera considéré comme zone de passivité, en d'autres termes, si la couche superficielle d'oxyde est parfaitement adhérente, continue et ou poreuse.

**I.4.3. Aspect électrochimique de la corrosion****Équation de BUTLER-VOLMER**

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrons. Toutefois, cette quantité peut se relever difficile à apprécier directement [14].

La forme générale de toute réaction chimique :



La vitesse d'une réaction chimique :

$$v \equiv - \frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{[B]}{dt} = - \frac{1}{c} \frac{[C]}{dt} = - \frac{1}{d} \frac{[D]}{dt}$$

L'unité de la vitesse sera alors le mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ou mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>

La vitesse d'une réaction chimique peut être exprimée sous une autre forme, faisant intervenir une constante de vitesse K, ainsi que les concentrations de réactifs.

$$v \equiv K[A]^a [B]^b$$

$a$  et  $b$  sont appelés « ordre partiel » de la réaction

K : est la constante de vitesse de la réaction

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant [15].

$$j = nF v$$

j : densité de courant de transfert de charges (A.m<sup>-2</sup>)

n : valence du métal

F: constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

v: vitesse de réaction (mol.s<sup>-1</sup> .m<sup>-2</sup>)

Si l'on applique cette formulation à la relation traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la dissociation d'un métal.



On définit une vitesse de réaction anodique  $v_a$  et une vitesse de réaction cathodique  $v_c$  auxquelles correspondent respectivement les densités de courants  $j_a$  et  $j_c$  (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues  $v_a = v_c$  et  $J_a = J_c$ ).

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissant et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius:

Soit pour la réaction anodique :

$$v_a = K_{Red} C_{Red} \exp\left[\frac{(-\Delta G_a^*)}{RT}\right]$$

Et pour la réaction cathodique :

$$v_c = k_{Ox} C_{Ox} \exp\left[\frac{(-\Delta G_c^*)}{RT}\right]$$

$K_{Red}$  et  $K_{Ox}$  sont des constantes. –

$C_{Red}$  et  $C_{Ox}$  les concentrations en espèces régissantes

R la constante des gaz parfaits

T la température (en K).

$\Delta G^*$  : enthalpie libre d'activation

$$\Delta G^* = -RT \ln k \Delta G$$

$\Delta G$  les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique.

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation  $\Delta G_{ch}$  (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel  $\Delta E$  qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

Réaction partielle anodique :  $\Delta G^*_a = \Delta G^*_{ach} - anF \Delta nF$  (1-17)

Réaction partielle cathodique :  $\Delta G^*_c = \Delta G^*_{ch} + (1 - a)nF\Delta E$  (I-18)

$\Delta E$  représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution

a le coefficient de transfert de charges ( $0 < a < 1$ ) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique.

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel  $\Delta E > 0$ , l'énergie de n moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité  $\Delta W_e = nF \cdot \Delta E$  (I-19)

Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de  $anF \Delta\phi$ , alors que celle de la réaction inverse augmente de

$$(1-\alpha) nF \Delta E,$$

Le cas particulier correspond une courbe symétrique par rapport à l'axe pas son sommet, et l'énergie  $\Delta W$ , fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle (11) et reportant les relations (1-12) (1-13) dans les expressions des vitesses de réaction (1-10) et (1-11) en utilisant l'expression de la densité de courant (1.9) on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$j_a = nF k_{Red} C_{Red} \exp[(-\Delta G^*_a)/RT] \exp[(anF\Delta E)/RT]$$

$$j_c = nF k_{ox} C_{ox} \exp[(-\Delta G^*_c)/RT] \exp[-(1-a)nF\Delta E/RT]$$

La vitesse  $v$  de la réaction électrochimique est donné par :

$$v = v_a - v_c$$

Ou encore, en termes de densité de courant d'échange :

$$j = j_a - j_c$$

D'autre part le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel  $E_{ref}$  est constant. On a donc :

$$E = \Delta E - E_{ref}$$

En utilisant les relations (13) ;(14) et (19) et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constants  $k'_{Red}$  et  $k'_{ox}$  on obtient :

$$j = j_a - j_c$$

$$j = nFk'_{Red}C_{Red} \exp [(an FE)/RT] - nFk'_{ox}C_{ox} \exp [-(1 - a)nFE/RT] \quad (I-26).$$

Avec:

$$k'_{Red} = k_i \frac{\exp(-\Delta G^*_i + X_i E_{ref})}{RT}; X_{red} = -aZFetX_{ox} = (1 - a)nF \quad (I-27)$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange j (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas « qu'il ne se passe rien » mais seulement qu'il égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit :

$$/j_a/ = /j_c/ = /j_0/$$

$/j_0/$  est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre

Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible  $E_{rev}$  de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst. En utilisant les expressions de :

$$J_0 = NF \left[ \exp \left( \frac{anFn}{RT} \right) = nFE_{red}/RT ; = nFk'_{ox}C_{ox} \exp(-1 - a)nFn/RT \right] \quad (I-28)$$

Si l'on introduit l'expression de  $j_0$  dans la relation (1-20) on obtient :

$$J = j_0 \left[ \exp \left( \frac{anFn}{RT} \right) - \exp(-1 - a)nFn/RT \right]$$

$$n = E - E_{red}$$

n surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre  $E_{rev}$  pour laque (1-30)

$$/j_a/ = /j_c/ = /j_0/, \text{ et } j = 0$$

La relation (1-30) est l'équation de BUTLER-VOMMER de l'électrode.

## Références de chapitre I

---

- [1] K. CHAOUICHE, mémoire de magister "Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse", Université d'Ouargla (2010).
- [2] N. MADORA. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et sont sel dérive dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ", Université d'Ouargla (2011).
- [3] R. Mehibil. Mémoire de Magister ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Université de Skikda (2008).
- [4] H. Elbakouri. Mémoire de DES ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique », Université Mohammed 1 Oujda (Maroc) (2000).
- [5] D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion »; Livre Edition: 1.03.4278 (2004).
- [6] C. Defontaine, « Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique (2011).
- [7] H. Brahim L'adouai, Mémoire de magister " Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène “, Université Mentouri de Constantine (2011).
- [8] S. OUCHENANE, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différent milieu et leurs effets biocides sur e.coli, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013.
- [9] T. LANEZ, "Cours de corrosion" université d'Ouargla, 2010, pages 51-52.
- [10] B. Huet ; « Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté : Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport » ; Thèse de doctorat, Lyon (2005).
- [11] G.M.L.DumasR.I.B.Ain. L'indispensable en réactions ioniques on solution aqueus édition Nathalie Legros (2003).
- [12] M.Pourbaix, Thermodynamics and corrosion, Corrosion Science, Vol. 31, 1990.

## Références de chapitre I

---

[13] D.Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille Réd-Ox. De Boeck Supérieur,200

[14] J.Bailon, J. Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000.

[15] Rainer Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applicat en médecine et biotechnologie, PPUR presses polytechniques, 1999.

## **Chapitre II :**

# ***Les inhibiteurs de corrosion***

## II.1. Introduction

La diminution de l'agressivité du milieu corrosif par adjonction d'inhibiteur, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie pétrolière. C'est la méthode la plus souple et couteuse [1].

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à une étude bibliographique sur l'inhibiteur de corrosion. Nous donnerons une définition des inhibiteurs, puis nous identifierons leurs types et leur comportement ainsi que le phénomène d'adsorption.

## II.2. Définition de l'inhibiteur de corrosion

D'après la « **National Association of Corrosion Engineers** » (**N.A.C.E**) « Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [2].

Selon la norme **ISO 8044**, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [3].

### II.2.1. Fonctions essentielles

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. [3]

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé l'emploi des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ils sont biodégradables. Enfin, un Inhibiteur doit

être peu onéreux. [4]

### **II.2.2. Conditions d'utilisation**

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de Corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application. [5]:

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

## **II.3. Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs [6]:

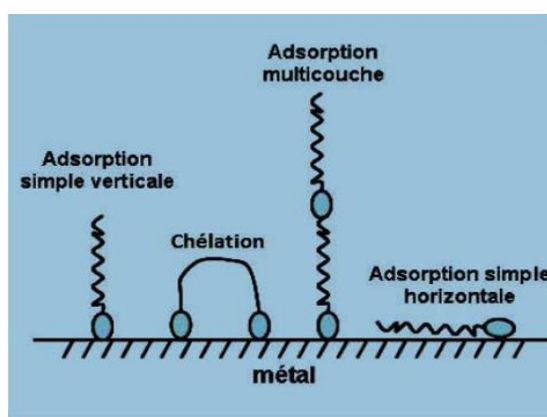
- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);
- Par mécanismes réactionnel.
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

### **II.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur**

#### **II.3.1.1. Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes

d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs organiques ? Pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [1]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.



**Figure. II. 1.** Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

### II. 3.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux cations inhibiteurs sont  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Zn}^{+2}$ . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{-n}$  comme les chromates, les molybdates, .... [1,7].

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteurs de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [3].

**II.3.2. Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film)****II.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal. [8].

**II.3.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [9].

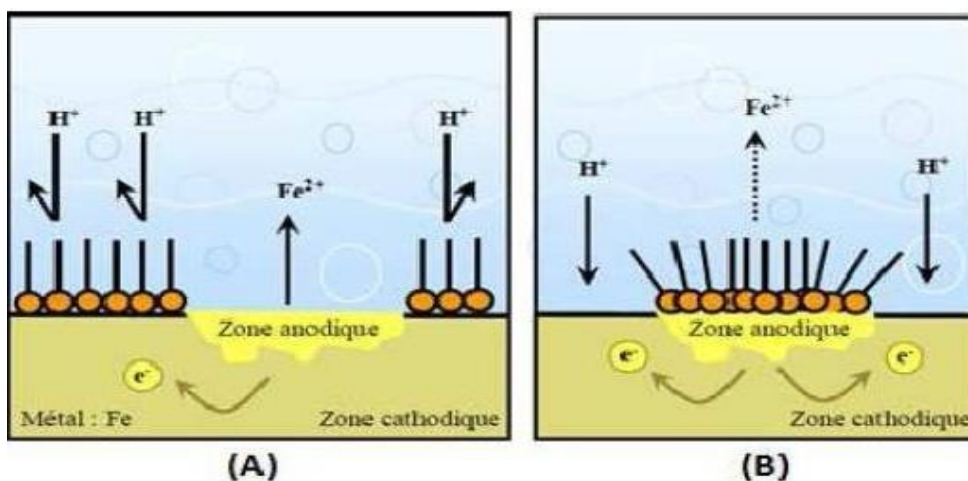
**II.3.2.3. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)**

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de Cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par :

- L'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique).
- L'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique).
- L'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal. [9]

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H<sup>+</sup> en milieu acide) ; ces mécanismes sont présentés dans la figure II.2



a- Blocage des sites cathodiques.

b- Blocage des sites anodiques.

Figure II.2 Formation des couches barrières en milieu acide.

## II.4. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. [10]

### II. 4.1. Adsorption physique

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [11]. Si  $E_{\text{corr}} < E_0$  on observe l'adsorption des cations. Si au contraire  $E_{\text{corr}} > E_0$  on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

### II.4. 2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [12]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La tendance à une forte adsorption augmente

quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [13,14]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



## II.5. Partie thermodynamique d'adsorption

### II.5.1. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des quatre isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin et Freundlich.

### II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich Frumkin peuvent être utilisées pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs [6,12]. Ces isothermes sont données par les équations suivantes :

- **Langmuir:**  $C/\theta = \frac{1}{K_{Ads}} + C$
- **Frumkin:**  $\ln\left[\frac{\theta}{C(1-\theta)}\right] = \ln K + 2\theta\alpha$
- **Temkin:**  $\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{Ads} \cdot C$
- **Freundlich:**  $\log \theta = \log K_{Ads} + \alpha \log C$

$\alpha$  : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

$K_{ads}$ : la constante d'équilibre du processus d'adsorption,

### II.5.2.1. Mécanisme d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ) peut être donnée par la relation [15] :

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln K_{ads} C_s$$

- R : est la constante des gaz parfaits = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>
- T : est la température en Kelvin.
- C<sub>s</sub>: est la concentration de l'eau.

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [9,10]. Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de -40 kJ mol<sup>-1</sup> ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [16], L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}$ ) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_{Ads}}{dt} = \frac{\Delta H_{Ads}}{RT^2} \dots\dots\dots(4)$$

- La variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température (1/T) est une droite avec une pente  $\Delta H_{ads}/R$ .
- Les valeurs de l'entropie ( $\Delta S_{ads}$ ) sont tirées à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

### II.5.2.2. Domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [6]:

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans, l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres, servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les

inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments organiques ou des tannins.

- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.
- La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces).
- Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

#### II.5.2.2.1. Inhibiteur en milieu acide

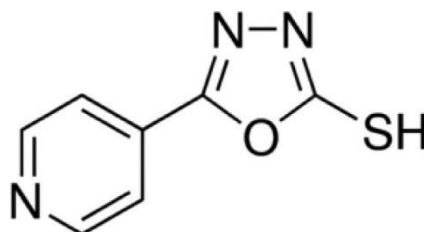
Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisés, et ceci a cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorbé sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actives.

### II.6. Les applications des inhibiteurs organiques des différents métaux

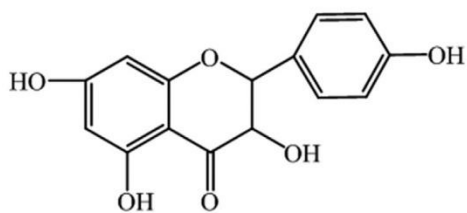
**Xin Zhangun et al**, ont été étudié l'effet inhibiteur du cuivre à 0,5 mol/LH<sub>2</sub>ALORS4parDavidia involucrata l'extrait de feuilles (DLE) en tant qu'inhibiteur a été étudié au moyen de méthodes expérimentales et théoriques.

L'efficacité d'inhibition maximale ( $\eta$ ) acquise par des mesures électrochimiques s'avère proche de 90% à différentes températures. Les informations de liaison sont détectées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Les observations de microscopie électronique à balayage (SEM) et de

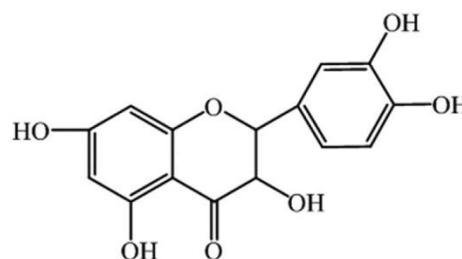
microscopie à force atomique (AFM) illustrent que le DLE peut protéger le cuivre en formant un film efficace. De plus, le modèle d'adsorption de Langmuir est le plus approprié pour illustrer le mécanisme d'adsorption de DLE sur une surface de cuivre. Le mécanisme d'adsorption est expliqué plus en détail par le calcul de la chimie quantique et la simulation de la dynamique moléculaire.



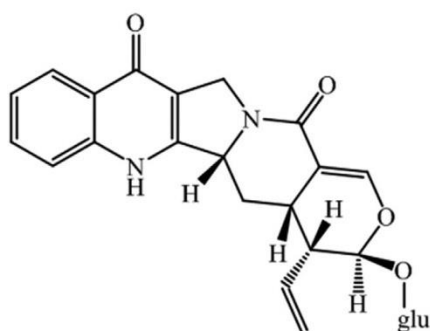
**Simona Varvaraun et all**, ont été étudié Un revêtement biopolymère sur cuivre a été préparé à base de nano composite de chitosane et son efficacité d'inhibition de la corrosion a été étudiée. L'inclusion de nanoparticules de silice réduit considérablement le taux de gonflement du revêtement de chitosane tout en améliorant sa stabilité thermique. La résistance à la corrosion des revêtements à base de chitosane est améliorée en introduisant du 2-mercaptobenzothiazole et de la silice dans la matrice. Il a été constaté que lors de la réticulation des revêtements de chitosane, une résistance à la corrosion plus élevée pouvait être obtenue et l'efficacité d'inhibition la plus élevée pour les revêtements nanocomposites de chitosane est calculée à 85 %. Le mécanisme de corrosion est étroitement lié au processus de transition de masse et de diffusion, et la résistance de polarisation contribue également à l'impédance. L'impédance calculée à l'aide de la transformation de Kramers-Kronig montre un bon accord avec les valeurs expérimentales, validant ainsi les mesures d'impédance. Cette étude montre l'efficacité accrue des nanocomposites et le potentiel des revêtements de chitosane dans la prévention de la corrosion du cuivre.



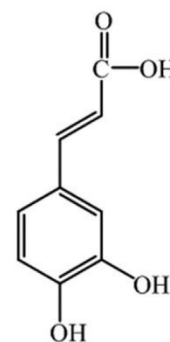
Kaempferol



Quercetin



Pumiloside



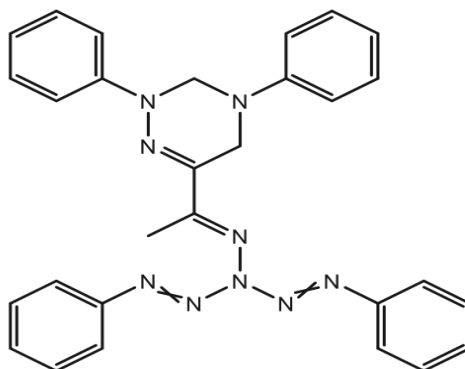
Caffeic Acid

**K.Shalabiunet all**, ont été étudié Un dérivé d'oxadiazole avec des groupes fonctionnels favorisant son adsorption sur la surface du cuivre, à savoir le 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol, a été exploré comme inhibiteur potentiel de la corrosion du cuivre dans 3,5 % en poids de NaCl. L'évaluation électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique, polarisation potentiodynamique et SVET révèle des efficacités d'inhibition élevées. L'inspection par microscopie de surface et l'analyse spectroscopique par Raman, SEM-EDX et XPS mettent en évidence la formation d'un film barrière compact responsable d'une protection durable, majoritairement composé des molécules organiques. Des algorithmes d'apprentissage automatique utilisés en combinaison avec des données de spectroscopie Raman ont été appliqués avec succès pour la première fois dans des études de corrosion pour permettre la discrimination entre les surfaces métalliques corrodées et protégées par un inhibiteur.

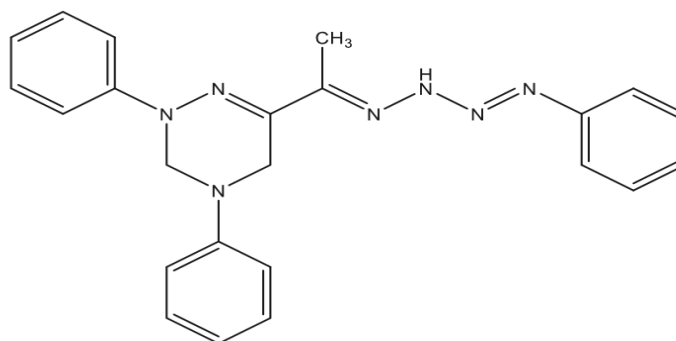
Cette étude a évalué le comportement d'inhibition de la corrosion de certains dérivés de la triazine, notamment le 2,4-diphényl-6-((1E)-1-(4-phényl-2-(phényldiazényl)tétraz-3-ène-1-ylidène) éthyl)-2,3,4,5-tétrahydro-1,2,4-triazine (TA-1) et 2,4-diphényl-6-((E)-1-((E)-4-phényltétraz-2-ène-1-ylidène)éthyl)-2,3,4,5-tétrahydro-1, 2, 4-triazine (TA-2) ont été étudiés pour la corrosion du cuivre dans 1 M HNO<sub>3</sub> solutions en utilisant des méthodes

électrochimiques, telles que la polarisation potentiodynamique (PP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les parcelles PP ont montré que les (TA-1) et (TA-2) sont des composés vertueux pour l'inhibition de la corrosion du cuivre dans 1 M HNO<sub>3</sub> solutions, et ils assument le rôle d'inhibiteurs de type mixte. Les capacités à double couche réduisent la référence à la solution vierge une fois que les inhibiteurs examinés ont été ajoutés. L'efficacité d'inhibition atteint les valeurs maximales de TA-1 et TA-2 soit 91,4%, 88,9 à 10<sup>-4</sup>M, respectivement. La surface de cuivre traitée avec les composants examinés a été anatomisée par spectroscopie photoélectronique à rayons X pour vérifier la formation d'une barrière protectrice adsorbée. Les composants examinés suivaient l'isotherme d'adsorption de Langmuir ; ils ont été adsorbés sur du cuivre par adsorption par chimisorption. Des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations MC ont été effectués pour aider les caractéristiques d'adsorption et le mécanisme d'inhibition de la corrosion à l'aide des inhibiteurs examinés. De plus, les inhibiteurs examinés ont été utilisés comme adsorbat sur la surface de Cu (111) et l'énergie d'adsorption a été détectée sur l'extérieur du cuivre

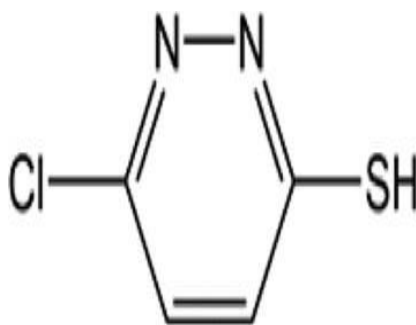
TA-1



TA-2

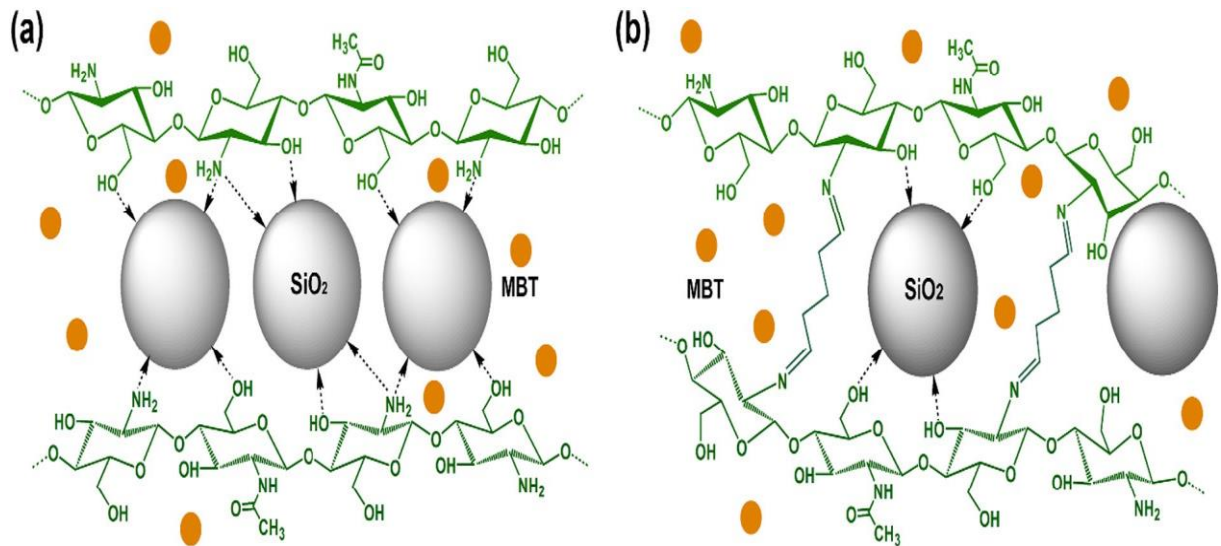


**Wenpo Liun et all**, ont été étudié ont été présenté, un nouveau régent anti-corrosion 3-chloro-6-mercaptopyridazine (CMP) pour le cuivre en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution est développée pour la première fois. Diverses méthodes électrochimiques ont été appliquées pour étudier les performances d'inhibition de la corrosion du CMP, qui ont été confirmées par le microscope électronique à balayage (SEM) et le microscope à force atomique (AFM). Les résultats électrochimiques montrent que le CMP peut avoir un bon effet sur l'inhibition de la corrosion du cuivre dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution dans toutes les conditions de température d'essai. L'efficacité d'inhibition la plus élevée du CMP est de 97,4%, 95,1% et 95,0% dans 298 K, 303 K et 308 K, respectivement. On peut constater que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion est négativement liée à la température et positivement liée à la concentration. De plus, l'adsorption de l'isotherme de Langmuir Mots clés: Cuivre Un inhibiteur de corrosion 3-chloro-6-mercaptopyridazine XPS Simulation de dynamique moléculaire modèle convient au processus d'adsorption de CMP sur substrat de cuivre, et le  $\Delta G^0$  la valeur est moindre supérieur à - 40 kJ/mol. Les résultats expérimentaux montrent que le type d'adsorption entre le CMP et la surface du cuivre est une adsorption chimique, encore démontrée par les liaisons N-Cu et S-Cu dans XPS. Enfin, grâce au calcul chimique quantique et à la simulation de la dynamique moléculaire, il a été vérifié que la surface de Cu(111) est en contact étroit avec le CMP de manière parallèle, confirmant sa bonne performance d'inhibition de la corrosion dans une solution d'acide sulfurique.



**Helma Sadate Bahariun,b** Un revêtement biopolymère sur cuivre a été préparé à base de nanocomposite de chitosane et son efficacité d'inhibition de la corrosion a été étudiée. L'inclusion de nanoparticules de silice réduit considérablement le taux de gonflement du revêtement de chitosane tout en améliorant sa stabilité thermique. La résistance à la corrosion des revêtements à base de chitosane est améliorée en introduisant du 2-mercaptobenzothiazole et de la silice dans la matrice. Il a été constaté que lors de la réticulation des revêtements de chitosane, une résistance à la corrosion plus élevée pouvait être obtenue et l'efficacité d'inhibition la plus élevée pour les revêtements nanocomposites de

chitosane est calculée à 85 %. Le mécanisme de corrosion est étroitement lié au processus de transition de masse et de diffusion, et la résistance de polarisation contribue également à l'impédance. L'impédance calculée à l'aide de la transformation de Kramers-Kronig montre un bon accord avec les valeurs expérimentales, validant ainsi les mesures d'impédance. Cette étude montre l'efficacité accrue des nanocomposites et le potentiel des revêtements de chitosane dans la prévention de la corrosion du cuivre



## Références de chapitre II

---

- [1] I. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, (1970).
- [2] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, (1965).
- [3] J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Inhibition of Ferrous Metal Corrosion by Carboxylates, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion2004, paper n° 04412, Houston, TX, (2004).
- [4] P. Bommersbash, Evolution des Propriétés d'un Film Inhibiteur de Corrosion sous L'influence de la Température et des Conditions Hydrodynamiques Caractérisation par Techniques Electrochimiques », INSA Lyon, Décembre, pp 15 – 24. (2005)
- [5] M.L.Gough, Developments in High Performance Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for the Oil Field », Corrosion 99, Vol 104, Nace International, Houston, TX,(1999).
- [6] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford,489. (1993).
- [7] F. Khoukhi, Etude de l'efficacité de Deux Inhibiteurs de Corrosion dans les Milieux Multiphasiques (Eau, Huile et Gaz) , Mémoire Magister, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, Faculté des Sciences, Département de Chimie( 2008).
- [8] A.Jayarman, Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems, Corrosion 96, paper n°221 Nace International, Houston, TX, (1996).
- [9] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème édition Masson, Paris, pp 409 – 412. (1984).
- [10] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453. (1980).
- [11] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth's, London, 147. (1962).
- [12] N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 .523. (1954)
- [13] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279. (1979).

## Références de chapitre II

---

- [14] G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119. (1987).
- [15] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, 245. (2002).
- [16] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent, 10179 (2002).

# **Chapitre III:**

## ***Techniques et conditions expérimentales***

### **III.1. Introduction**

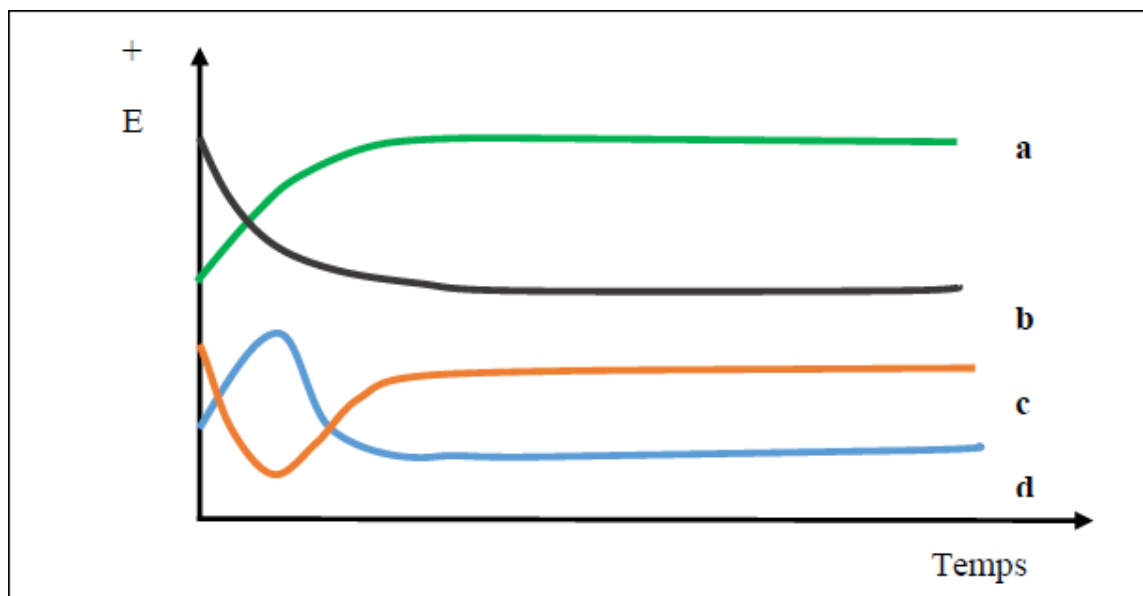
Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. Ces méthodes, largement décrites dans la littérature [1-5], peuvent être classées en trois groupes distincts : les méthodes stationnaires, les méthodes non-stationnaires dites transitoires et les méthodes gravimétriques. Seules les méthodes utilisées dans la présente étude sont développées et de façon succincte dans ce qui suit.

### **III.2. Méthodes stationnaires**

#### **III.2.1. Suivi du potentiel d'abandon ( $E=f(t)$ )**

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [2], on peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction de temps  $E=f(t)$ . [3]

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié, ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu. [4]



**Figure III.1:** Principales formes des courbes du suivi du potentiel d'abandon

- ✓ **Courbe a** : Le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a une passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.
- ✓ **Courbe b** : Le potentiel devient de moins en moins noble. Ou plus négatif, il y a une attaque continue du métal.
- ✓ **Courbe c** : Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a une attaque suivie de passivation.
- ✓ **Courbe d** : Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis détruite. Le métal est alors mis à nu.

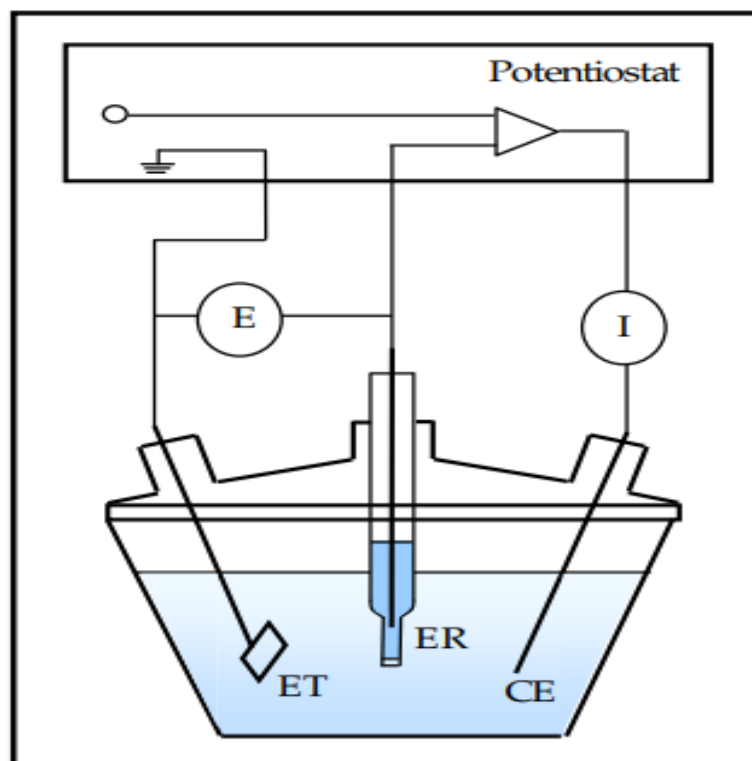
Le potentiel en circuit ouvert consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence. La valeur et le signe du potentiel dépendent de la composition du matériau, de la température et de l'hydrodynamique de l'électrolyte.

### III.2.2. Tracé des courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est

repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure III.1), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :



**Figure.III.2:** Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ;  
ER : électrode de référence et CE : contre électrode

Cinétique d'activation ou transfert de charge : Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électro actives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode  $\eta$  ( $\eta = (E - E_{corr})$ ), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* :

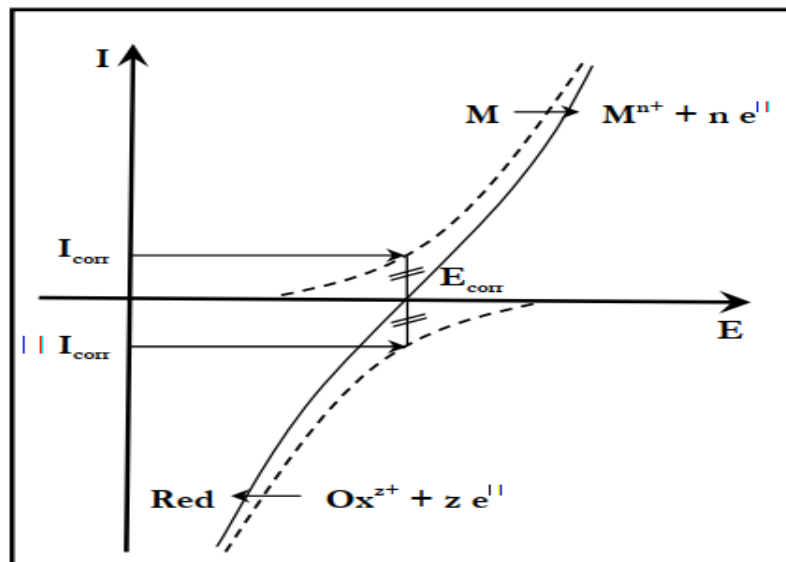
$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left( \exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} \eta\right) \right)$$

Où:

- $i_a$  et  $i_c$  sont les densités des courants partiels anodique et cathodique,
- $i_{corr}$  Le courant de corrosion,
- $b_a$  et  $b_c$  les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation  $\log i = f(E)$  ; avec :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha) n F}$$

Où  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons transférés, et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge.



**Figure III.3.** Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans le cas de fortes surtensions anodique ( $\eta_a$ ) ou cathodique ( $\eta_c$ ) ( $> 100$  mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure.III.2. qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-Volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :  $\log i = a + \frac{n_i}{b_i}$  (pour les branches anodique ( $i=a$ ) et cathodique ( $i=c$ )).

Où  $a$  est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure III.3).

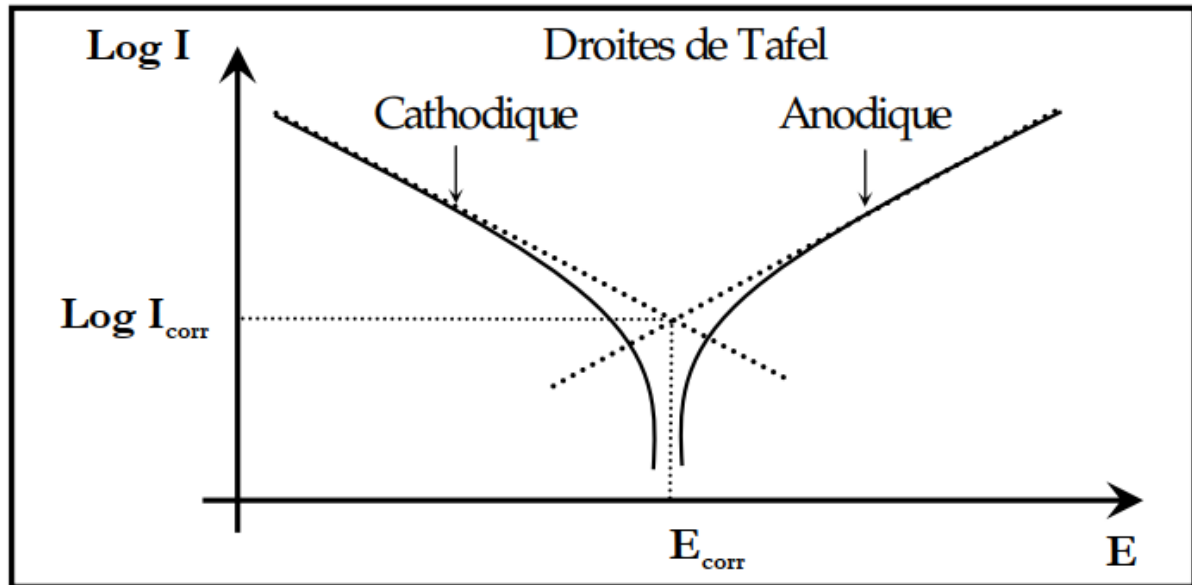
✓ **Cinétique de diffusion ou transport de matière** (polarisation de concentration):

Intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

✓ **Cinétique mixte** : Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L}$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion,  $I'$  le courant corrigé de la diffusion et  $I_L$  le courant limite de diffusion, on obtient :



**Figure III.4 :** Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.

Une relation linéaire de type Tafel et  $I_{\text{corr}}$  est obtenue par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

Le tracé des courbes de polarisation permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion et sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat). Il faut toutefois se rappeler que :

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe  $I = f(E)$  doit donc être faite en tenant compte de ces possibilités ;
- Le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

- son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

### III.2.3. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary) :

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ( $\Delta E \sim 10$  mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant ( $\Delta I$ ) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite  $\Delta I = f(\Delta E)$  obtenue permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de *Stern et Geary* [6], qui découle elle-même de l'équation de *Butler-Volmer* précédemment citée, selon la relation :

$$\left( \frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,303(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}} = \frac{k}{I_{corr}}$$

Où  $I_{corr}$  est le courant de corrosion et  $b_a$  et  $b_c$  les pentes de Tafel anodique et cathodique.

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Cette technique peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Toutefois, son interprétation est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients  $b_a$  et  $b_c$ , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation.

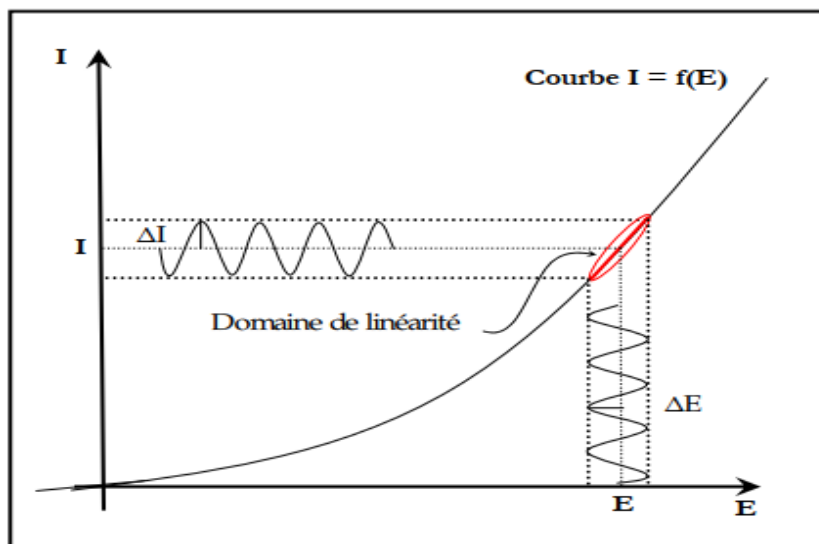
Toutes les techniques stationnaires précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des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

### III.3. Méthodes transitoires: la spectroscopie d'impédance électrochimique

#### III.3.1. Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel  $\Delta E(t)$  en fonction de la fréquence  $f$ . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement  $(E_0, I_0)$ , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) (figure III.4) [1-3].

Un SLIT est caractérisable expérimentalement par le graphe  $H(\omega)$  de sa fonction de transfert  $H(p)$  ( $p$  étant l'opérateur de Laplace) qui est indépendante de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé pour son tracé. Le comportement d'un système électrochimique non linéaire est caractérisé par l'ensemble des graphes  $H(\omega)$  de sa fonction de transfert mesurés le long de sa courbe courant-tension stationnaire. La fonction de transfert est l'impédance d'électrode  $Z(\omega)$  lorsque le système est commandé en courant et l'admittance d'électrode  $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$  lorsqu'il est commandé en tension.

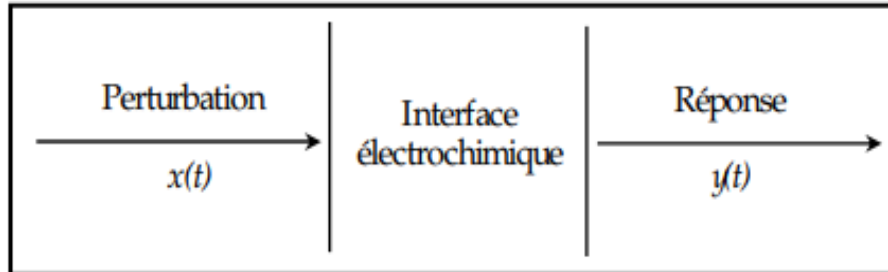


**Figure III.5:** Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Le système électrochimique peut en effet être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure III.5). Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$$

$X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .



**Figure III.6:** Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. Elle est fournie par un générateur programmable en fréquence ; le dispositif expérimental étant le même que celui de la figure III.1 mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$$

- $\omega$  étant la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ )

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  autour du point de fonctionnement ( $I_0, E_0$ ) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

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

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $Z$  et sa phase  $\varphi$ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z \operatorname{Re}(\omega) + jZ \operatorname{Im}(\omega) \quad \text{avec: } j^2 = -1$$

$$Z = (Z \operatorname{Re}^2 + Z \operatorname{Im}^2)^{1/2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z \operatorname{Im}}{Z \operatorname{Re}} \right)$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique  $Z(\omega)$ . Le **diagramme de Nyquist** est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation  $\omega$  ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z \operatorname{Im}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle  $Z \operatorname{Re}(\omega)$ . Les **diagrammes de Bode** (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement  $\log Z(\omega)$  et la phase en fonction de  $\log(\omega)$  ou  $\log(f)$ . ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. Elle permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ).

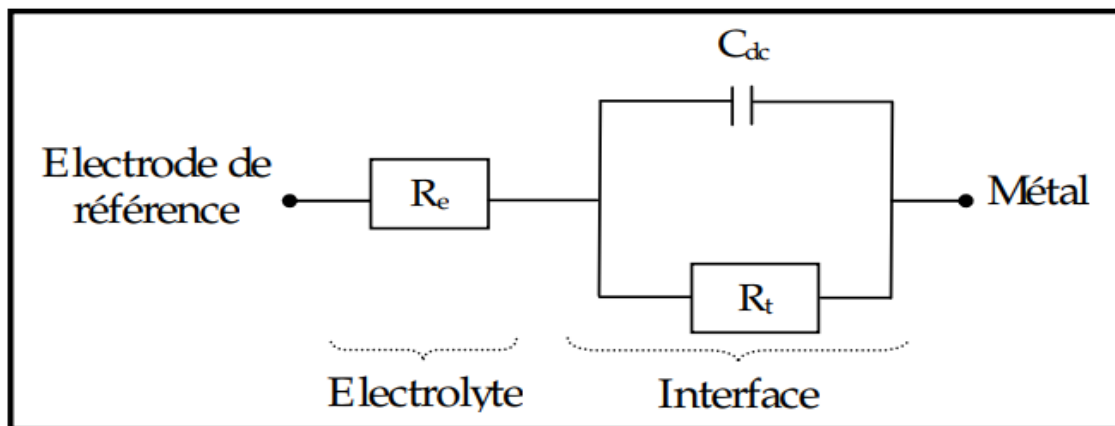
L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un

circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal /électrolyte peut être modélisé par un composant électrique.

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté  $C_{dc}$  ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [1,2]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 3.6, appelé circuit de Randles généralisé.

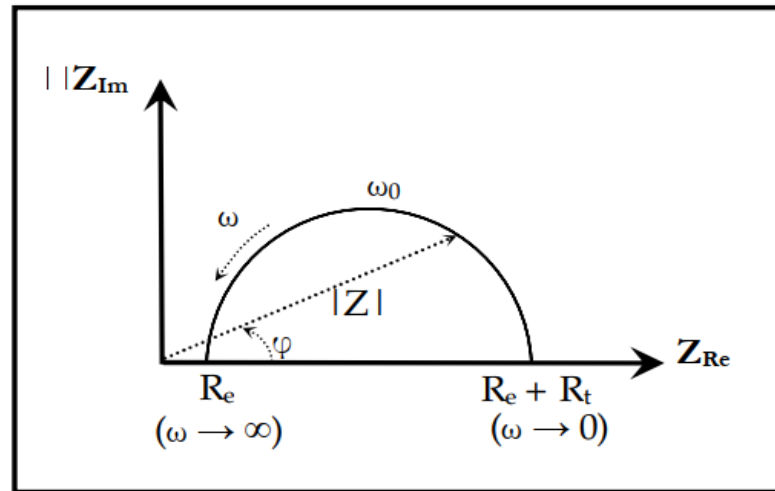


**Figure III.7:** Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

(Cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_t$ ), ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que  $C_{dc}$  et  $R_t$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif

qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface; ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure III.7.

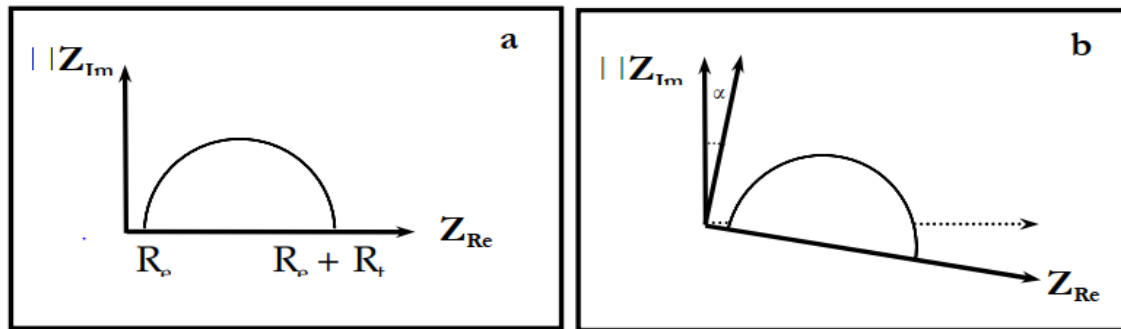


**Figure. III.8:** Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes

Pour les valeurs  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de  $R_t$  et de  $R_e$ . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :  $C_{dc} = 1/\omega_0 R_t$ , avec  $\omega_0 = 2\pi f_0$  ;  $f_0$  étant la fréquence pour laquelle  $-Z_{im}$  atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

### III.3.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé. Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur le substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage  $\alpha$  par rapport à l'axe des réels (figure III.8).

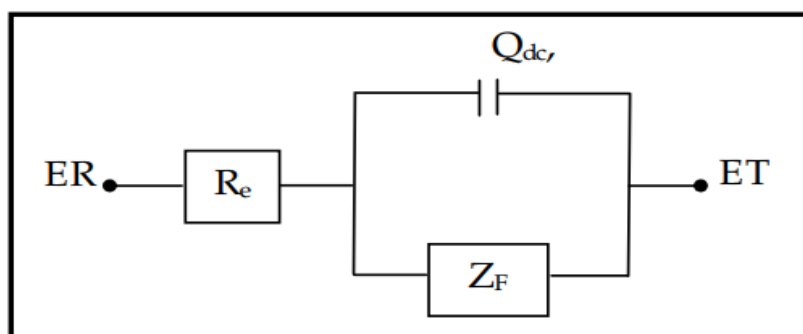


**Figure III.9:** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du diagramme de Nyquist :

- a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ;  
 b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage  $\alpha$ , est attribué, dans la majorité des travaux, à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [7-10]. C'est par un élément à phase constante CPE (Q) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$  (compris entre 0 et 1). L'impédance d'un tel élément est donnée par :  $Z_{CPE} = 1 / Q(j\omega)^n$  où  $Q$  est une constante réelle. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), le coefficient  $n$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensat pur.

Le CEE représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure 3.9. Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (Q), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), et de l'impédance faradique (ZF) qui est composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent par exemple, un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion ZD (appelée impédance de Warburg en l'absence de convection). Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction.



**Figure III.10 :** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge) ; ET ; ER: électrode de travail et de référence.

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation de la boucle capacitive, et donc une augmentation de  $R_t$  conjointement à une diminution de  $C_{dc}$ .

#### III.4. La méthode gravimétrique (classique)

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

Dans le cas d'une perte de masse  $\Delta m$  au cours d'une durée  $\Delta t$ , on exprime la vitesse de corrosion CR par la relation :

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / (S \cdot P \cdot \Delta t)$$

Avec:

- $V_{\text{corr}}$  : vitesse de corrosion (cm/an)
- $\Delta m / \Delta t$  : perte de masse par unité de temps (g/an)
- $P$  : masse volumique du métal (g/an)
- $S$  : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm<sup>2</sup>)

#### III.5 Les méthodes d'études électrochimiques

##### III.5.1. Méthode de diffraction par rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la structure cristalline des phases présentes dans le matériau, de mesurer la composition des phases et de définir l'orientation des plans atomiques. Cette technique consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayons X, et à récupérer le signal diffracté par les atomes des plans réticulaires (hkl). La condition de diffraction des rayons incidents par les plans du cristal de distance

réticulaire dhkl donnée par la loi de Braag:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (\text{Eq.II.1})$$

- $\theta_{hkl}$  : est l'angle entre les plans atomiques et le faisceau de rayon X incident (et diffracté),
- $n$  : est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction. [11]

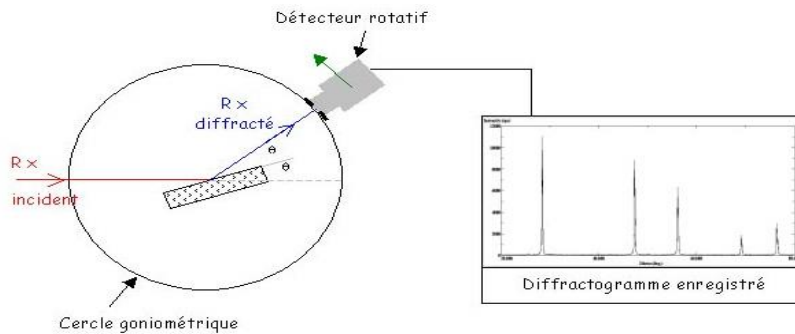


Figure III.11 : schéma illustrant la DRX

### III.5.2 Microscope optique (MO)

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque Olympus PMG3 [12].

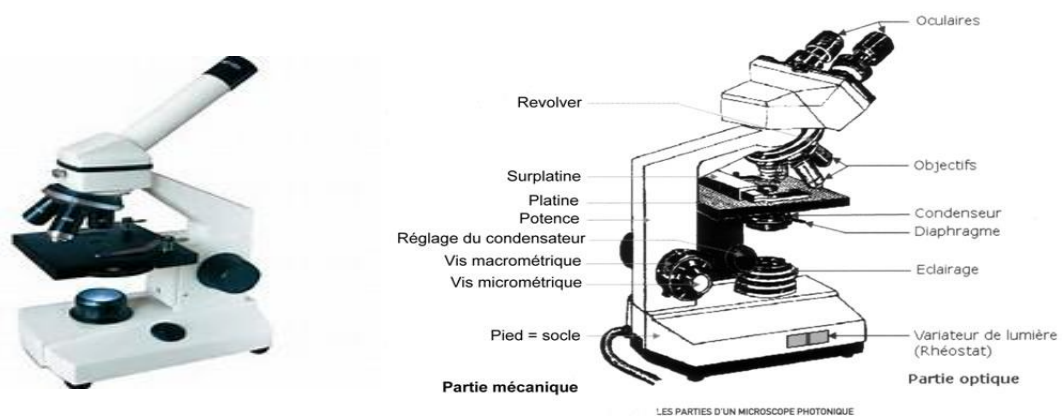


Figure III.12 : schéma descriptif du Microscope Optique et ses différents constituants

**III.5.3 Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) :**

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, est résidé dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée [13]. Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un microscope Philips de type ESEM XL30 de laboratoire de recherche de l'université 20 Août 1955 Skikda. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Les micrographies des surfaces des alliages ont permis d'apporter des informations supplémentaires concernant sa microstructure, la localisation et la nature des attaques de corrosion.

Le principe du MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon. Un détecteur mesure le flux d'électrons, secondaires ou rétrodiffusés, émis par l'échantillon irradié. Ce flux dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la surface ou de la composition chimique de la zone analysée [14].

Des courants galvaniques et des défauts d'interface acier-béton, thèse du doctorat de l'université de Toulouse, 2010.



**Figure III.13 : Photographie du microscope électronique à balayage**

### III.5.4 Spectroscopie Uv-Vis

#### III.5.4.1 Description

La spectroscopie UV-visible est une technique très intéressante qui permet, grâce à la loi de Beer-Lambert, la détermination de la concentration d'un échantillon, puisqu'elle est proportionnelle à l'absorbance, en mettant en jeu des photons de longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800nm [15].

La spectrophotométrie UV-visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces (couche mince et poudre).

Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière. Les domaines de longueurs d'onde considérés sont : pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du visible (Vis) [16].



**Figure.III.14** : Présentation du spectrophotomètre UV-Visible (Laboratoire composants actifs et matériaux, Université Oum El Bouaghi)

#### III 5.4.2 PRINCIPE

Le principe de cette technique de caractérisation est représenté sur la figure II.11. Il consiste à mesurer l'intensité ( $i$ ) transmise à travers la couche mince pour toute une gamme de longueur d'onde (190 nm – 900 nm). Plusieurs lampes spectrales émettant dans l'UV le visible proche de l'infrarouge IR sont placées successivement à l'entrée d'un monochromateur dont le but est de sélectionner une longueur d'onde. La sortie du monochromateur, l'échantillon est éclairé par cette longueur d'onde et  $i(\lambda)$  est mesuré après

l'échantillon [17].

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde Uv-Vis, il se compose de :

- ✓ Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- ✓ Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm(visible).
- ✓ Un monochromateur qui permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en le déplaçant [18].

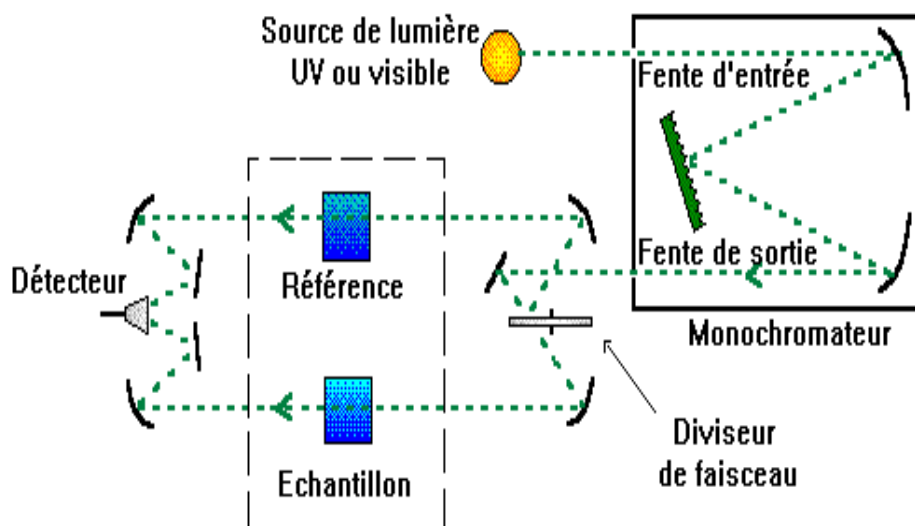


Figure.III.15 : Principe de fonctionnement de l'UV-visible

### III.5.5. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOFLER à gradient de Température de 60 à 260°C, préalablement étalonné.

### III.5.6. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectrophotomètre JASCO FT/IR série (4200), les bandes d'absorptions sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio-ultracourtes.

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100  $\mu\text{m}$  sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires.

## Références de chapitre III

---

- [1] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [2] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [3] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, *Techniques de l'ingénieur 95*, traité Analyse et caractérisation, PE2210 (2002) 1.
- [4] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Matériaux & Techniques*, 95 (2007) 385.
- [5] F. Mansfeld, W. J. Lorenz, *Electrochemical impedance spectroscopy: application in corrosion science and technology*, Ravi Varma and J. R. Selman (ed.) (1991).
- [6] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.
- [7] J.-B. Jorcin, M.E Orazem et al, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1473.
- [8] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochem. Acta*, 46 (2001) 3619.
- [9] F. Mansfeld, W. Kendug, J.W. Lorentz, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2 (1985) 290.
- [10] K. Juttner, *Electrochim. Acta*, 35 (1990).
- [11] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie\\_aux\\_rayons\\_X](http://fr.wikipedia.org/wiki/Cristallographie_aux_rayons_X).
- [12] Farida Boucetta, mémoire de magister, Etude du comportement électrochimique de l'acier galvanisé en milieu aqueux, Université du 20 Août 1955-Skikda, 2014.
- [13] Abdelali Fiala, thèse de doctorat, synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Université Mentouri Constantine, 2007,25-26.
- [14] Nasser Abdelkader, La corrosion des aciers dans le béton à l'état passif et par carbonation : prise en compte des courants galvaniques et des défauts d'interface acier-béton, thèse du doctorat de l'université de Toulouse, 2010.

### Références de chapitre III

---

- [15] N. Senouci Bereksi, Préparation et caractérisation des semiconducteurs. Application à la photocatalyse, Mémoire de Master, Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, pp.21 (2019).
- [16] M. Tedjani, M. L. Tedjani et B. Touati, Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de phoenix dactylifera, Mémoire de Master académique, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, pp.32-36-37 (2018).
- [17] D. Allouane, Elaboration de couche mince d'oxyde de zinc par pulvérisation pyrolytique destinées à des applications optoélectroniques, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, pp.38-39 (2010).
- [18] A. Taabouche, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri Constantine, pp.53 (2015).
- [19] [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_force\\_microscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy).
- [20] L. Yang, Synthesis and characterization of ZnO nanostructures, Linköping University, SE-601 74 Norrköping, Sweden, 978-91-7393-357-5, 47-51-52 (2010).
- [21] H.W. Lee, S.P. Lau, Y. G. Wang, B.K. Tay, H. H. Hang, Internal stress and surface Morphology of zinc oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique, Thin Solid films, 458, 15-16 (2004).

**Chapitre IV :**

*Résultats*

*Et*

*Discussion*

### IV. 1. Introduction

Dans le présent travail nous avons utilisés trois techniques expérimentales (la technique gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires et non-stationnaires SIE) Afin d'étudier l'efficacité inhibitrice de DMTS.

L'utilisation de ces deux dernières nécessite la préparation des échantillons en cuivre (l'enrobage et préparation de surface), la solution électrolytique (HCl 1M) ainsi que des solutions inhibitrices (contenant différentes concentration de DMTS).

#### - L'inhibiteur testé :

L'inhibiteur employé dans notre étude est une molécule organique synthétisée sous forme de poudre de nomenclature 3, 4-dimethoxy phenyl thiosemicarbazone (**DMTS**) et de formule chimique :  $C_{10}H_{13}O_2N_3S$

#### Etude Spectrale

La structure de composé synthétisé a été confirmée par l'étude spectrale.

- En infra-rouge, on remarque deux bandes vers  $3400$  et  $3250\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent respectivement aux deux groupements amine NH et  $NH_2$ . La bande du groupement imine  $C=N$  apparait à  $1550\text{ cm}^{-1}$  et les doubles liaisons du cycle aromatique, on les trouve vers  $1400\text{ cm}^{-1}$

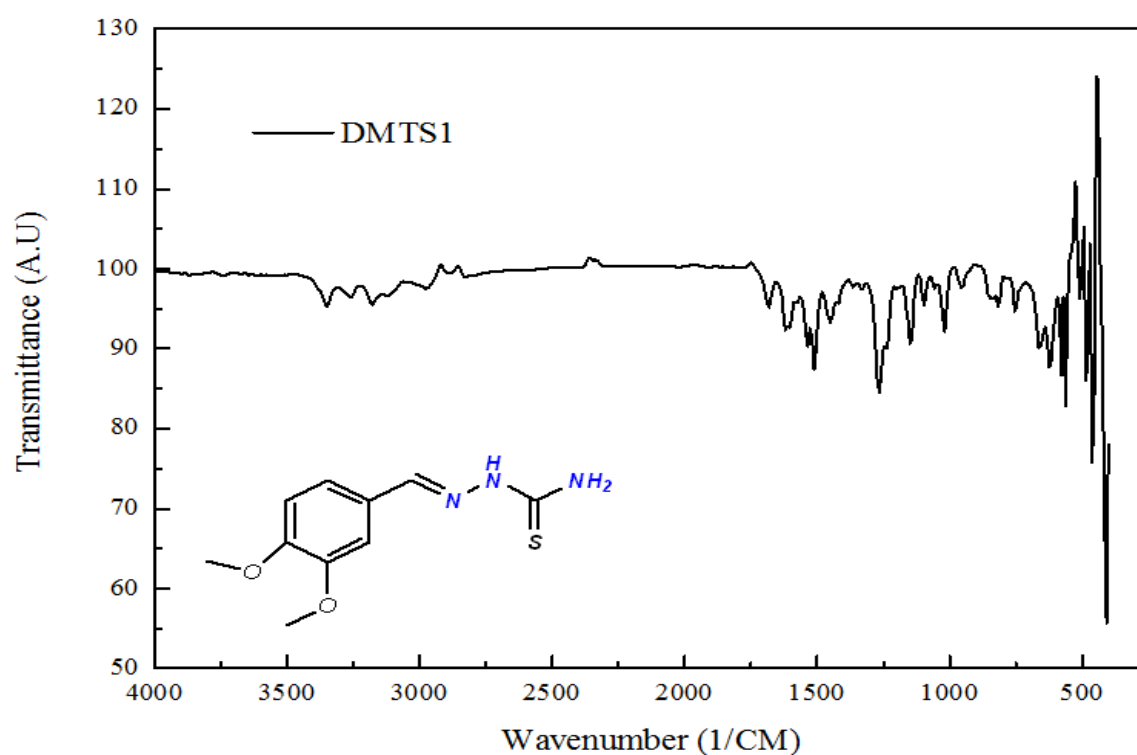


Figure. IV. 1 : Spectre IR du composé DMTS

## Résultats et discussion

En RMN du proton, on remarque un singulet vers 11,7 ppm correspond au proton porté par l'azote, les deux protons portés par le deuxième azote résonne sous forme de singulet vers 7,7 ppm, le proton porté par de carbone de la fonction imine apparait vers 8 ppm sous forme de singulet, les trois protons du cycle aromatique sortent entre 7 et 7,6 ppm et les 6 protons des deux groupements méthoxy apparait vers 3.8-3,9 ppm

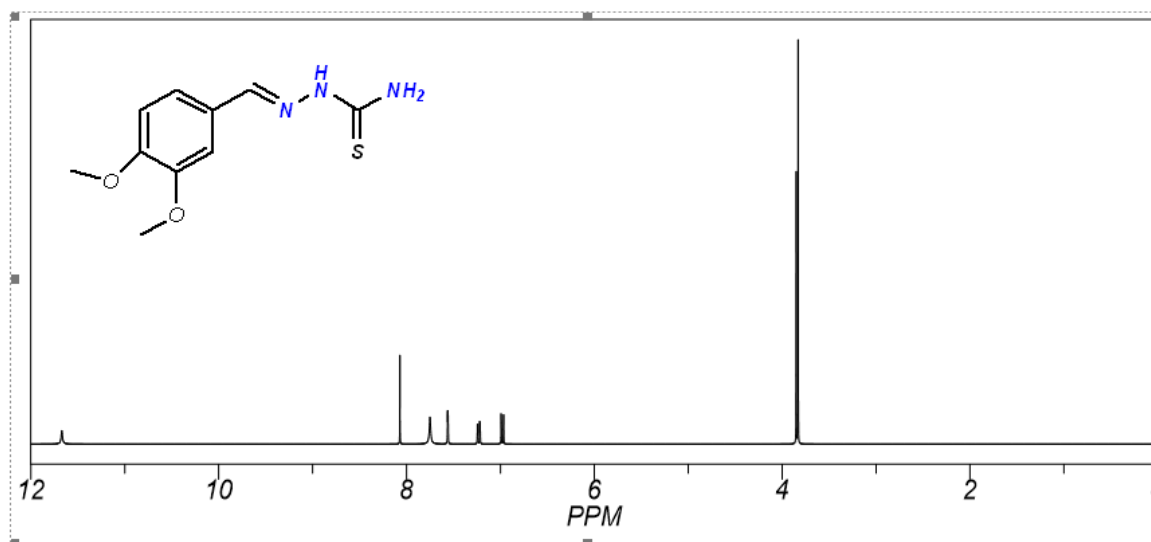


Figure. IV. 2 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du composé DMTS

### IV. 2. Protocole expérimentale

#### IV. 2. 1. Matériau

Le matériau sujet de notre étude est un cuivre de bonne résistance mécanique, conductivité thermique, conductivité électrique, largement utilisé dans les domaines industriels militaires et civiles en raison de ses avantages dont la composition standard est détaillée dans le tableau IV. 1. [1]

Tableau. IV. 1. Teneur en % massique des principaux éléments du cuivre.

Elément	O	H	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Bi
Teneur %	0,39-0,45	2.10 <sup>-5</sup>	0,03	0,02	99,03	0,12	0,02	0,03

#### IV. 2.2. Solution corrosive

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 35% dans laquelle l'inhibiteur est dissous.

## Résultats et discussion

---

La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 10, 40, 80 à 100 **ppm**. Ces concentrations ont été préparées depuis une solution mère à une concentration en inhibiteur de 200 ppm et en utilisant la relation de la dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

### IV.2.3. Préparation de surface

Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries: 200, 400, 800, 1000,1200 ,1500 et 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, pour la technique gravimétrique, les échantillons sont pesés avant et après l'immersion.

### IV.2.4. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

L'échantillon de cuivre (électrode de travail) est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 12 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une surface de 1.1309 cm<sup>2</sup> pour une cellule remplie de 100 ml de solution (Figure IV. 3).

Afin d'obtenir des résultats électrochimiques fiables, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface suivie d'un dégraissage à l'acétone puis rinçage à l'eau distillée.



**Figure IV.3** : Electrode de travail.

## Résultats et discussion

### IV. 2.5. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique : Une électrode de référence (Ag/AgCl) pour les mesures de potentiel. Une électrode auxiliaire en platine servant à la fermeture du circuit électrique et une électrode de travail à base de cuivre.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type METROHM (AUTOLAB), piloté par le logiciel NOVA 2.1.4 et équipé avec un bain thermostaté (figure IV. 4).



Figure IV.4 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

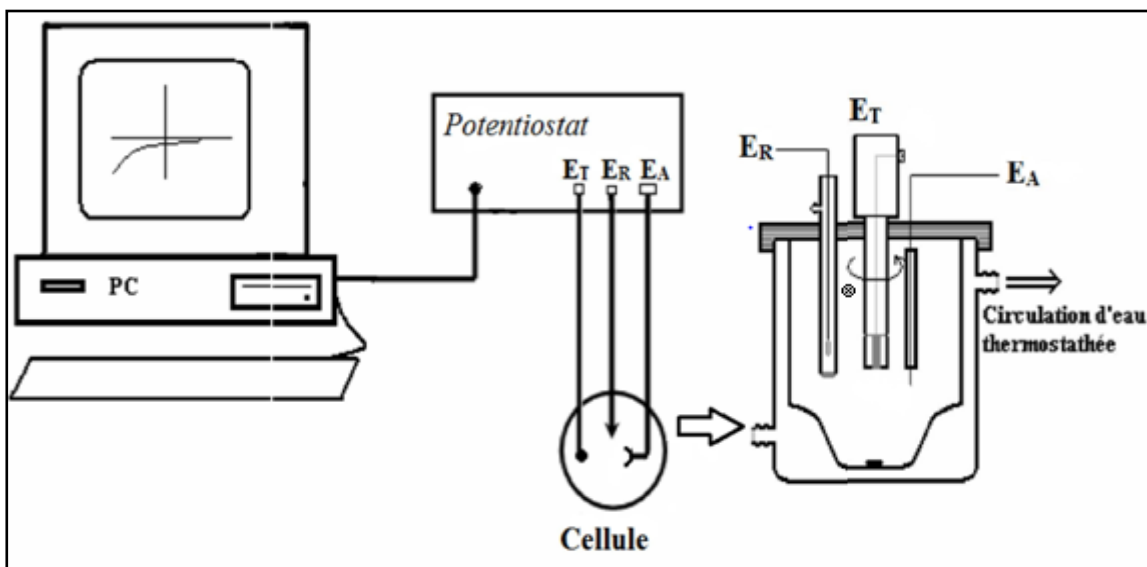
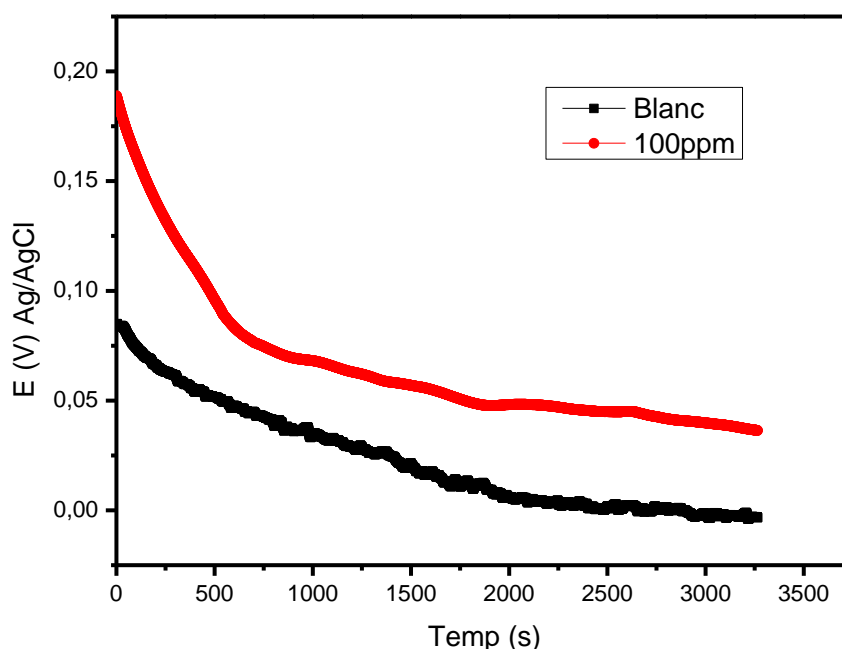


Figure IV. 5 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale et les courbes de polarisations, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail.

## Résultats et discussion

### IV.2.6. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion

Afin d'avoir une idée sur le temps adéquat d'immersion de cuivre sujet d'étude on a tracé les courbes de potentiel en fonction de temps (potentiel d'abandon) sans et avec inhibiteur 10,40,80,100ppm. L'immersion de l'électrode de travail dans la solution avec et sans l'ajout de l'inhibiteur pendant une durée de 90 min permet le souscrit du degré de sévérité de la solution et établie un état de stabilité du potentiel en fonction du temps. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable qui servira comme donnée essentiel pour le tracé des courbes de polarisation (l'intervalle de balayage  $E_{ab} \pm 250$  mV) et les diagrammes d'impédance électrochimique (potentiel au voisinage de  $E_{ab}$ ).



**Figure. IV. 6 :** Evolution de potentiel en fonction du temps de cuivre dans la solution HCl 1M sans et avec (100 ppm) l'inhibiteur DMTS à températures 25°C

D'après (la Figure-IV.6) nous observons que sans l'ajout de DMTS, le potentiel libre de corrosion débute à 80 mV et diminue jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de 0 mV. Ceci est traduit par une dissolution du métal, qui rend par la suite le potentiel tend vers des valeurs moins nobles jusqu'à une stabilité relative qui due probablement à la formation de dépôt de corrosion à la surface se comportant comme une couche protectrice. Avec l'ajout de DMTS de 100 ppm, le potentiel de corrosion de cuivre

## Résultats et discussion

dans la solution HCl 1M devient 40 mV suite à une formation d'un film inhibiteur à la surface de cuivre [2].

### IV.3. L'étude de l'efficacité inhibitrice de DMTS

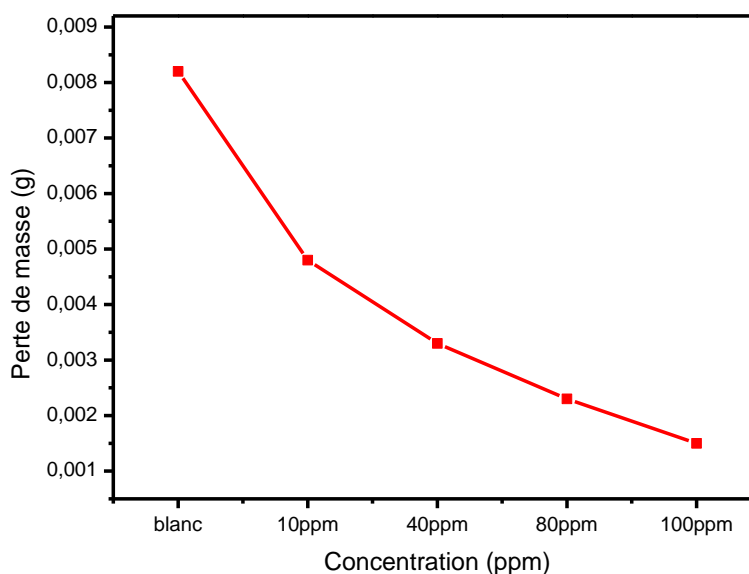
#### IV. 3.1. La technique gravimétrique

Cette technique présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Les échantillons de cuivre (surface  $1.1309\text{cm}^2$ ) sont totalement immergés dans la solution (100 ml) HCl 1M sans et avec l'ajout de l'inhibiteur DMTS. Après qu'un (1) jour d'immersion (lavage, dégraissage, décapage électrochimique, rinçage, séchage, pesées), la perte de masse lors de l'immersion vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ont été calculés pour de températures d'essai ambiante.

La vitesse de corrosion a été calculée à partir de la perte en masse pour une surface donnée de l'échantillon pendant la durée déterminée et exprimée en  $(\text{mg}.\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$  selon l'équations suivantes :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{s.t}$$



**Figure. IV. 7 :** Perte de masse de cuivre dans la solution HCl 1 sans et avec l'inhibiteur DMTS à températures 25°C.

## Résultats et discussion

---

$\theta$  est le taux de recouvrement de la surface par DMTS, il est défini par relation

Suivante:

$$EI\% = \left( \frac{V_{\text{corr}}^{\circ} - V_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \times 100$$

$$\theta = \left( \frac{V_{\text{corr}}^{\circ} - V_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}^{\circ}} \right)$$

**D'où :**

$V_{\text{corr}}^{\circ}$  et  $V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  est les vitesses de corrosion sans et en présence de l'inhibiteur

$\Delta m$  : Est la perte en masse en mg

$S$  : est la surface des échantillons en  $\text{cm}^2$

$t$  : est le temps d'immersion des échantillons dans la solution (heures)

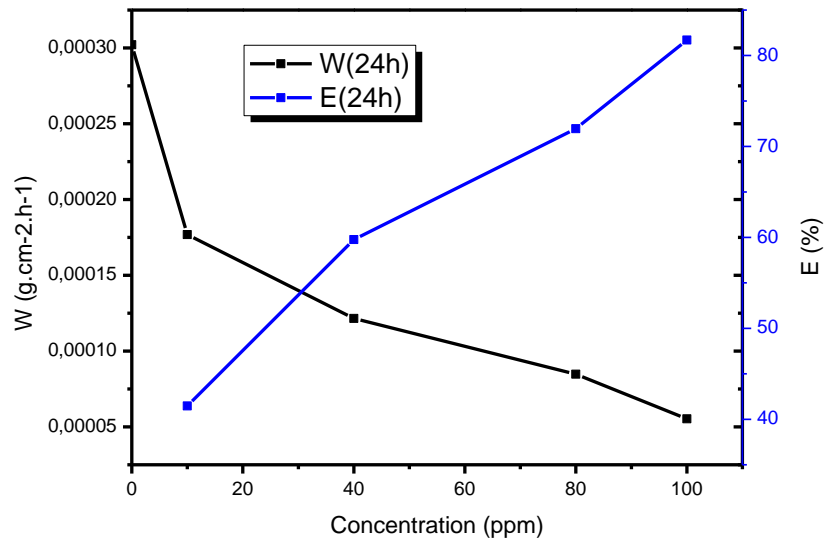
$C$  : est la concentration de l'inhibiteur dans la solution en ppm.

$EI\%$  : est l'efficacité inhibitrice.

**Tableau. IV. 2 :** Perte de masse de cuivre dans la solution HCl 1M sans et avec l'inhibiteur DMTS à températures 25°C.

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m$ (g)	$W$ ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) * $10^{-5}$	$\theta$	E (%)
<b>HCl 1M</b>	<b>0.0082</b>	<b>30.2119</b>		-
<b>10 ppm</b>	<b>0.0048</b>	<b>17.685</b>	<b>0.415</b>	<b>41.5</b>
<b>40 ppm</b>	<b>0.0033</b>	<b>12.0158</b>	<b>0.598</b>	<b>59.8</b>
<b>80 ppm</b>	<b>0.0023</b>	<b>8.4740</b>	<b>0.72</b>	<b>72.0</b>
<b>100 ppm</b>	<b>0.0015</b>	<b>5.5265</b>	<b>0.817</b>	<b>81.7</b>

## Résultats et discussion



**Figure IV. 8 :** L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre en fonction de la concentration en milieu HCl 1M.

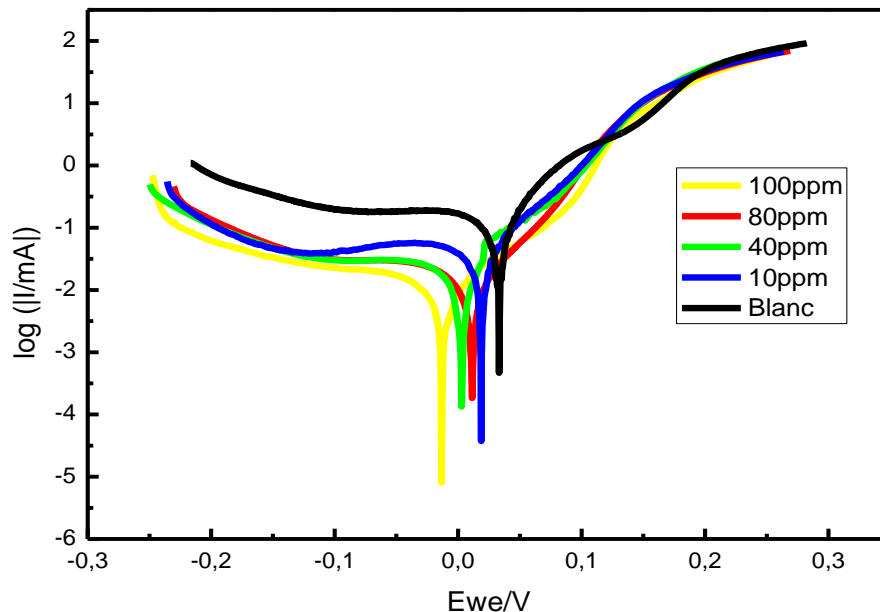
Nous observons une diminution de la masse perdue et la vitesse de corrosion et une augmentation de le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration sous l'effet de la formation d'un film protecteur.

## Résultats et discussion

### IV. 3.2. Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation  $E = f(i_{\text{corr}})$ , consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie au voisinage de  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel de corrosion à courant nul avec une vitesse de balayage du potentiel de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 45 minutes.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de cuivre en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations de DMTS à la température  $25^\circ$  sont reportées sur la figure. IV.9 :



**Figure-IV. 9 :** Courbes de polarisation de cuivre dans la solution HCl 1M à différentes concentrations de DMTS à température  $25^\circ\text{C}$ .

L'analyse de ces courbes montre que :

- ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de DMTS sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de cuivre, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout de concentrations de DMTS.

## Résultats et discussion

- ✓ Deux réactions sont donc possibles et qui se produisent simultanément : l'une est cathodique de réduction et l'autre est anodique d'oxydation
- Réaction de réduction : Selon la littérature [3], on admet que la réaction de réduction de l'hydrogène nécessite deux étapes successives. La première est une réaction de décharge, dite réaction de Volmer:
  - $H^+_{ads} + 1 e^- \rightarrow H_{ads}$
  - Et la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique
  - $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$
  - Soit électrochimique (Réaction d'Heyrovski) :
  - $H_{ads} + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- ✓ L'action de DMTS se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion (Figure. IV.9). Ce constat montre que l'addition de DMTS. Réduit la dissolution anodique de cuivre et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène [4].
- ✓ L'ajout de l'inhibiteur dans la solution ne modifie pas l'allure des branches anodique et cathodique, et ne provoque pas une augmentation du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) supérieure à une valeur de 100 mV. Ce constat confirme le caractère mixte de cet inhibiteur [5-6].

L'analyse des courbes de polarisation obtenues par le logiciel NOVA 2.1.4 (droits de Tafel), nous obtenons **Tableau-IV. 3**

L'efficacité et le taux de recouvrement sont calculés par les équations suivantes :

$$EI\% = \left( \frac{I_{corr}^{\circ} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}^{\circ}} \right) \times 100$$

$$\theta = \left( \frac{I_{corr}^{\circ} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}^{\circ}} \right)$$

## Résultats et discussion

**Tableau-IV. 3 :** Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de cuivre dans HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations de DMTS à la température 25°C.

Concentration de l'inhibiteur	$E_{corr}$ (mV)/Ag/AgCl	$I_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$B_c$ (mV)	$B_a$ (mV)	$\theta$	EI (%)
<b>Blanc</b>	15,344	97,360	107	325,6	74,7	-	-
<b>10 ppm</b>	-21,521	37,229	349	1 047,2	73,7	0.617	61.7
<b>40 ppm</b>	-10,735	21,179	593	209,8	56,8	0.782	78.2
<b>80 ppm</b>	-30,583	15,396	255	213,4	67,3	0.841	84.1
<b>100 ppm</b>	11,433	6,441	1 572	218,8	46,7	0.933	93.3

Le tableau-IV. 3. regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : L'intensité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et les coefficients de transfert cathodique et anodique ( $b_c$  et  $b_a$ ) ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) calculés à partir des valeurs de l'intensité de courant de corrosion :

Au vu des résultats présentés dans le tableau-IV. 3 nous pouvons remarquer que :

- ✓ La diminution de l'intensité du courant de corrosion qui atteint un minimum de 6,441  $\mu$ A à la concentration maximale de 100 ppm est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'inhibiteur [7] donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 93.3 %.
- ✓ Les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  ne varient pas d'une manière régulière avec l'ajout de DMTS, cela indique le mode d'action mixte de cet inhibiteur sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [8].
- ✓ L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de DMTS, cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur [9].
- ✓ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques et ils sont en bonne concordance.

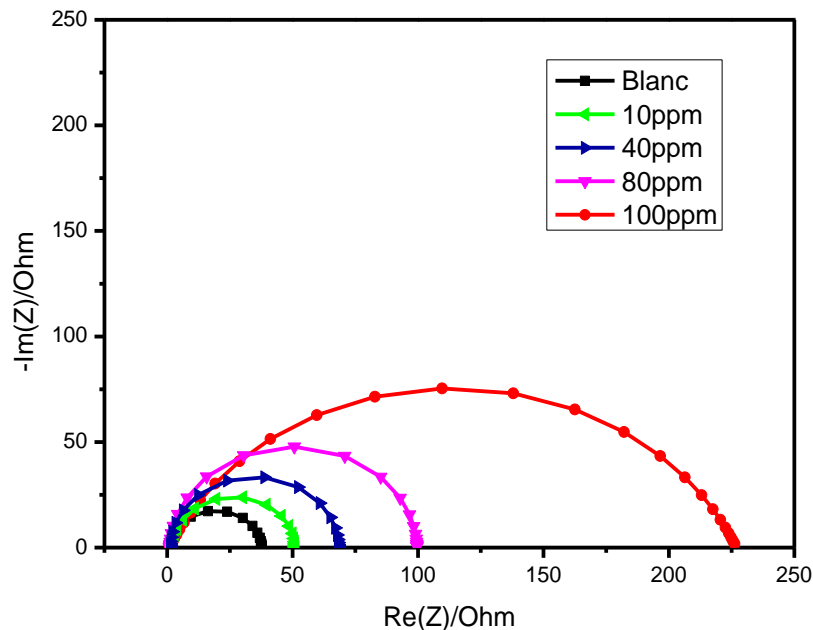
## Résultats et discussion

### IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  à différentes concentrations de DMTS afin d'inhiber cuivre dans le milieu HCl 1M, permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement de cuivre vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'inhibiteur.

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

- ✓ Gamme de fréquence : 100 mHz à 100 KHz.
- ✓ Temps d'immersion : 45 mn.
- ✓ Gamme de température : 25°C.
- ✓ Amplitude: 10 Hz.



**Figure. IV. 10 :** Impédance électrochimique du cuivre dans la solution à HCl 1M et à différentes concentrations de DMTS (Représentation dans le plan de Nyquist) à température 25°C

La représentation dans le plan de Nyquist (fig. IV.10) ; la courbe (sans et avec inhibiteur) est constitué d'une seule boucle capacitive avec une pente droite à haute fréquence, ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges et un processus diffusionnel (diffusion des espèces de la solution à la

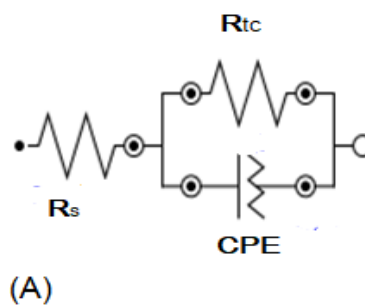
## Résultats et discussion

surface de cuivre). Les boucles (sans et avec l'inhibiteur) ont forme plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [10].

L'examen de la figure IV.10 Montre l'analogie des boucles en présence d'inhibiteur, ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de cuivre [11]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la concentration de DMTS, et elles sont plus importantes que la boucle en absence d'inhibiteur indiquant que le comportement de cuivre vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet inhibiteur.

### IV. 3.3.1. Simulation du circuit électrique équivalent (CEE)

A partir des tests de simulations par le logiciel NOVA 2.1.4, Nous avons optés pour les circuits équivalents de la figure-IV.11, un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant ce modèle électrique. Les courbes du circuit simulée sont plus proche que les courbes expérimentales (figures-IV.10) (fitting), le circuit (figure-IV.11) est appelé circuit de Randles, qui contient la résistance de la solution ( $R_s$ ), présente loin de l'interface, au niveau de l'interface, un établissement de la double couche comme capacité imparfaite (élément à phase constante) (CPE) et le transfert de charge comme résistance ( $R_{tc}$ ) s'effectuent simultanément (en parallèle), ce circuit est pour la solution sans inhibiteur.



**Figure. IV. 11 :** circuit électrique équivalent de cuivre dans la solution HCl 1M sans est avec l'ajout de DMTS

Les valeurs des paramètres électrochimiques déduites à partir de simulation des spectres d'impédance, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de DMTS sont réunies dans le tableau-IV.4.

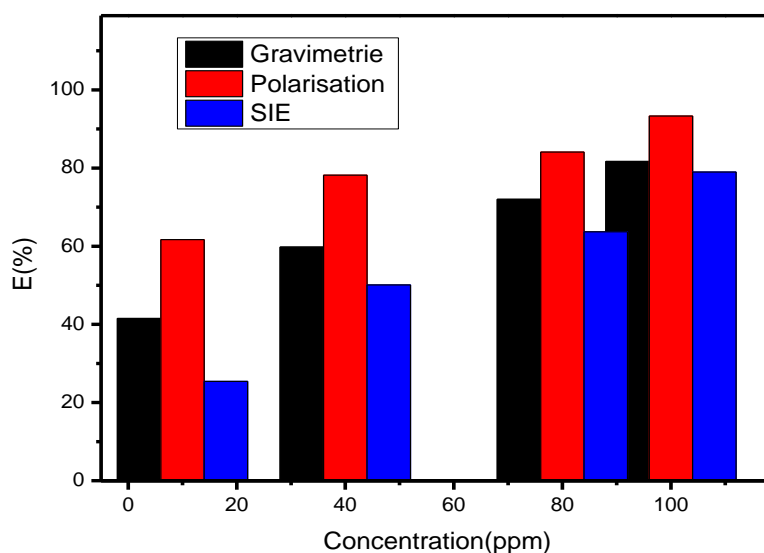
## Résultats et discussion

**Tableau-IV.4** : Les paramètres électrochimiques de simulation des spectres d'impédance, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de DMTS

Concentration de l'inhibiteur	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega$ )	CPE	$\theta$	E (%)
<b>Blanc</b>	0.947	38.5	$1.25 \cdot 10^{-3}$		
<b>10ppm</b>	2.188	51.67	$1.109 \cdot 10^{-3}$	0.254	25.4
<b>40ppm</b>	1.293	77.02	$0.841 \cdot 10^{-3}$	0.501	50.1
<b>80ppm</b>	0.986	106.1	$0.610 \cdot 10^{-3}$	0.637	63.7
<b>100ppm</b>	1.291	183.4	$0.643 \cdot 10^{-4}$	0.79	79

D'après les données présentées par le tableau IV. 4. Les constatations sont déduites:

- ✓ La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) augmente avec la concentration de DMTS jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de **183.4  $\Omega$**  qui correspond à une efficacité maximale de l'ordre de 79.0% à une concentration de 100 ppm. Ceci peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface de cuivre et l'action de l'inhibiteur sur cette surface induisant ainsi une augmentation des valeurs de  $R_{tc}$  [12] avec la diminution de CPE.



**Figure. IV. 12** : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de DMTS dans la solution HCl 1M pour les trois techniques.

Les résultats obtenus par la SIE, valident les résultats des mesures gravimétriques et des courbes de polarisation et ils sont en bonne concordance.

## Résultats et discussion

### IV.4. Effet de la température :

Afin de savoir la gamme d'utilisation de l'inhibiteur étudié par rapport la température nous avons réalisé une série de mesure qui consiste à déterminer les différents paramètres électrochimiques en fonction de la température.

#### IV.4.1. Influence de la température pour un temps d'immersion (1h) dans le milieu HCl 1M

**Tableau IV.5 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M temp=1h à T=30°C.

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m$ (g)	W (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)
HCl 1M	0,0021	0,001856928	-
10 ppm	0,0015	0,001326377	28.6
40 ppm	0,001	0,000884251	52.4
80 ppm	0,0008	0,000707401	61.9
100 ppm	0,0006	0,000530551	71.4

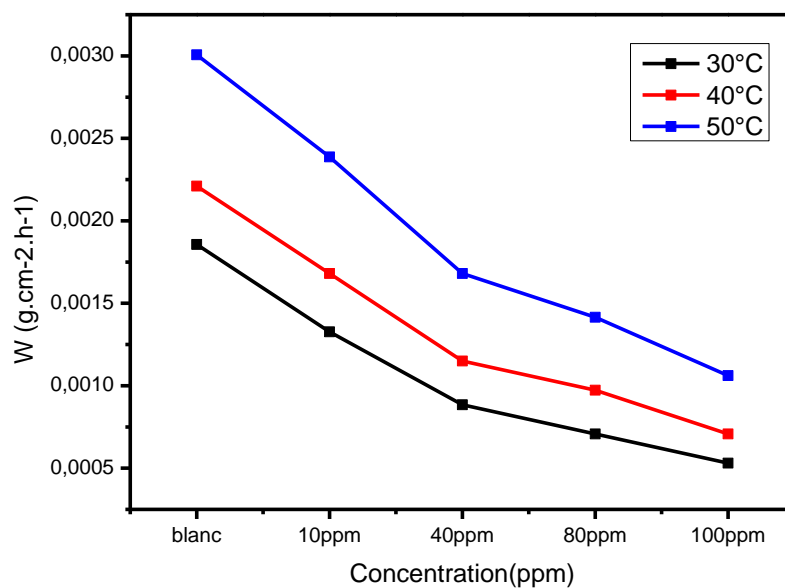
**Tableau IV.6 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M temp =1h à T=40°C.

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m$ (g)	W (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)
HCl 1M	0,0025	0,0022106	-
10 ppm	0,0019	0,0016801	24
40 ppm	0,0013	0,0011495	48
80 ppm	0,0011	0,0009727	56
100 ppm	0,0008	0,0007074	68

## Résultats et discussion

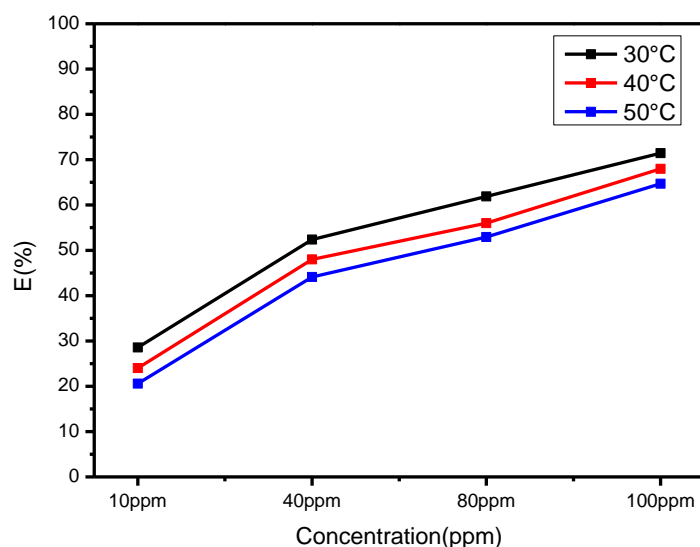
**Tableau IV.7 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M temp =1h à T=50°C.

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m(g)$	W (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E (%)
HCl 1M	0,0034	0,003006455	
10 ppm	0,0027	0,002387479	20,59
40 ppm	0,0019	0,001680078	44,12
80 ppm	0,0016	0,001414802	52,94
100 ppm	0,0012	0,001061102	64,71



**Figure. IV.13 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de cuivre dans HCl 1M pour temps 1h

## Résultats et discussion



**Figure. IV.14 :** Effet de température sur l'efficacité de cuivre dans HCl 1M pour un temps 1h

L'évolution globale des paramètres électrochimiques est similaire pour toutes les concentrations en fonction de la température. C'est –à-dire pour toutes les températures étudiées l'efficacité inhibitrice augmente en augmentant la concentration. En revanche, pour la même concentration cette efficacité est fortement affectée par la modification de la température du milieu. Cela peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la température on défavorise l'interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal.

### IV.4.2. Influence de la température pour un temps d'immersion (2h) dans le milieu HCl 1M

**Tableau IV.8 :** Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu HCl 1M 2h à T : 30°C

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m(g)$	$W (g.cm^{-2}.h^{-1})$	E (%)
HCl 1M	0,0031	0,001371	
10 ppm	0,0024	0,001061	22,58
40 ppm	0,0019	0,00084	38,71
80 ppm	0,0015	0,000663	51,61
100 ppm	0,0011	0,000486	64,52

## Résultats et discussion

**Tableau IV.9 :** Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans le milieu

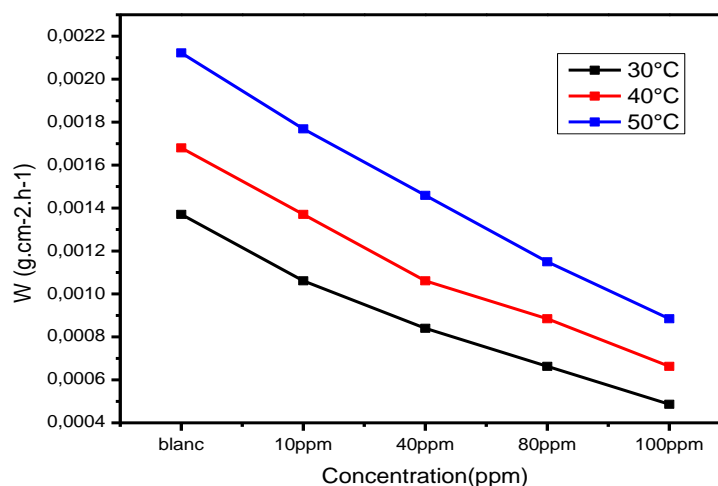
HCl 1M 2h à T : 40°C

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m(g)$	$W (g.cm^{-2}.h^{-1})$	E (%)
HCl 1M	0,0038	0,00168	
10 ppm	0,0031	0,001371	18,42
40 ppm	0,0024	0,001061	36,84
80 ppm	0,002	0,000884	47,37
100 ppm	0,0015	0,000663	60,53

**Tableau IV.10 :** Influence de la température pour un temps d'immersion 2h dans un milieu

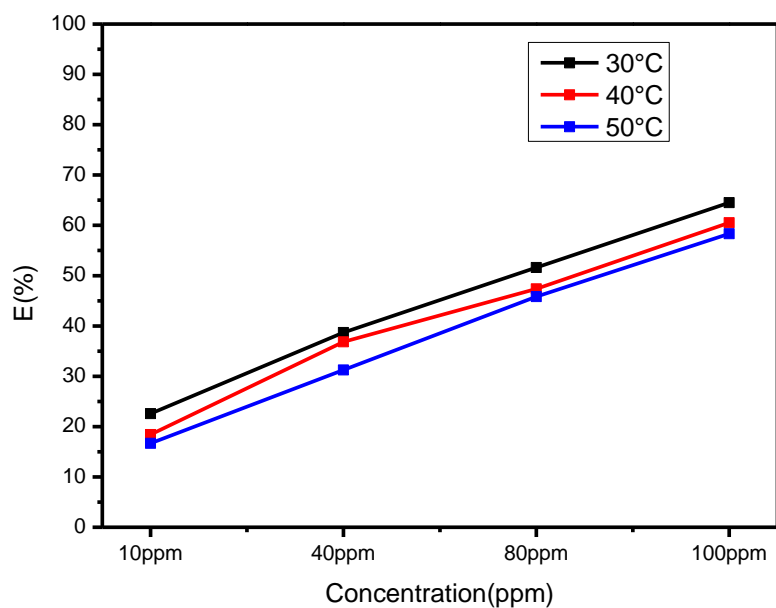
HCl 1M 2h à T : 50°C

Concentration de l'inhibiteur	$\Delta m(g)$	$W (g.cm^{-2}.h^{-1})$	E (%)
HCl 1M	0,0048	0,002122	
10 ppm	0,0040	0,001769	16,67
40 ppm	0,0033	0,001459	31,25
80 ppm	0,0026	0,00115	45,83
100 ppm	0,002	0,000884	58,33



**Figure.IV.15 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de cuivre dans un HCl 1M pour un temps 2 h.

## Résultats et discussion

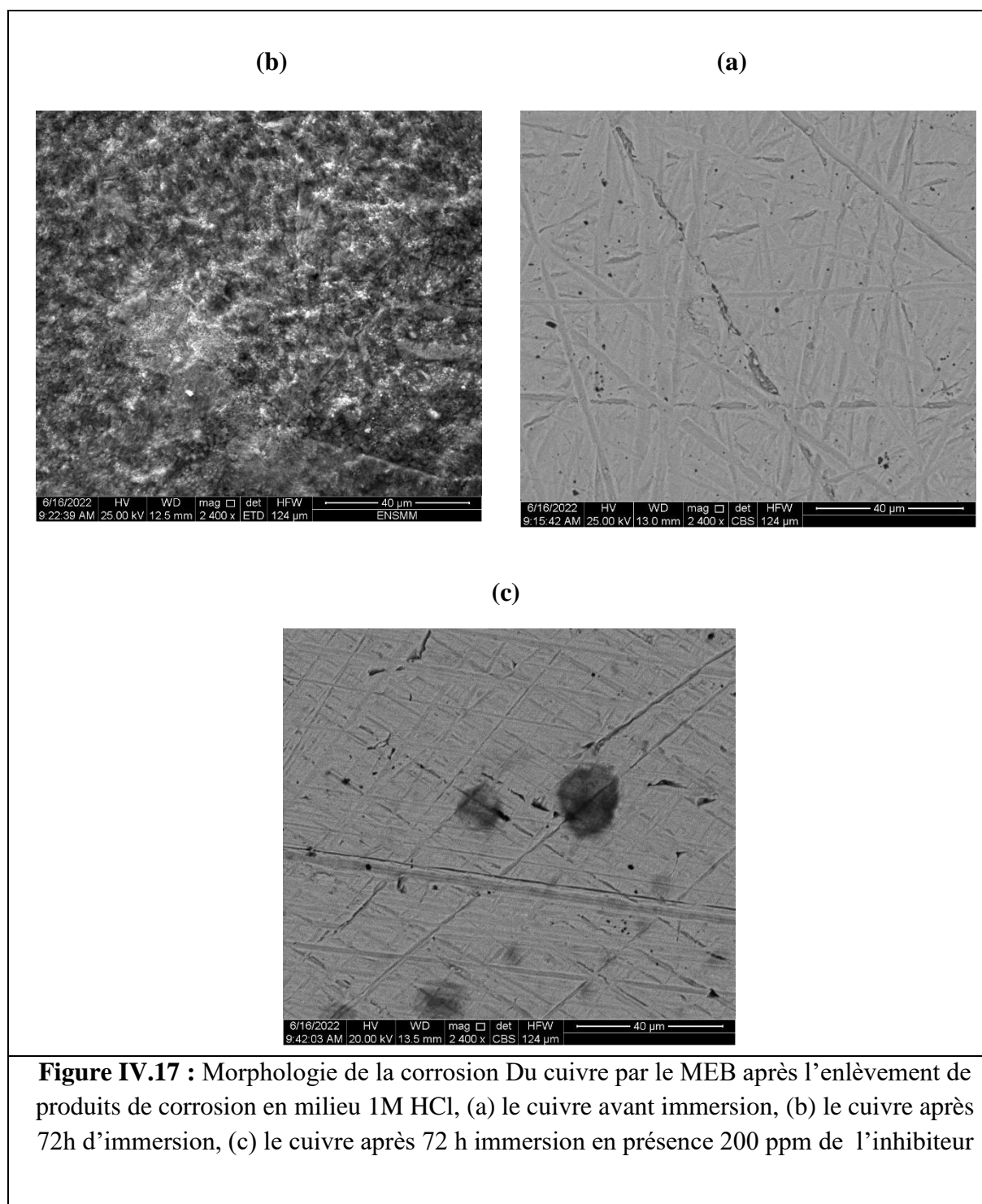


**Figure. IV.16 :** Effet de la température sur l'efficacité de cuivre dans HCl 1M pour un temps 2h.

L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour une durée d'une heure. Tandis que, l'augmentation de la durée d'immersion affecte d'une manière significative l'efficacité diminue de 64.52 à 58.33% environ pour une durée d'immersion de 2h. Cela peut être expliqué par l'instabilité en fonction du temps de la couche formée par l'inhibiteur sur la surface du métal.

## Résultats et discussion

### IV.5. Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB)



**Figure IV.17** : Morphologie de la corrosion Du cuivre par le MEB après l'enlèvement de produits de corrosion en milieu 1M HCl, (a) le cuivre avant immersion, (b) le cuivre après 72h d'immersion, (c) le cuivre après 72 h immersion en présence 200 ppm de l'inhibiteur

## Résultats et discussion

---

Nous constatons d'une manière qualitative que les résultats des observations MEB en surface montrent une attaque importante du cuivre après 72 h d'immersion dans une solution à blanc. En revanche l'ajout de l'inhibiteur améliore d'une manière très significative sa résistance à la corrosion. En outre la morphologie du film formé est très homogène et intacte. Cela peut être expliqué par les chemins d'infiltration à travers le film formé qui sont très minces (quelques micromètres).

## Références de chapitre IV

---

- [1] ASTM International, ASTM G5-94. Annual book of astm standards, 3, 2nd edn, (1987) (astm 399 international, conshohocken).
- [2] E. Bayol, A. A. Gürten, M. Dursun, K. Kayakırılmaz., *Acta physico-Chimicasinica*, 24 (12), (2008), 2236-2242.
- [3] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti Et M.Troquet, *Matér tech corros*, 36 (1988).
- [4] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Arab J Chem*. (2013), 235-238.
- [5] M. H. Hussin, And M. J. Kassim, *mater. chem. phys*, 125( 2011), 461–468.
- [6] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P.Millet, *corros.sci.*,. 69, (2013. 389-395.
- [7] K.P.V. Kumar, M. S. N. Pillai, And G. R. Thusnavis, *j. mater. sci. technol*, 7(12), (2011), 1143-1149.
- [8] M Bobina, A Kellenberger, JP Millet, C Muntean, *Corros Sci*, 69 (2013), 389–395.
- [9] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.*, (2006), 253, 919-925.
- [10] F. Bentiss, M Traisnel, M Lagrenee, *Corros sci*, 42 (2000) 127-146.
- [11] M. Ehteshamzadeh, A. H. Jafari, Esmeel Naderia, M.G.Hosseini , *mater chem phys*, 113 (2009) 936-993.
- [12] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P.Millet, *corros.sci.* 69, (2013. 389-395.

# *Conclusion Générale*

### Conclusion Générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux axes Principaux :

Le premier est consacré à l'étude du comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion et le pouvoir inhibiteur par différentes techniques, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On a pu démontrer que DMTS possède de bonnes propriétés inhibitrices.

Le seconde est consacré à l'étude de l'effet température par la technique électrochimique stationnaire, afin de déterminer le mode d'action électrochimique et le mécanisme réactionnel de l'inhibiteur. On a pu démontrer que DMTS est un inhibiteur mixte. Les différents résultats obtenus ont permis de dégagés les points suivants :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à l'obtention d'une efficacité moyenne de 84% à 100 ppm (25°C).
- Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de l'épaisseur de film formé lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.
- Les résultats obtenus à partir des trois méthodes sont en bonnes concordances (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance) et montrent que DMTS a un pouvoir inhibiteur.
- La température accélère la vitesse de corrosion et affaibli les interactions inhibiteur/métal
- Le tracé des courbes de polarisations relatifs à la dissolution du cuivre a montré que le mode d'action électrochimique est mixte.

Comme perspective, nous envisageons de faire les travaux suivants:

- L'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion de ces composés sur d'autres métaux tels que l'acier et l'aluminium dans différents milieux agressifs.
- L'étude de l'influence d'autres facteurs sur l'inhibition de la corrosion des composés synthétisés tels que l'hydrodynamique.

## Résumé

L'effet de l'inhibiteur DMTS sur la corrosion du cuivre dans la solution (HCl 1M) a été étudié par les méthodes de perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur maximale de 93.3% à 100 ppm à 25° et diminue avec l'augmentation de la température. Le tracé des courbes de polarisation dévoile que l'inhibiteur est de type mixte.

**Mots clés :** cuivre, inhibition de la corrosion, inhibiteur mixte.

## Abstract

The effect of the DMTS inhibitor on the corrosion of copper in solution (HCl 1M) was studied by mass loss methods, polarisation curves and electrochemical impedance spectroscopy. The inhibitory efficiency increased with increasing concentration to a maximum value of 93.3% at 100 ppm at 25° and decreased with increasing temperature. The polarisation curves show that the inhibitor is a mixed type.

**Key words:** Copper, corrosion inhibition, mixed inhibitor.

## ملخص

تمت دراسة تأثير مثبط DMTS على تآكل النحاس في محلول الهيدروكلوريك تركيزه (1 مول) من خلال طرق فقد الكتلة ومنحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. زادت الكفاءة المثبطة مع زيادة التركيز إلى قيمة قصوى تبلغ 93.3% عند 100 جزء في المليون عند 25 درجة وتنخفض مع زيادة درجة الحرارة. توضح منحنيات الاستقطاب أن DMTS من النوع المختلط.

**الكلمات المفتاحية:** النحاس، تثبيط التآكل، مثبط مختلط.