

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

L'étude du pouvoir inhibiteur des composés organiques sur la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1M

Soutenu le 25/06/2023

Réalisé par :

CHABOUR Abderahmene

BOUCEBSI Wissam

DJEBLI Rim

Encadré par :

Dr C. BOULECHFAR

Dr H. FERKOUS

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

Nous remercions Dieu, tous puissant de nous avoir donnée la patiente, la santé et le courage pour réalisation ce travail.

Nos profonds remerciements à mes encadreur:

Dr. BOULECHFAR Chérifa et Dr. FERKOUS Hana, pour l'aide l'orientation et pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de notre mémoire.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, commençant à l'université du 20 Août 1955 de Skikda pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury qui accepter d'examiner ce travail.

Notre remerciement les plus profonds et les plus sincères vont à madame DELIMI Amel et BOUHALAL Assia pour l'aide et les conseils qu'il nous avons prodigués tout au long de ce travail, mais aussi et surtout pour sa gentillesse et sa générosité en acceptant de faire partie de notre travail.

Nous tenons à remercier les responsables de laboratoire d'électrochimie et corrosion (NOURA et SAMIRA) pour sa disponibilité et son aide au laboratoire et laboratoire de génie

Mécanique et matériaux : Skikda

Dédicace

C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste travail

Aux deux êtres les plus chères, les plus honorés et les plus proche de mon cœur.

Ceux ont veillé sur moi pour devenir ce que je suis, et ont sacrifié leurs bons moments pour m'éclairer le chemin du succès et de la réussite, quoi de plus que de pouvoir partagé les meilleurs moments de sa vie avec les êtres qu'on aime.

Aujourd'hui, c'est avec honneur que je dédie ce mémoire fruit de plusieurs années de labeur.

*En hommage à la mémoire de mon cher **grand-père***

*A la meilleure **grand-mère** du monde ma chère Fatima, pour sa tendresse, sa compréhension, ses encouragements, soutien et ses prières pour que je réussisse dans ma vie.*

A ma mère

*A mon très **cher père** Mourad, pour ses encouragements son soutien, surtout pour son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études, merci père.*

Qui ont consenti beaucoup de sacrifices pour me permettre de réaliser mes objectifs Qu'ils trouvent ici toutes mes reconnaissances et ma gratitude.

*A ma **chère tante** wided*

A mes chères sœurs : chaima, Sara

Qui m'ont soutenu à tout moment.

Comme je dédie ce travail à tous les membres des familles

A Toute la promotion de génie de l'environnement 2023.

Abdou

Dédicace

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadrant.

Dr H. Ferkous d'avoir accepté de diriger et de mettre ce travail à ma disposition Tous les moyens qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je tiens également à remercier le Dr C.Boulechfar pour son intérêt et son soutien dans ce travail et pour nous avoir fourni des informations importantes pour mener à bien cette étude.

Je tiens également à remercier tous ceux qui m'ont aidé et ont permis de mener à bien ce travail à tous égards.

Enfin, je présente ce travail à ma chère mère, pour son soutien tout au long de ma vie, Et c'est le résultat de sa fatigue constante pour moi, ainsi qu'à ma chère sœur « Chada » et à mon cher frère Oussama ».

Surtout mon compagnon et Mon supporter.

A ma tante bien-aimée, qui est comme ma deuxième mère, et à ma cousinema soeur« Melissa ».

Je n'oublierai pas mes amis de toujours, « Ahlam » et « Hadjer ».

RIM

Dédicace

Remerciements et Appréciation A la fin de cette lettre, je remercie d'abord Dieu Tout-Puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour mener à bien cet humble travail. Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé lors de la rédaction de cette note. Je voudrais d'abord à remercier les encadrants Dr H. FERKOUS et Dr C. BOULECHFAR pour leur aide et leurs précieux conseils tout au long du déroulement de ce travail.

Je dédie cet humble travail à mes chers parents, mes frères et toute ma chère famille, tous mes amis, tous les étudiants en génie de l'environnement et tous ceux qui me sont chers.

WISSAM

Liste des abréviations

S: Surface.

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

CPE: élément à phase constante.

pH: potentiel d'hydrogène.

E: potentiel.

ΔE : Différence de potentiel.

ΔI : Différence de courant.

R_p : Résistance de polarisation.

β_a et β_c : pentes de Tafel.

I_{corr} : Densité de courant de dissolution.

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

E_{corr} : potentiel de dissolution.

$E_{i=0}$: potentiel à courant nul.

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

τ : Taux d'inhibition (%).

γ : Le coefficient d'inhibition.

V_{corr} : Vitesse de la corrosion.

F: constante de Faraday.

ρ : Densité du métal

ppm: partie par mille.

MEB : microscopies électronique à balayage

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les types de corrosion localisée	7
Tableau II.1: Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.	35
Tableau III.1 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre	55
Tableau III.2 : Les propriétés de cuivre	56
Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation pour les deux inhibiteurs CAP et CAPO.	64
Tableau IV.2 : Paramètres d'impédance du CAP et CAPO contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1 M.	66
Tableau IV.3 : Paramètres d'adsorption des deux inhibiteurs CAP et CAPO.	70

Liste des figures

Figure I.1 : La corrosion par l'interface environnement/matériau.....	3
Figure I.2 : Phénomène de corrosion dans une cellule de corrosion.....	5
Figure I.3 : La corrosion uniforme d'un pont en acier.....	6
Figure I.4 : Types de corrosion (a) corrosion localisée et (b) corrosion uniforme.....	6
Figure I.5 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : Robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....	8
Figure I.6 : Les étapes de corrosion d'une piqûre.....	8
Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).....	9
Figure I.8 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.....	10
Figure I.9 : La corrosion sous contrainte.....	10
Figure I.10 Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.....	11
Figure I.11 : Prévention par la forme du conduit d'eau. (a) : mauvais. (b) : correct.....	12
Figure I.12 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C.....	16
Figure I.13 : Principe de la protection cathodique par courant imposé.....	21
Figure I.14 : Problématique de l'erreur de « chute ohmique » lors des mesures de potentiel.....	22
Figure II.1: Métal au contact d'un milieu agressif.....	26
Figure II.2: Classement des inhibiteurs de corrosion.....	28
Figure II.3: Formation des couches barrières en milieu acide.....	31
Figure II.4: Classification des inhibiteurs.....	31
Figure II.5: Mécanisme d'action de l'inhibiteur organique par adsorption.....	32
Figure II.6: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	34
Figure III.1 : Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$ [2].....	42
Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$	44
Figure III.3 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).....	45
Figure III.4 : Détermination de la résistance de polarisation.....	46
Figure III.5 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.....	47
Figure III.6 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [8].....	48
Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	49
Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.....	50

Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.....	51
Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.	51
Figure III.11 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques[12].....	52
Figure III.12 : Dispositif d'un système électrochimique.....	57
Figure III.13 : Cellule électrochimique à 3 électrodes.	58
Figure III.14 : Electrode de travail.	58
Figure III.15 : Microscope électronique à balayage.	61
Figure IV.1 : Evolution du potentiel de corrosion du cuivre en présence des inhibiteurs CAP et CAPO en milieu HCl à 1M.	62
Figure IV.2 : Droites de Tafel du cuivre en l'absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs CAP et CAPO dans une solution HCl à 1M.	63
Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist du cuivre en absence et en présence de différentes concentrations de CAP et CAPO dans une solution HCl à 1M.....	65
Figure IV.4 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte.	65
Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction des différentes concentrations des deux inhibiteurs CAP et CAPO et après différents temps d'immersion.	67
Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption de CAP sur la surface du cuivre : Langmuir, Temkin et Frumkin.....	68
Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption de CAPO sur la surface du cuivre : Langmuir, Temkin et Frumkin.....	69
Figure IV.8 : Images MEB de la surface cuivre avant (a) et après 24h d'immersion dans 1M de HCl sans (b) et avec adition de 500 ppm de l'inhibiteur CAP (c) et 500 ppm de l'inhibiteur CAPO (d). ...	71

Table des matières

Introduction générale.....	1
I. Introduction.....	3
I.1 Définition.....	3
I.2 Types de corrosion.....	3
I.2.1 Corrosion chimique	4
I.2.2 Corrosion biochimique.....	4
I.2.3 Corrosion électrochimique	4
I.3 Processus de la corrosion	4
I.4 Formes de la corrosion	5
I.4.1 Corrosion uniforme (généralisée)	5
I.4.2 Corrosion localisée	6
A . Corrosion galvanique	7
B. Corrosion par piqûres	8
C. Corrosion sélective	9
D. Corrosion érosion	9
E. Corrosion sous contrainte	10
I.5.Moyens de protection contre la corrosion	10
I.5.1 Prévention par une forme adaptée des pièces	11
I.5.2. Protection par revêtement	12
a. Revêtements métalliques	12
b. Revêtements non métalliques	12
I.6 Protection par inhibiteurs de la corrosion.....	13
I.7. Aspect thermodynamique de la corrosion	13
I.7.1 Equation de Nernst.....	13
I.7.2 Diagramme de POURBAIX.....	15
I.8 Aspect électrochimique de la corrosion	16
I.8.1 Equation de BUTLER-VOLMER	16
I.9 Systèmes de protection cathodique	20
□ Protection par courant imposé	20
□ Protection par anodes galvaniques	20
I.9.1. Protection par courant imposé	20
I.9.2 Protection cathodique galvanique	21
I.10 Mesure du potentiel de protection cathodique.....	22
I.11 Conclusion	22
II.1. Introduction	25

II.2 Inhibiteurs de corrosion	25
II.3 Propriétés d'inhibiteur	26
II.4 Utilisations d'inhibiteur	26
II.5.1. Classement par domaine d'application	28
II.5.2. Classification par mécanisme réactionnel	29
<input type="checkbox"/> Inhibition par adsorption	29
<input type="checkbox"/> Inhibition par passivation	29
<input type="checkbox"/> Inhibition par précipitation	29
<input type="checkbox"/> Inhibition par élimination de l'agent corrosif	29
II.5.3. Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)	29
<input type="checkbox"/> Inhibiteurs anodiques	30
<input type="checkbox"/> Inhibiteurs cathodiques	30
<input type="checkbox"/> Inhibiteurs mixtes	31
II.6 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur	31
<input type="checkbox"/> Inhibiteurs organiques	31
<input type="checkbox"/> Inhibiteurs minéraux	32
II.7 Inhibiteur de corrosion vert	33
II.8 Types d'adsorption	33
<input type="checkbox"/> Adsorption physique	34
<input type="checkbox"/> Chimisorption	34
II.9 Applications des extraits des plantes sur déferlantes métaux	35
II.10 Conclusion	39
III.1. Introduction	41
III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	41
III.2.1. Méthode de la perte de masse	41
III.2.2. Méthodes électrochimiques	42
III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps	42
III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel	43
III.2.2.2.1. Droites de Tafel	44
III.2.2.2.2. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary)	46
III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	46
III.3.1. Principe	46
III.2.2.3.1. Représentation de l'impédance	49
A) Transfert de charge	50
III.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion	52
III.4.1. Adsorption simple	52
III.4.2. Isothermes d'adsorption	53

III.4.2.1. Isotherme de Langmuir	53
III.4.2.2. Isotherme de Temkin	54
III.4.2.3. Isotherme de Frumkin	54
III.5. Matériels et produit	54
III.5.1. Milieu électrolytique	54
III.5.2. Inhibiteurs utilisés	55
III.5.3. Métal utilisé	55
III.5.3.1. Propriétés du cuivre	55
III.6. Procédure expérimentale	56
III.6.1 Préparation des solutions inhibitrices	56
III.7. Techniques et procédures expérimentales.....	57
III.7.1. Montage électrochimique	57
III.7.2. Cellule électrochimique à trois électrodes	57
III.7.2.1. Elaboration de l'électrode de travail	58
III.7.2.2. Electrode de référence	58
III.7.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode	59
III.8. Condition des mesures électrochimiques	59
III.8.1. Protocole de la méthode gravimétrique	59
III.8.2. Analyse de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB)	60
III.9. Conclusion.....	61
IV. 1. Introduction.....	62
IV.2. Résultats et discussions	62
IV.2.1. Méthodes électrochimiques	62
IV.2.1.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)	62
IV.2.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	63
IV.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	65
IV.2.2. Méthode gravimétrique	67
IV.2.3. Isothermes d'adsorption	67
IV.2.4. Analyse de la surface microscope électronique à balayage (MEB)	70
IV.3. Conclusion	72
Conclusion générale	73

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail a été consacré à l'étude du pouvoir inhibiteur des deux composés organiques par les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique) et les méthodes non électrochimiques (méthode gravimétrique) et les isothermes d'adsorption ont été évaluées pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

Le problème de la corrosion a acquis une grande importance de nos jours, étant donné l'utilisation croissante des métaux et des alliages dans la vie moderne. L'étude de la corrosion se situe à un carrefour dans différents domaines : électrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique ... en plus de son intérêt scientifique pluridisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement de la technologie de protection plus sûre non nuisible à l'environnement et économiquement rentable.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme non toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants du milieu à la température d'utilisation, l'adhérence du film protecteur et leur homogénéité à la surface.

Les composés contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme l'oxygène (O), l'azote (N), le soufre (S) et le phosphore (P), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide, leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux . Les études effectuées dans ce domaine montrent que la plupart de ces composés agissent par adsorption à la surface du métal et que ce mode d'action dépend entre autre de la nature et de la charge superficielle du métal, du type agressif de l'électrolyte et de la structure chimique des inhibiteurs.

Introduction générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action inhibitrice des deux inhibiteurs organiques à cycle aromatique ; le premier contient du phosphore (**CAP**) et le second contient du phosphore et de l'oxygène (**CAPO**) sur la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1M.

L'étude de ce travail s'articule autour de deux parties qui sont l'étude bibliographique et l'étude expérimentale ; la première partie contient deux chapitres. Le premier sera consacré à une étude bibliographique qui devrait permettre de faire le point sur les notions générales de la corrosion et les méthodes générales de protection et leurs mécanismes. Elle sera suivie d'un aperçu des inhibiteurs de corrosion dans le chapitre II.

- Le chapitre III présente les techniques et procédures expérimentales utilisées dans notre étude.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.
- Enfin, une conclusion générale sur l'ensemble de cette étude.

Chapitre I

I. Introduction

La corrosion c'est l'un des phénomènes les plus étudiés car elle a un effet néfaste sur les métaux. Il existe plusieurs manuels qui permettent de mieux comprendre ce phénomène. Dans l'exposé suivant nous allons faire une analyse bibliographique sur la corrosion ainsi ses de protection [1].

I.1 Définition

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer [2], c'est un phénomène de surface qui désigne la détérioration globale, partielle, superficielle ou structurelle d'un matériau ou d'un métal résultant de l'exposition et de l'interaction avec son environnement[2].

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible qui provoque la destruction non voulue du matériau aussi bien que la réduction de ces propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature[3].

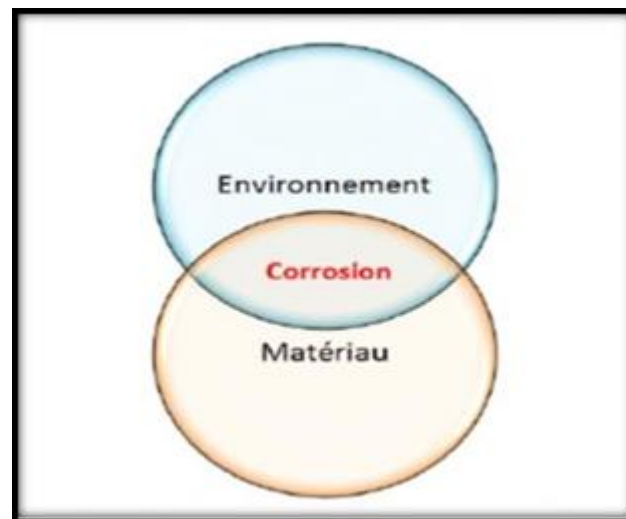


Figure I.1 : La corrosion par l'interface environnement/matériau.

I.2 Types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion.

I.2.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface du métal et un liquide ou un gaz. Elle consiste généralement à la transformation des métaux en oxydes, formant ainsi des couches superficielles. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche [3].

I.2.2 Corrosion biochimique

La corrosion biologique correspond à une attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. Elle est due essentiellement aux sécrétions des microorganismes présents dans le milieu, en contact avec le métal [4].

I.2.3 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée par la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique [4].

I.3 Processus de la corrosion

La corrosion du métal est un processus de destruction qui s'effectue généralement par action chimique ou électrochimique. La surface métallique est attaquée par son milieu et se transforme en composé d'oxyde, en sel ou en autre composé. Il s'agit d'une circulation de courant électrique produite sous l'échange d'électrons à l'interface de métal électrolyte par

L'intermédiaire des réactions chimiques. Les réactions d'oxydation (corrosion) se produisent sur les surfaces anodiques du métal alors que les réactions de réduction se produisent sur les surfaces cathodiques permettant ainsi de créer des piles galvanique [5].

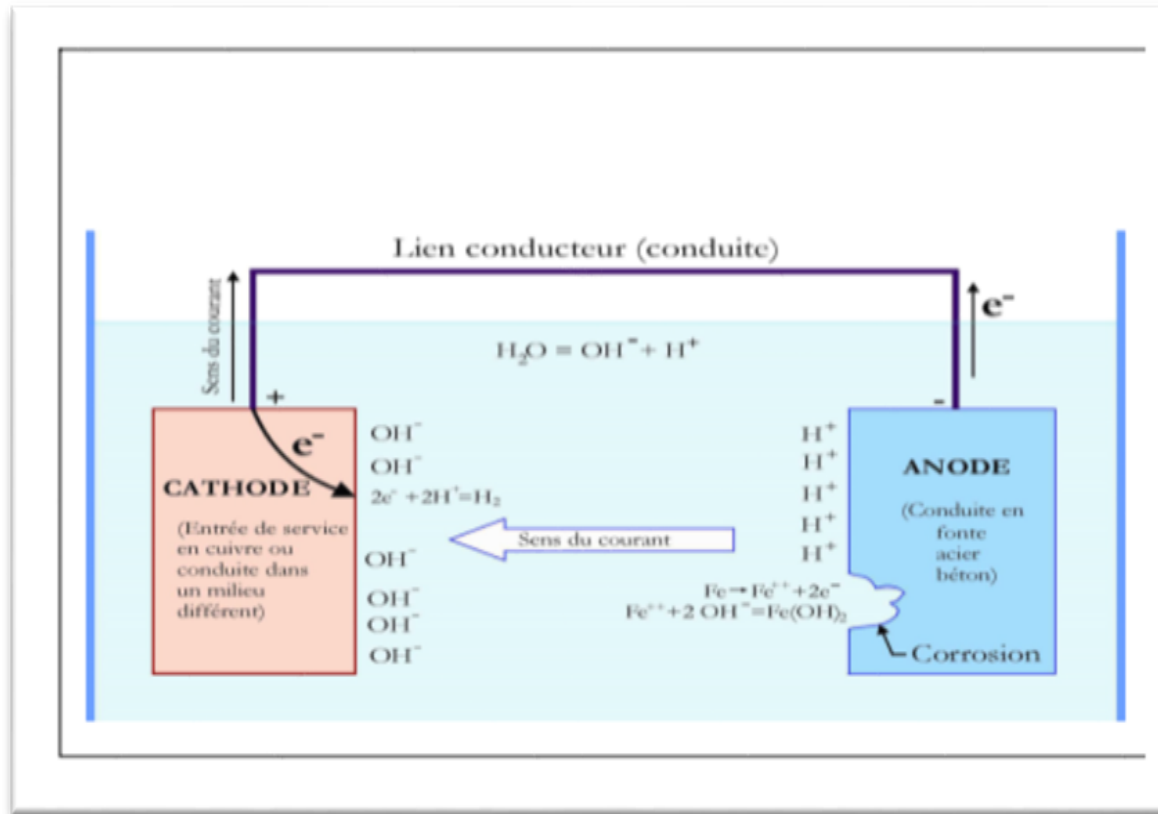


Figure I.2 : Phénomène de corrosion dans une cellule de corrosion.

I.4 Formes de la corrosion

Les types de corrosion les plus courants seront examinés dans deux grandes catégories :

- La corrosion uniforme (généralisée),
- La corrosion non uniforme (localisée).

I.4.1 Corrosion uniforme (généralisée)

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau.

Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, car elle produit une usure du matériau facilement mesurable [5].

C'est la forme de corrosion la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci, elle est responsable de la plupart des pertes matérielles, souvent en laissant derrière elle un tartre ou un dépôt [6].



Figure I.3 : La corrosion uniforme d'un pont en acier

I.4.2 Corrosion localisée

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion générale. [7]

Il existe de nombreux types de corrosion localisée, qui dépendent principalement du type de métal et des caractéristiques de l'environnement corrosif[8].

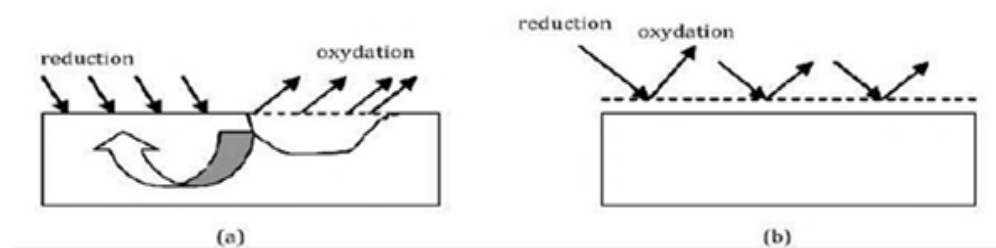


Figure I.4 : Types de corrosion (a) corrosion localisée et (b) corrosion uniforme

On distingue plusieurs formes de corrosion localisée, schématisées de la manière suivante :

Tableau I.1 : Les types de corrosion localisée

La corrosion localisée	
Microscopique	Macroscopique
Corrosion galvanique	Corrosion fatigue
Corrosion par piqure	Corrosion sélective
Corrosion par crevasse	Corrosion sous contrainte
Corrosion érosion	
Corrosion filiforme	

Certains types de ces corrosions sont décrits ci-dessous :

A . Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est un type de corrosion courant qui se produit lorsque deux métaux ou alliages de compositions différentes sont couplés électriquement et exposés à un électrolyte. En d'autres termes, la corrosion galvanique se produit lorsqu'un contact métallique est établi entre un métal plus noble et un moins noble par un électrolyte approprié établissant un circuit [8].

Le couplage électrique se produit lorsque deux métaux sont immergés dans une solution conductrice de l'électricité, ce qui entraîne un flux d'électrons dû à la formation d'une différence potentielle. Le métal moins noble ou plus réactif dans l'environnement particulier qui a un potentiel d'électrode plus négatif devient l'anode, et se met donc en solution (il se corrode) [9].

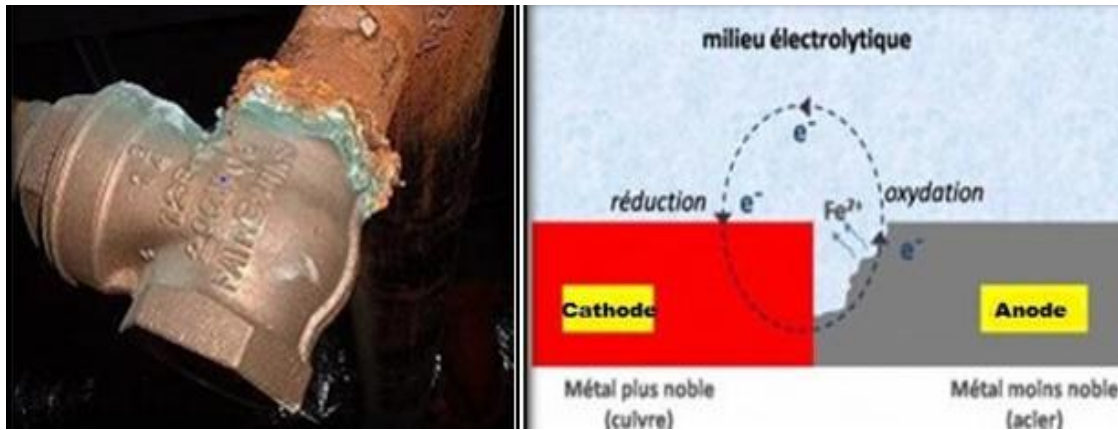


Figure I.5 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : Robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

B. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est extrêmement localisée et se manifeste par des trous sur une surface métallique. La formation initiale de piqûres est difficile à détecter en raison de la petite taille, mais il faut un temps prolongé pour la détection visuelle. La corrosion par piqûres peut être due à la rupture d'un film protecteur (film d'oxyde passif ou revêtement organique) [9]. Cette forme de corrosion peut être trouvée sur l'aluminium et l'acier, et c'est le plus problématique dans des conditions de pH presque neutre avec des anions corrosifs, tels que le Cl^- ou SO_4^{2-} présent dans l'environnement[10].

Selon le schéma de la Figure (I.6), on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [10].

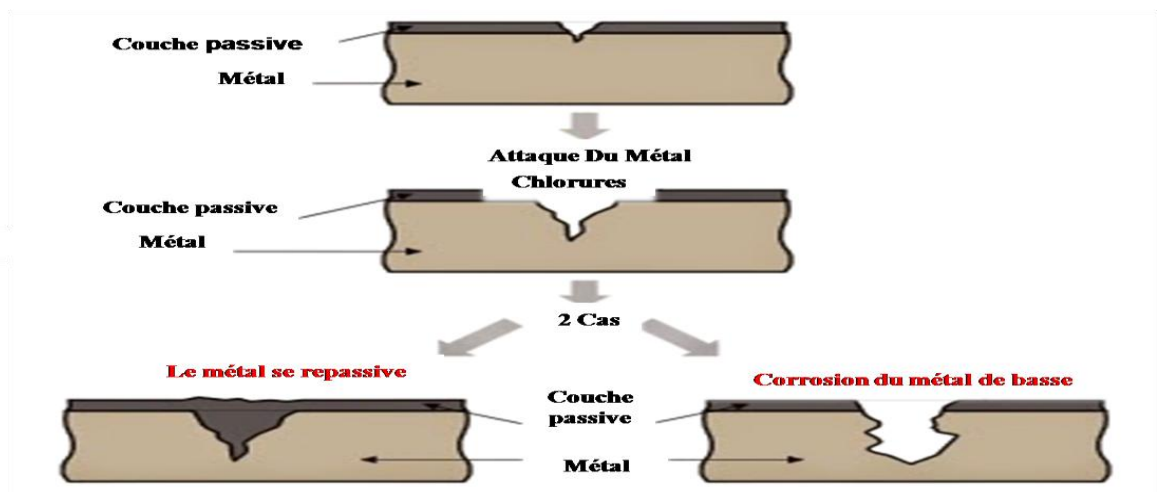


Figure I.6 : Les étapes de corrosion d'une piqûre.

C. Corrosion sélective

La corrosion sélective se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si l'alliage est homogène, ou de l'une de ses phases si l'alliage est polyphasé[11].

Cette forme de corrosion est observée dans les alliages dont un élément est nettement moins noble que le ou les autres. Le mécanisme de corrosion implique que l'élément le moins noble est retiré du matériau. Il en résulte un matériau poreux dont la résistance et la ductilité sont très faibles. Les régions qui sont corrodées de manière sélective sont parfois recouvertes de produits de corrosion ou d'autres dépôts, et comme l'élément conserve exactement sa forme d'origine, les attaques peuvent être difficiles à découvrir. Une détérioration grave du matériau peut donc se produire sans avertissement[11].

L'exemple le plus courant de corrosion sélective est la délignification (dissolution sélective du zinc) du laiton (alliage cuivre-zinc), dans laquelle le zinc est éliminé de l'alliage et le cuivre reste[12].

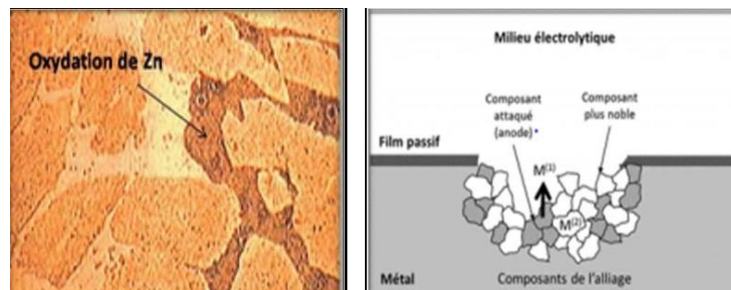


Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

D. Corrosion érosion

Cette corrosion résulte du mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure interviennent. On assiste à l'apparition de sillons, de surfaces ondulées, de trous... avec un aspect directionnel caractérisé.

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux « mous » (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence

d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables) ; les phénomènes de turbulence peuvent en effet détruire les

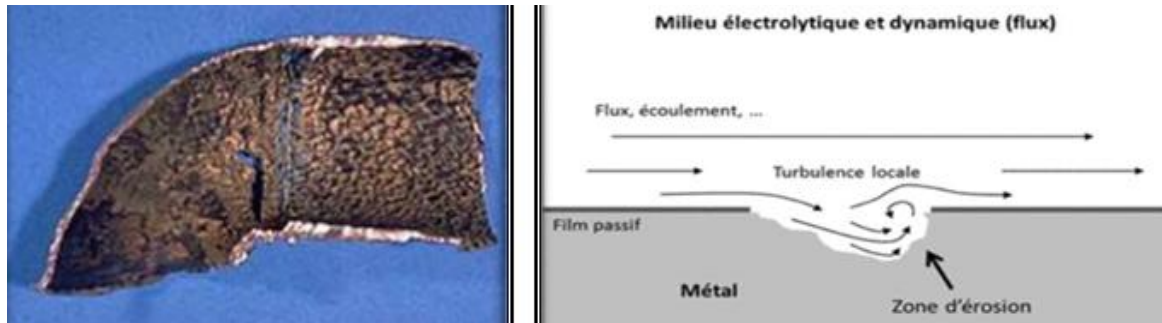


Figure I.8 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion

Films protecteurs et entrainer des vitesses de corrosion très élevées de matériaux par ailleurs très résistants en conditions statiques [12].

E. Corrosion sous contrainte

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, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. 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 [12].

Ce type d'attaque se produit dans certains milieux, les conditions nécessaires à la corrosion sous contrainte sont les suivantes :

1. Environnement approprié,
2. Effort de traction,
3. Métal sensible,
4. Des valeurs de température et de pH appropriées [13].



Figure I.9 : La corrosion sous contrainte

I.5. Moyens de protection contre la corrosion

La corrosion est un processus destructif et silencieux. Elle pose des problèmes pour les industries et la collectivité. Plus grave encore, elle peut causer des dommages pour

l'environnement et même des pertes en vie humaine car elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination ...) [13].

La corrosion peut être minimisée en adoptant certaines méthodes de prévention. Les méthodes pratiques disponibles pour la protection du métal contre la corrosion sont diverses [13] :

- Prévention par une forme adaptée des pièces
- Protection par revêtement
- Protection par inhibiteurs
- Protection électrochimique.

Ces méthodes peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

I.5.1 Prévention par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Les exemples suivants illustrent ces propos. Indique comment la forme et l'emplacement d'un réacteur chimique peuvent faciliter une vidange complète.

Exemple 1 : Zone humide

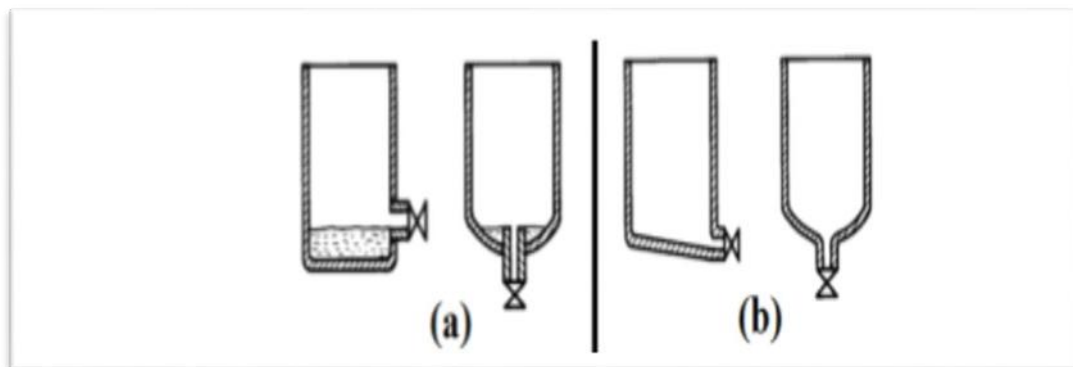


Figure I.10 Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct

Exemple 2 : Ecoulement des fluides

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion érosion et de corrosion cavitation, entre autres, il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon des coudes d'une conduite d'eau, par exemple, devrait être égale ou supérieur à Trois fois le diamètre de celle-ci **Figure I.11**[13].

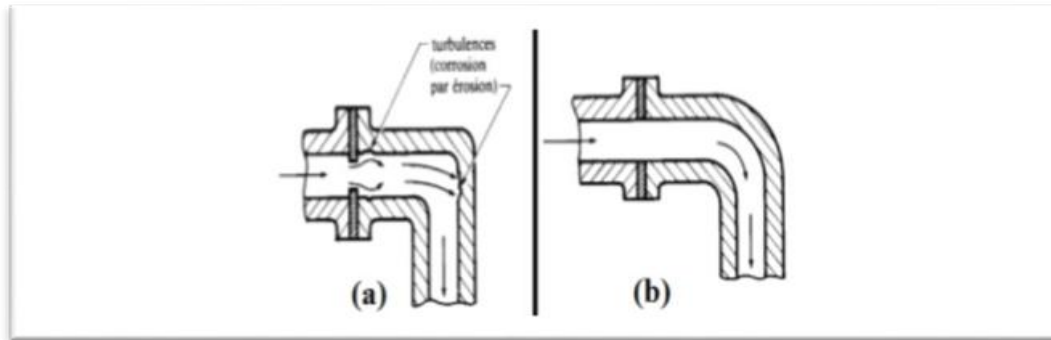


Figure I.11 : Prévention par la forme du conduit d'eau. (a) : mauvais. (b) : correct

I.5.2. Protection par revêtement

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [13].

a. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques [13] :

- Revêtements nobles ou cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. Exemple : revêtement de nickel ou cuivre sur acier. En cas de défaut le substrat peut être perforé aggravé par le rapport petite surface anodique sur grande surface cathodique. La continuité du revêtement est donc primordiale.
- Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Exemple : la galvanisation (revêtement de zinc sur acier). En cas de défaut le revêtement se corrode en protégeant cathodiquement le substrat. La protection reste donc assurée.

b. Revêtements non métalliques

❖ Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [14] :

- Les revêtements en bitume des structures enterrées,
- Les revêtements polymériques (caoutchoucs),
- Les revêtements par peintures et vernis.

❖ Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [14]:

- Les couches de conversion,
- Les couches étrangères au substrat, exemple revêtement à base de ciment en génie civil.

I.6 Protection par inhibiteurs de la corrosion

Le mot "inhiber" est dérivé du mot latin "inhiber", qui signifie arrêter. Un inhibiteur de corrosion est une substance qui réduit le taux de corrosion lorsqu'elle est ajoutée à l'environnement corrosif à une concentration appropriée, sans que les concentrations des espèces corrosives présentes soient modifiées de manière significative. Un inhibiteur est, en règle générale, efficace lorsqu'il est présent en petites concentrations.

Pour des raisons économiques et de facilité d'application, les inhibiteurs de corrosion restent la technique de prévention de la corrosion la plus courante [13].

I.7. Aspect thermodynamique de la corrosion

I.7.1 Equation 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 E_{ox/red} 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 ΔG_r de la réaction s'écrit [9]:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (I-1)$$

Avec

$$\frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} = Q_r \quad (I-2)$$

Q_r est le quotient de réaction.

D'autre part :

$$\Delta G^{\circ}_r = -nF\Delta E \quad (\text{I-3})$$

Donc :

$$-nF\Delta E = \Delta G^{\circ}_r + RT \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (\text{I-4})$$

On en déduit que :

$$\Delta E = -\frac{\Delta G^{\circ}_r}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (\text{I-5})$$

En posant que :

$$\Delta E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}_r}{nF} \quad (\text{I-6})$$

On obtient

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}} \quad (\text{I-7})$$

On a R = 8.31, F=96485, ln=2.34 log et si T= 298 k

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

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Red_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Red_2]^{n_1}}$$

ou

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0.06}{n} \log Q_r \quad (\text{I-8})$$

On posant ΔE = E₁- E₂ on peut alors écrire :

$$E = (E_1^{\circ} + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Red_1]^{n_2}}) - (E_2^{\circ} + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Red_2]^{n_1}}) \quad (\text{I-9})$$

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

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[ox]^{v_1}}{[Red]^{v_2}} \quad (\text{I-10})$$

Et plus généralement, avec les activités :

C'est la relation ou la loi $E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0.06}{n} \log \frac{a_{Ox}^{v_1}}{a_{Red}^{v_2}}$ (I-11)

I.7.2 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.

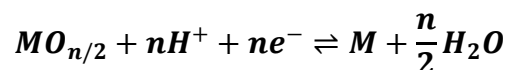
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu.

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

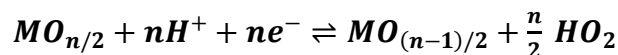
- Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



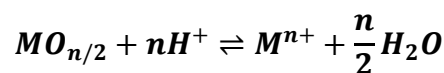
- Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde



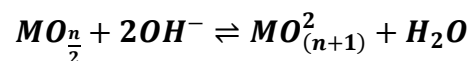
- Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



- 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-H₂O :

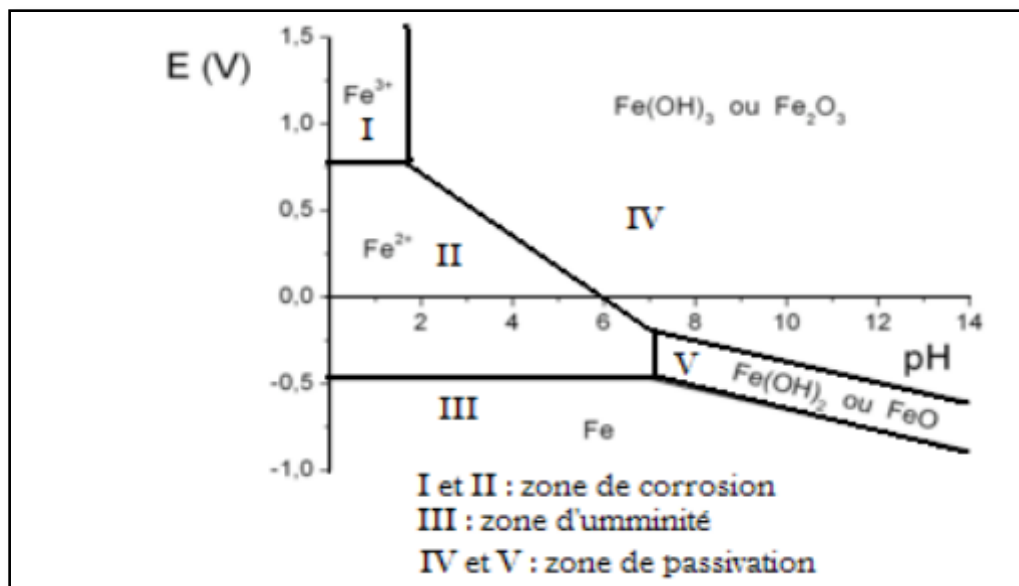


Figure I.12 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C

Ce diagramme comporte trois zones distinctes :

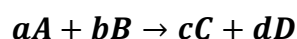
- Une zone, où la dissolution anodique du métal peut se dérouler : corrosion,
- Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est thermodynamiquement impossible
- Une zone de passivité : où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion susceptible de jouer un rôle protecteur. Dans 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 non poreuse.

I.8 Aspect électrochimique de la corrosion

I.8.1 Equation de BUTLER-VOLMER

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atome réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

La forme générale de toute réaction chimique :



La vitesse d'une réaction chimique :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{[D]}{dt} \quad (\text{I-12})$$

L'unité de la vitesse sera alors le $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

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.

$$v = K[A]^\alpha * [B]^\beta \quad (\text{I-13})$$

α et β : Sont appelés « ordre partiel » de la réaction.

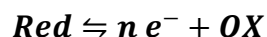
K : est la constante de vitesse de la réaction.

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 [14]:

$$j = n F v \quad (\text{I-14})$$

- j : densité de courant de transfert de charges ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)
- n : valence du métal
- F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- v : vitesse de réaction ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

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 :

$$v_a = k_{Red} C_{Red} e^{\left[\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right]} \quad (\text{I-15})$$

Et pour la réaction cathodique :

$$v_c = k_{ox} C_{ox} e^{\left[\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right]} \quad (\text{I-16})$$

- 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).
- ΔG^* : enthalpie libre d'activation

$$\Delta G^* = -RT \ln k \quad (\text{I-17})$$

- ΔG_a^* et ΔG_c^* : 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 ΔG_{ch}^* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel ΔE qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

$$\text{Réaction partielle anodique : } \Delta G_a^* = \Delta G_{ach}^* - \alpha nF \Delta E \quad (\text{I-18})$$

$$\text{Réaction partielle cathodique : } \Delta G_c^* = \Delta G_{cch}^* + (1 - \alpha)nF \Delta E \quad (\text{I-19})$$

- ΔE représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution
- α le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$) 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

$$\Delta W_e = nF \cdot \Delta E. \quad (\text{I-20})$$

Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha nF \Delta E$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1 - \alpha)n F \Delta E$.

Le cas particulier $\alpha = \frac{1}{2}$ correspond à une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie ΔW_e fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle. En reportant les relations (I-12) et (I-13) dans les expressions des vitesses

de réaction (I-10) et (I-11) et en utilisant l'expression de la densité de courant (I-9) on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$j_a = n F k_{Red} C_{Red} e^{[(-\Delta G_a^*)/RT]} e^{[(\alpha n F \Delta E)/RT]} \quad (\text{I-21})$$

$$j_c = n F k_{Ox} C_{Ox} e^{[(-\Delta G_c^*)/RT]} e^{[-(1-\alpha)nF \Delta E)/RT]} \quad (\text{I-22})$$

La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par

$$v = v_a - v_c \quad (\text{I-23})$$

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

$$j = j_a - j_c \quad (\text{I-24})$$

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 :

$$E = \Delta E - E_{ref} \quad (\text{I-25})$$

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

$$j = j_a - j_c \quad (\text{I-26})$$

$$j = n F k'_{Red} C_{Red} e^{[(\alpha n F E)/RT]} - n F k'_{Ox} C_{Ox} e^{[-(1-\alpha)n F E)/RT]} \quad (\text{I-27})$$

Avec:

$$k'_{Red} = k_i e^{(-\Delta G_i^* + \chi_i E_{ref})/RT} \chi_{red} = -\alpha z F e \chi_{ox} = (1 - \alpha) n F \quad (\text{I-28})$$

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 y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit

$$|j_a| = |j_c| = |j_0| \quad (\text{I-29})$$

- 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 :

$$j_0 = n F k'_{Red} C_{Red} e^{(\alpha n F E_{rev}/RT)} = n F k'_{Ox} C_{Ox} e^{-(1-\alpha)n F E_{rev}/RT} \quad (\text{I-30})$$

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

$$j = j_0 [e^{(\alpha n F \eta / RT)} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT}] \quad (\text{I-31})$$

$$\eta = E - E_{rev} \quad (\text{I-32})$$

- η surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle

$$|j_a| = |j_c| = |j_0|, \text{ et } j = 0 \quad (\text{I-33})$$

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

I.9 Systèmes de protection cathodique

Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes :

✚ Protection par courant imposé

Utilisant un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger (cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable) ;

✚ Protection par anodes galvaniques

Utilisant un couplage galvanique entre l'ouvrage à protéger et une ou des anodes constituées d'un métal ou alliage moins noble que le métal que l'on veut protéger.

I.9.1. Protection par courant imposé

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ». La méthode est illustrée par la **Fig.I.13**.

Selon les cas, cette anode peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi-inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes "Ti/MMO", polymères conducteurs).

Les postes de protection cathodique sont généralement à voltage constant. Il est aussi possible de mettre en œuvre des postes à débit constant.

Des postes assurant un débit asservi au potentiel mesuré à l'aide d'une électrode de référence pilote par rapport à un domaine de potentiel cible permettent de mettre en œuvre des systèmes automatiques utiles pour répondre aux variations des conditions électrochimiques liées par exemple à la résistivité ou à l'influence de courants continus vagabonds.

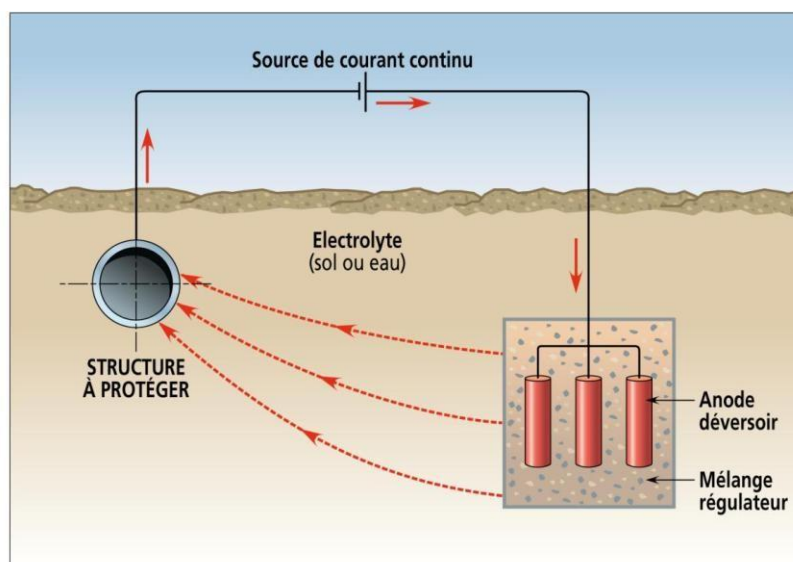


Figure I.13 : Principe de la protection cathodique par courant imposé

I.9.2 Protection cathodique galvanique

Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l'ouvrage à protéger ont un potentiel d'électrode (mesuré par rapport à une électrode de référence) inférieur à celui du métal constitutif de l'ouvrage. Lorsqu'un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion. La méthode est illustrée par la **Fig.I.13**.

Les anodes galvaniques (parfois appelées anodes sacrificielles ou consommables) sont à base de magnésium, de zinc ou d'aluminium. Dans tous les cas, les anodes pour protection cathodique doivent être impérativement constituées d'alliages spécifiques qui ont été préalablement qualifiés par des mesures permettant de connaître leurs caractéristiques électrochimiques, notamment leur réactivité et leur polarisabilité, sur le long terme. Dans le cas des ouvrages au contact du sol, seules les anodes à base de zinc ou de magnésium entouré d'un mélange régulateur ou « back fill » constitué de bentonite et de sulfate de calcium sont utilisables. Les anodes à base d'aluminium sont à exclure car les sols ne contiennent généralement pas assez d'ions chlorures pour éviter leur passivation qui conduit à une chute du débit du courant galvanique.

Les anodes galvaniques doivent être conformes à la norme NF EN 12496 qui spécifie les exigences de qualité et recommande les compositions et caractéristiques électrochimiques.

Le débit des systèmes à anodes galvaniques s'adapte naturellement en fonction de la résistance du circuit.

En cas de sur polarisation, il est possible de réduire le débit en intercalant une résistance électrique, éventuellement réglable, dans le circuit.

I.10 Mesure du potentiel de protection cathodique

Les potentiels fixés comme critères de protection sont ceux qui existent réellement à l'interface entre le matériau de l'ouvrage et l'électrolyte environnant, comme spécifié dans la norme NF EN 12954. Or pour effectuer ces mesures de potentiel, il est en général impossible de placer l'électrode de référence utilisée pour la mesure au contact intime du matériau et plus particulièrement aux défauts de son revêtement. La valeur de la « chute ohmique » (produit de l'intensité du courant par la résistance électrique) existant entre l'électrode de mesure et la surface dont on cherche à mesurer le potentiel peut conduire à des erreurs de mesure de potentiel importantes dans les milieux peu conducteurs comme les sols, comme schématisé par la **Fig.I.14**.

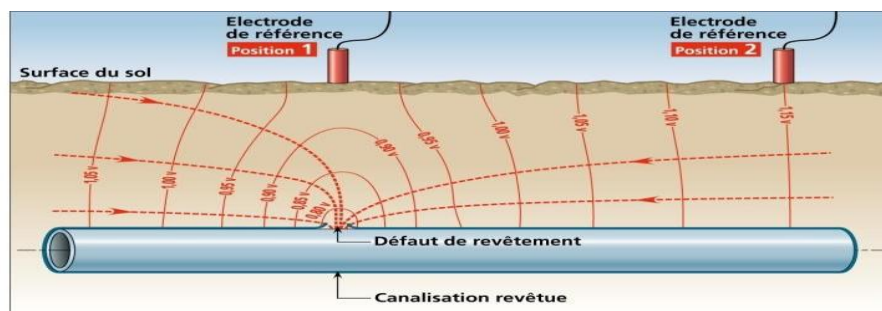


Figure I.14 : Problématique de l'erreur de « chute ohmique » lors des mesures de potentiel

I.11 Conclusion

La corrosion est un phénomène naturel qui cible divers métaux tels que le cuivre, le fer, l'or. Ce phénomène est considéré comme l'un des problèmes complexes auxquels sont confrontés divers domaines (industriel, alimentaire et pharmaceutique), car ce phénomène modifie la composition des matériaux, modifie le cours des réactions chimiques, et contribue à l'émergence de substances toxiques nocives pour l'homme et l'environnement, et rend les métaux fragiles. Dans notre sujet, nous parlerons de la corrosion du cuivre métallique et de la manière d'y remédier.

Référence bibliographique

- [1] W. Plieth, «Electrochemistry for Materials Science», première édition, Elsevier, (2008)
- [2] D. Landolt, «Corrosion et chimie des surfaces des matériaux», première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [3] K. C. R. Ferreira, R. F. B. Cordeiro, J. C. Nunes, H. Orofino, M. Magalhães, A. G. Torres, E. D'Elia, «Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Aqueous Brown Onion Peel Extract», vol: 11, (2015).
- [4] S. Army Corps of Engineers. *Unified Facilities Criteria: Operation and Maintenance: Cathodic Protection Systems*. Coll. «Rapport technique de USA Department of Defense», UFC3-570-06. Washington, United States: USA Department of Defense, 220, (2003).
- [5] V. Cicek, «Corrosion Engineering», première édition, Wiley-Scrivener, (2014)
- [6] M. Hélie, «Matériaux métalliques phénomènes de corrosion», Ellipses Marketing, 2015.
- [7] N. Perez, «Electrochemistry and corrosion science», Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [8]
A. Sylvian, B. Gérard, «Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels», Presses polytechniques et universitaires romandes, (2010).
- [9] P. A. Schweitzer, «Corrosion Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods», Première édition, CRC Press, (2010).
- [10] Chambres syndicales de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, «Circuitseaux de mer traitementset matériaux», Editions Technip, (1993).
- [11] E. Bardal, «Engineering materials and processes corrosion and protection», Première édition, Springer, (2004).
- [12] A. Singh «Corrosion inhibitors», intechOpen, Première édition, (2019).
- [13] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, first edit, Swiss academic, Lausanne, doi:10.1016/S1369-7021(07)70081-0, (2007).
- [14] Lipiar K. M. O. Goni. Mohammad A. J. Mazumder, «Green Corrosion Inhibitors», (2019).

Chapitre II

II.1. Introduction

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [1].

L'utilisation des inhibiteurs pour protéger les métaux et les alliages contre la corrosion est une pratique courante. Les composés organiques ont montré une efficacité d'inhibition significative. Néanmoins, leur utilisation est limitée à cause de leurs effets polluants, leur coût et parce qu'ils sont non biodégradables, ces soucis ont orienté les recherches vers l'utilisation des composés naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs.

II.2 Inhibiteurs de corrosion

La norme ISO 8044 donne pour un inhibiteur, la définition suivant : Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (local ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un moyen originale lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtement, protection, cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu.

L'inhibiteur doit satisfaire un certain nombre de critère.il doit :

- ❖ Abaisse la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-Chimique, en particulier la résistance mécanique (ex : risque de fragilisation par l'hydrogénée milieu acide).
- ❖ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydant.
- ❖ Etre stable aux température d'utilisation.
- ❖ Etre efficace à faible concentration.
- ❖ Etre compatible avec les normes de non-toxique.
- ❖ Etre peu onéreux [2].



Figure I.15: Métal au contact d'un milieu agressif.

(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

II.3 Propriétés d'inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- 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 ;
- Être stable à la température d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non toxicité.
- Être peu onéreux ;

Et aussi peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage...)[3].

II.4 Utilisations d'inhibiteur

- Milieu acide :

Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.

- Milieu neutre :

Ils servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.

- Phases gazeuses :

Ils sont destinés à la protection temporaire des matériaux métalliques placés dans cette atmosphère pour les conditions de stockages ou de transport ;

➤ Industrie pétrolière :

Ils sont ajoutés dans les environnements acides pour éviter la corrosion des équipements de forage.

➤ Traitement des eaux :

Ils sont utilisés pour traiter les eaux sanitaires, les eaux des procédés industriels, les eaux de chaudières, etc.

➤ Peintures

Ils sont utilisés comme additifs pour assurer la protection des métaux [4]

II.5 Classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- ❖ Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ❖ Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ❖ 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) [5].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classifiés selon trois critères suivants :

- Selon la domaine d'application,
- Selon le mécanisme réactionnel,
- Selon Réaction partielle.

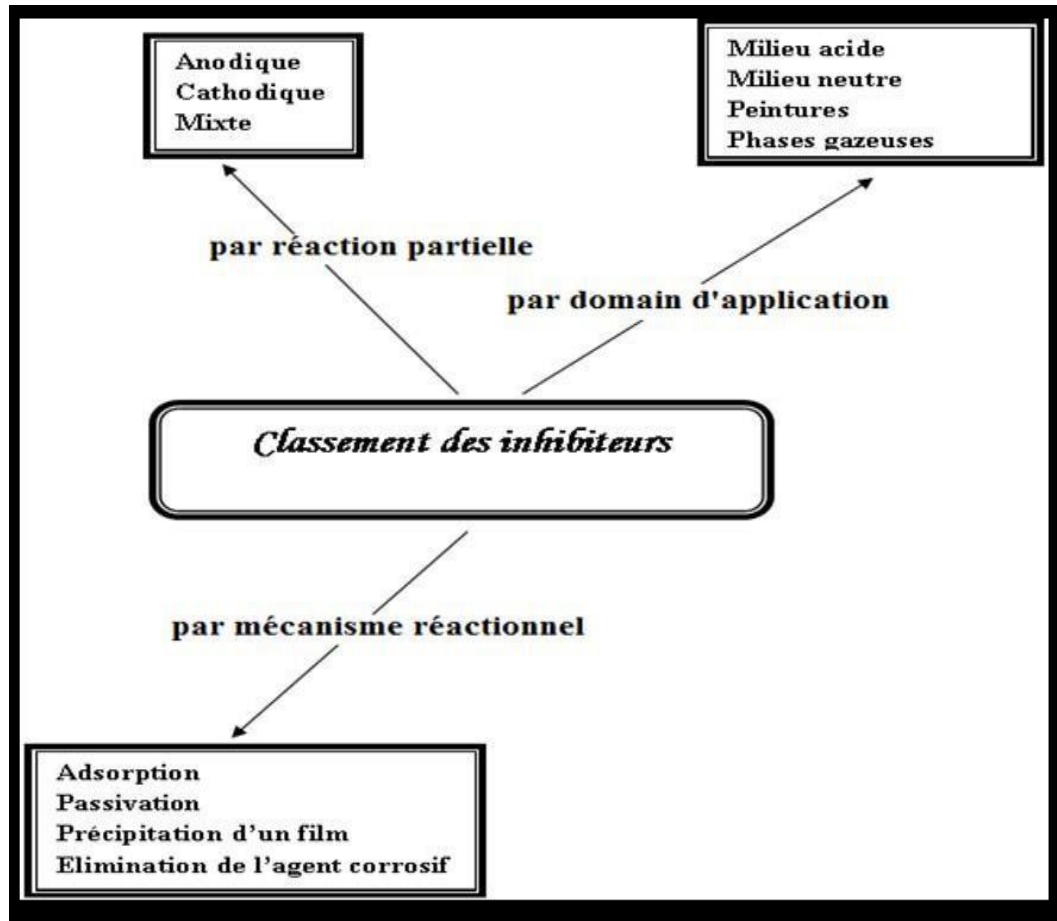


Figure II.16: Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.5.1. Classement par domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. 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 et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

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 décomposés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide [6].

II.5.2. Classification par mécanisme réactionnel

❖ Inhibition par adsorption

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide [7].

❖ Inhibition par passivation

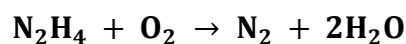
Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique

❖ Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [8].

❖ Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et d'ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [9]. Par exemple, l'ajout d'hydrazine :



II.5.3. 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 [10].

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^+ en milieu acide) ; [11]

❖ Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques (également appelé inhibiteurs de passivation) sont tous inorganique, et ils agissent par un ralentissement de la réaction partielle anodique. Ils bloquent la réaction anodique en favorisant la réaction naturelle de passivation de la surface métallique. L'adsorption intervient aussi dans l'action des inhibiteurs anodiques. En générale, ces inhibiteurs réagissent avec les produits de corrosion initialement formés, et il en résulte la création d'une filme cohésive et insoluble sur la surface métallique[12][13]. L'effet principale des inhibiteurs anodique en termes de potentiel est le déplacement de ce même vers les valeurs les plus positives, puisque le potentiel résultant de l'électrode de travail est évalué en fonction des potentiels standards des réactions partielles anodiques et cathodiques, or la réaction anodique est ralenti par l'inhibiteur.

L'ajout des concentrations au-dessous de la valeur critique inverse l'effet inhibiteur de l'espèce inhibitrice. Ça peut provoquer la corrosion localisée, due à la réduction de la surface anodique relative à celle cathodique, ou accélérer la corrosion généralisée due au cassage de la passivité. [14].

❖ Inhibiteurs cathodiques

Cathodiques Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Fig.II.3). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs.

Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [15].

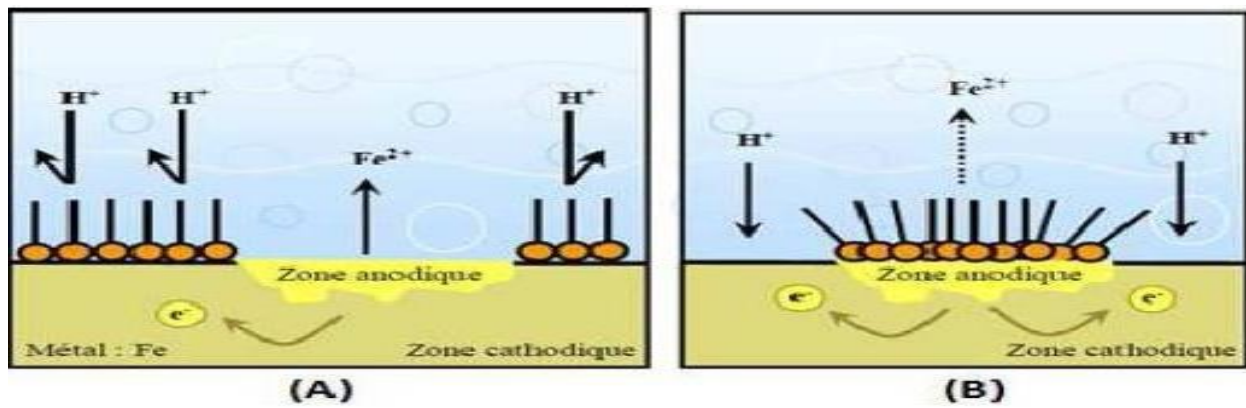


Figure II.17: Formation des couches barrières en milieu acide.

a- Blocage des sites cathodiques- Blocage des sites anodiques

❖ **Inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par l'effet de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [16,17].

II.6 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

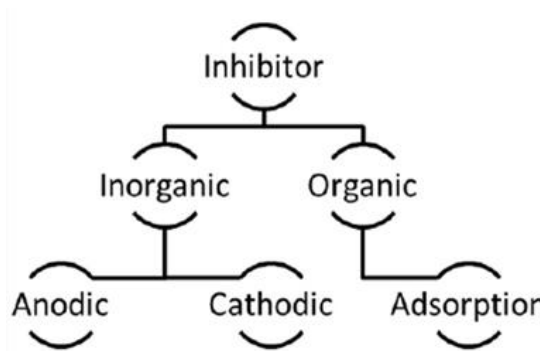


Figure II.18: Classification des inhibiteurs.

❖ **Inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promues à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, thiazoles...), l'oxygène

(alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thio-urée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [18].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ✓ La radicale amine ($-NH_2$),
- ✓ Le radical hydroxyle ($-OH$),
- ✓ Le radical carboxyle ($-COOH$),
- ✓ Le radical mercapto ($-SH$).

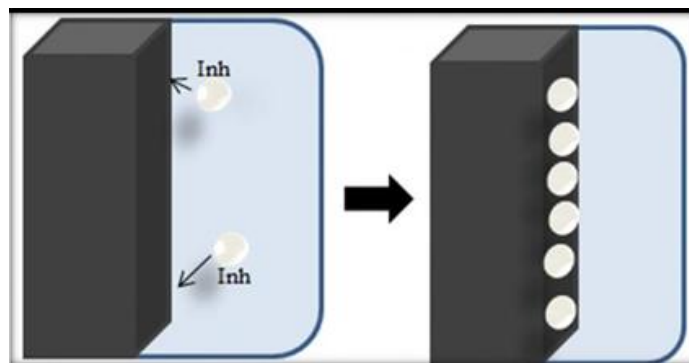


Figure II.19: Mécanisme d'action de l'inhibiteur organique par adsorption.

❖ Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxoanions de type XO_n tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [19-20]. Mercaptans, Sul oxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphorâtes).

L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [19].

II.7 Inhibiteur de corrosion vert

C'est une molécule extraite des plantes, elle ne contient pas de métaux lourds ou d'autres composés toxiques ; elle a un double effet se traduisant par une bonne capacité à protéger les métaux et en même temps avec aucun effet négatif sur l'environnement.

Les inhibiteurs de corrosions sont :

- ✓ Peu coûteux,
- ✓ Facilement disponibles,
- ✓ Favorables pour l'environnement,
- ✓ Écologiquement acceptables,
- ✓ Renouvelables [20].

II.8 Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [21]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la **figure I.6.**

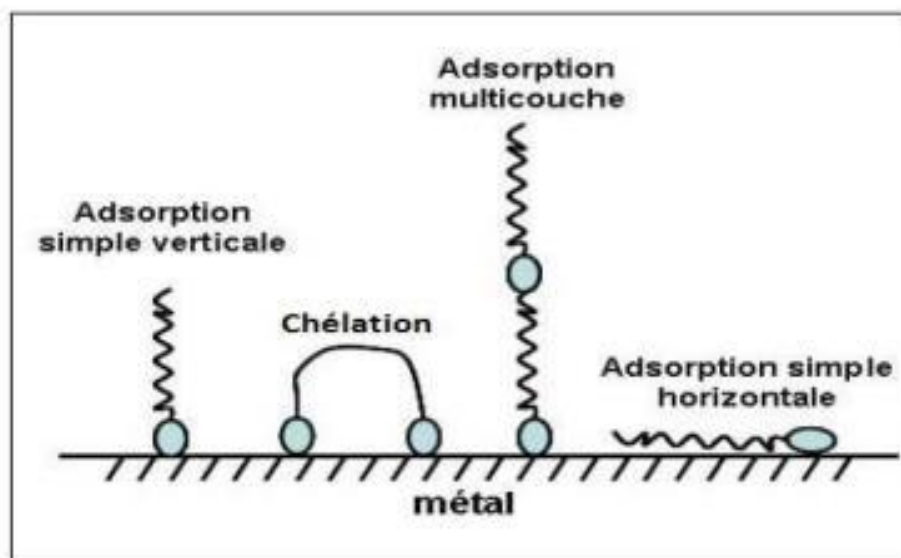


Figure II.20: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

❖ 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) [22]. 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.

❖ Chimisorption

La chimisorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [23].

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons π [23]. La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide. Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel, l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue [24, 25].

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant :



Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que -NH₂ (amine), -SH (mercaptan), -OH (hydroxyle), -PO₃²⁻ (phosphorâtes)... La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

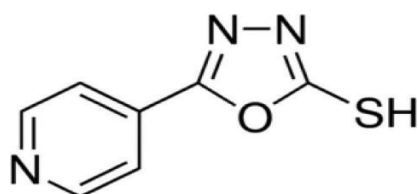
Tableau II.2: Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	<i>Adsorption chimique</i>	<i>Adsorption physique</i>
<i>Nature des interactions</i>	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de Vander Waals)
<i>Quantité adsorbée</i>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<i>Caractère de la surface</i>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
<i>Caractéristique du phénomène</i>	Spécifique	Non spécifique
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Ne dépasse pas 50 kJ mol ⁻¹	De 100 à 500 kJ mol ⁻¹
<i>Vitesse d'adsorption</i>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<i>Réversibilité du phénomène</i>	Limitée	Très marquée
<i>Mobilité des espèces Adsorbées</i>	Limitée	Très grande
<i>Influence de l'élévation de la température</i>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

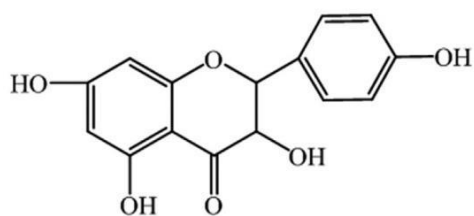
II.9 Applications des extraits des plantes sur déferlantes métaux

XinZhangunetall, ont été étudié l'effet inhibiteur du cuivre à 0,5 mol/LH₂ALORS4parDavidia involucrata l'extrait de feuilles (DLE) en tant qu'inhibiteur a été étudié au moyen de méthodes expérimentales et théoriques.

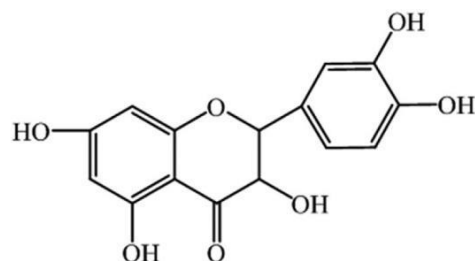
L'efficacité d'inhibition maximale (η) acquise par des mesures électrochimiques s'avère proche de 90% à différentes températures. Les informations de liaison sont détectées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS). Les observations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



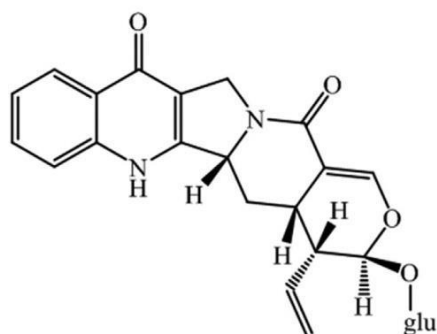
Simona Varvaraun et all, ont été étudié Un revêtement bio polymère sur cuivre a été préparé à base de nano composite de chitosane et son efficacité d'inhibition de la corrosion a été étudiée. L'inclusion de nanoparticules de silice réduit considérablement le taux de gonflement du revêtement de chitosane 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.



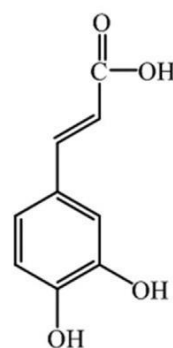
Kaempferol



Quercetin



Pumiloside



Caffeic Acid

R . Ahmed et al. [26] ont étudié l'extrait d'*Alchemilla Vulgaris* comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre dans une solution de HCl 1M au moyen de mesures de perte de masse, la polarisation potentiodynamique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration inhibitrice et atteint un maximum de **95,5%** à **7 g/l** de l'extrait.

L'étude de polarisation Tafel a révélé que l'extrait de *Alchemilla Vulgaris* agit comme un inhibiteur du type mixte. L'adsorption de ce dernier sur la surface de cuivre suit de Langmuir. L'effet de l'extrait de plante *Capparis spinosa* sur la corrosion du cuivre dans 1,0 M nitrique la solution acide a été étudié par Fadel Wedian [27] en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), les courbes de polarisation, et la méthode de perte de masse. Les résultats montrent que *Capparis spinosa* est un bon inhibiteur car l'efficacité obtenue était de 82 % pour une concentration de 400 ppm. Les courbes de polarisation révèlent que *Capparis spinosa* agit comme un inhibiteur cathodique. L'action inhibitrice est attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du cuivre suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

A. Abd-El-Nabey I-Etre [28] a examiné l'action d'inhibition de l'extrait cannabis sur la corrosion de Cuivre dans une solution de l'acide sulfurique 0.5M par la méthode de perte de masse et la technique de polarisation. Une bonne efficacité d'inhibition est observée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et la pente de Tafel est

nettement changé en présence de miel naturel. L'adsorption de miel naturel sur la surface du cuivre suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Shah et al [29] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre par mangrove tanin dans une solution aqueuse d'**HCl(0.5M)** en utilisant la méthode de perte de masse, la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique

à balayage (MEB) avec dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) et la chromatographie ionique (IC).

Les résultats obtenus montrent une efficacité d'inhibition de **82%** avec l'addition de 3 g/l de mangrove tanin. Les courbes potentiodynamiques indiquent que la présence de mangrove tanin dans la solution étudiée est principalement affectée le processus cathodique, une diminution de la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion décale vers des valeurs plus négatives. Les résultats d'analyse AAS et IC ont montré que la concentration de Cuivre (II) et les ions chlorure dans les solutions d'électrolyte diminuent et augmentent respectivement, lorsque les concentrations de mangrove tanin augmentent. L'adsorption de mangrove tanin sur la surface de cuivre suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Un changement de la morphologie a été observé après l'addition de tannin de mangrove, comme il est indiqué par l'analyse SEM.

Saleh et al. [30] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'*Opuntia ficus indica*, des feuilles d'*Aloe vera* et d'écorces d'orange, de mangue et de grenade sur la corrosion de l'acier, l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les milieux **HCl** et **H₂SO₄** en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. De ces études, il a été montré que les extraits d'écorces de mangue sont les plus efficaces contre la corrosion pour l'aluminium et pour le zinc, alors que les extraits d'écorces de grenade sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre. Il a également été rapporté que les extraits testés sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en milieu acide *HCl* qu'en milieu acide **H₂SO₄**.

F. Mounir et al [31] ont étudié le comportement inhibiteur d'extrait de coques d'Argan (AHE), comme un type d'inhibiteur vert, sur le comportement corrosif de cuivre entrant dans une solution aqueuse de **H₃PO₄** (2M) qui contient **NaCl** (3.10⁻¹ M), en utilisant les méthodes :

Les courbes potentiodynamiques, la polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), et la gravimétrie pour une température de **298K**.

Une diminution significative du taux de corrosion du cuivre a été observé en présence de l'extrait des coques d'argan. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'AHE pour atteindre **91%** à **6g/l**. Les données de polarisation potentiodynamique ont montré que l'inhibiteur était de typemixte. Les mesures d'impédance électrochimique ont montré que la résistance de transfert de charge augmente et la capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

II.10 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion sont un bon moyen contre la corrosion des métaux, Cette méthode est basée sur le fait que le traitement anticorrosion n'est pas effectué sur le métal lui-même, mais à travers le milieu corrosif. Les inhibiteurs chimiques agissent pour ralentir le taux de corrosion dans l'eau. Ils sont classés en formation d'électrodes ou de membranes et en absorption d'éléments selon la méthodologie d'action. Les ralentisseurs sont effectués par la température.

Référence bibliographique

- [1] H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles Molécules base de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, **(2015)**.
- [2] A. Sylvain B. Gérard Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques, **(2010)**.
- [3] A. Sylvain, B. Gérard, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels », Press polytechniques et universitaires Romandes, **(2010)** .
- [4] N. Perez, « Electrochemistry and corrosion science », Kluwer Academic Publishers, **(2004)**
- [5] M. Faustin : Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, **(2013)**.
- [6]. C. FIAUD ET MAURIN, Atmospheric corrosion and its inhibitors, 5^{eme} Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, p. 1223m Ferrare, **(1980)**.
- [7]. C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245, **(2002)**.
- [8]. M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, 17 mai, pp 34-38, **(1995)**.
- [9]. P. BOMMERSBASH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, Décembre, pp 15 – 24, **(2005)**.
- [10] Gentil, V. Corrosão, 4^a ed., Rio de Janeiro: LTC, **(2003)**.
- [11] Roberge, P.R. Handbook of corrosion engineering, New York: McGraw Hill Handbook, **(1999)**.
- [12] Dutra, A.C., Nunes, L.D.P. Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5^{ed.}, Rio de Janeiro :interciências, **(2011)**.
- [13]. S. TURGOOSE, Chemical inhibitors for corrosion control, Organizers: The royal society of chemistry- industrial division and UMIST, p. 107, **(1988)**.
- [14]. N. MADORA. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiols et sels dérivés dans le milieu H₂SO₄". Université d'Ouargla, **(2011)**.
- [15]. Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5^{ème} partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [16] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, **(1981)**.
- [17] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits Non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister. Université de Skikda, **(2008)**.
- [18] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, 245, **(2002)**.
- [19] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, **(1981)**.
- [20] A. Said, « Green inhibitors to reduce the corrosion damage », intechOpen, 2020.
- [21] J.G.N. Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453, **(1980)**.
- [22] L.I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworth's, London, 147, **(1962)**.
- [23] N. Hackerman, A.C. Makrides, *J. of Ind. And. Eng. Chem.* 46, 523, **(1954)** .
- [24] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J. 279, **(1979)**.

Référence bibliographique

- [25] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York 119, (1987).
- [26] R. Ahmed et al. Alchemilla Vulgaris Extract as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Hydrochloric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1, (2019).
- [27] Fadel Wedian et al, Corrosion Inhibition of Copper by Capparis spinosa L. Extract in Strong Acidic Medium: Experimental and Density Functional Theory. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2017) .
- [28] B.A. Abd-El-Nabey, Inhibitive Action of Cannabis Plant Extract on the Corrosion of Copper in 0.5 M H₂SO₄. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2013).
- [29] A. M. Shah. Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 2140 – 2153, (2013).
- [30] R.M Saleh, et al. Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids *Corros. J.* 17 131, (1982).
- [31] F. Mounir, et al . Argania spinosa (L.) as a source of new and efficient green corrosion inhibitor for copper in acidic medium: a comparative study of three green compounds. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 5, no. 2, 159–171, (2016).

Chapitre III

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes :

III.2.1. Méthode de la perte de masse

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant le temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constant

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{III .1})$$

m_0 :La masse de l'échantillon initiale (g)

m_1 :La masse de l'échantillon finale (g)

Δm :Le taux de corrosion de l'échantillon(g)

La vitesse de corrosion w est déterminée par l'équation suivante :

$$w = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{III .2})$$

Avec :

S : La surface de l'échantillon (cm^2)

t : Le temps d'immersion (h)

III.2.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

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. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [1].

Les courbes de la figure (**Figure III.1**) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps :

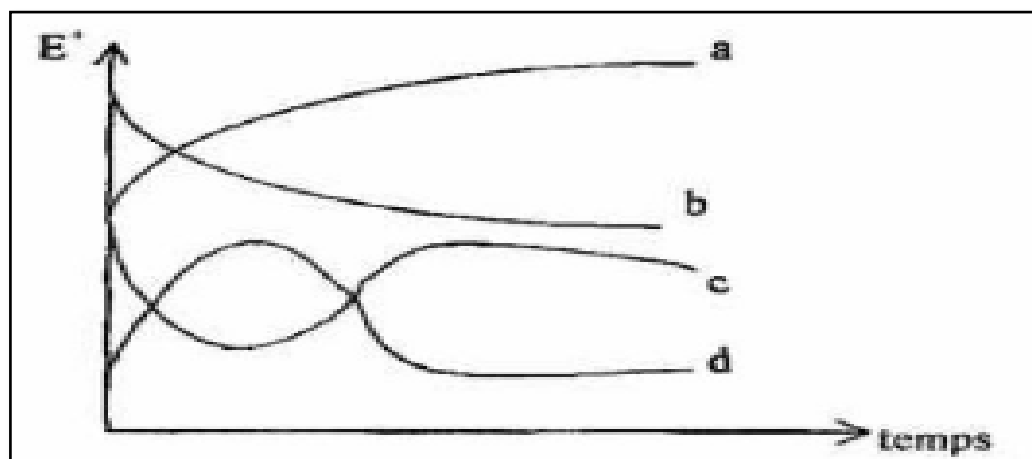


Figure III.21 : Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$ [2].

- La courbe a : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.

- La courbe b : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.
- La courbe c : elle est formée de deux parties, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation.
- La première partie est le début d'oxydation du métal (démarrage d'oxydation mais non durable).
- La deuxième partie est la partie dont le métal subit une passivation dans cette partie le métal forme des complexes.
- Courbe d : formée de deux parties, 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 dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.
- La première partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation
- La deuxième partie : le métal est nu, il subit une oxydation.

III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [2,3].

Les courbes intensités potentiels $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (**Figure III.2**).

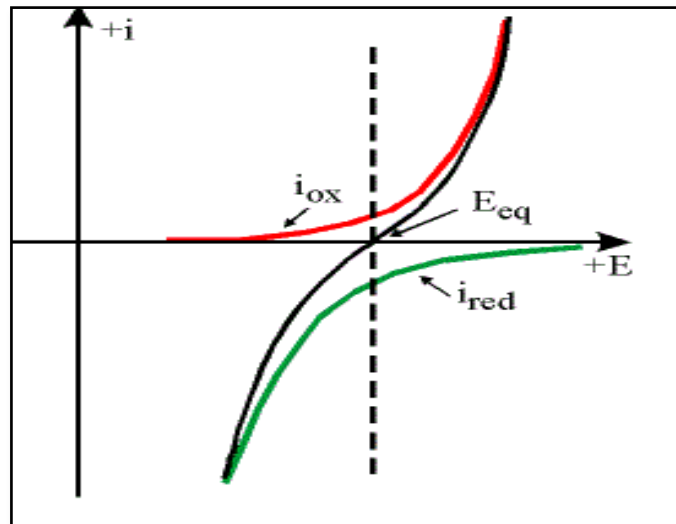


Figure III.22 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

III.2.2.2.1. Droites de Tafel

Les droites de Tafel Consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [4]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation(α) et en réduction (β).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} - i_0 e^{\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)} \quad (\text{III .3})$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en

évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [5].

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i_a = i_0 e^{\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)} \quad \text{(III.4)}$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad \text{(III.5)}$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303\beta_a \quad \text{(III.6)}$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 e^{\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)} \quad \text{(III.7)}$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad \text{(III.8)}$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

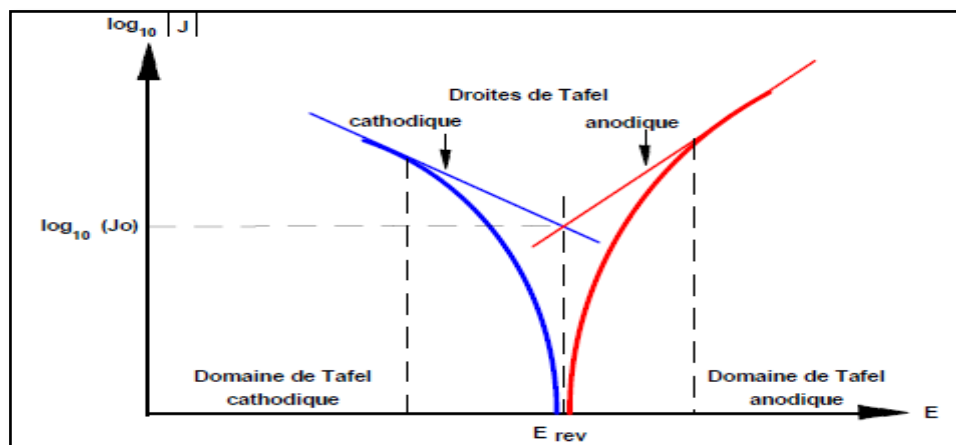


Figure III.23 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr})

III.2.2.2.2. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary)

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 20$ mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) 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, qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer précédemment citée, selon la relation :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (\text{III .9})$$

En posant

$$B = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{III .10})$$

On arrive à l'expression :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{III .11})$$

Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} (figure III.4)

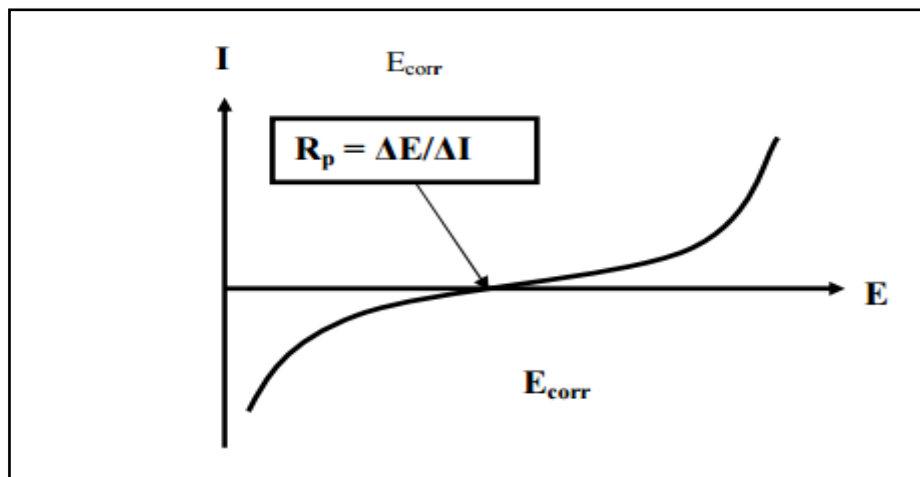


Figure III.24 : Détermination de la résistance de polarisation.

III.3. 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 [6-7].

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.

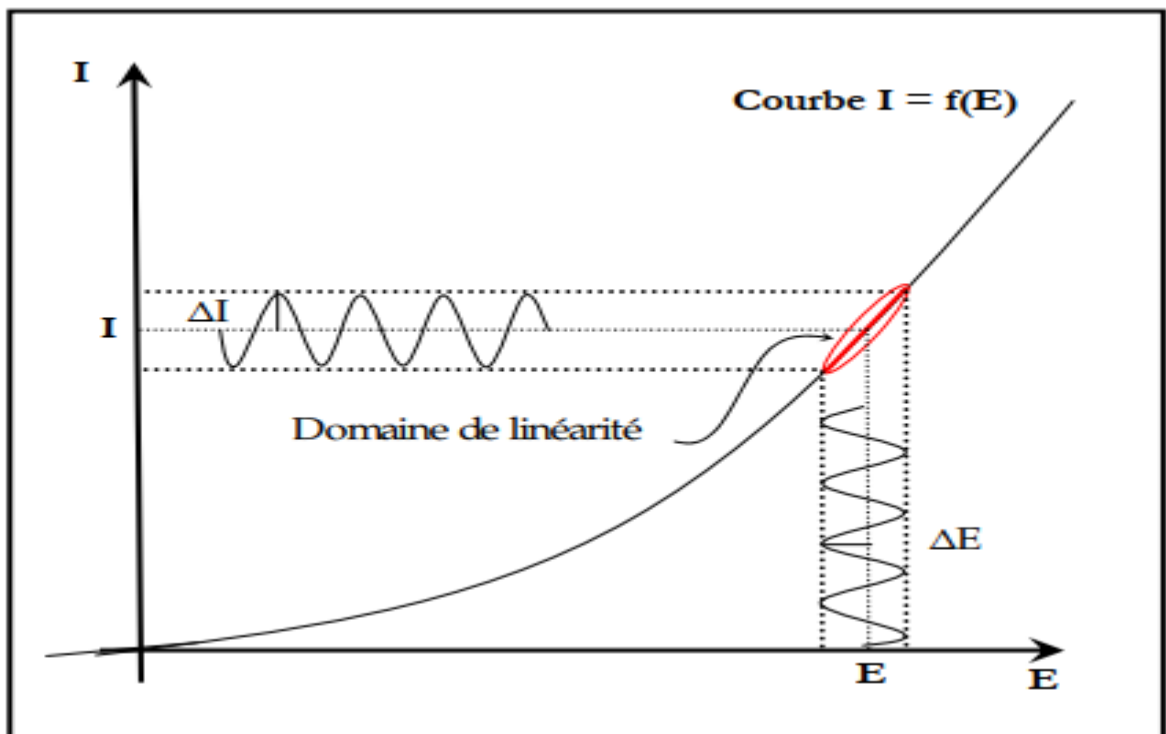


Figure III.25 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

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 $y(t)$.

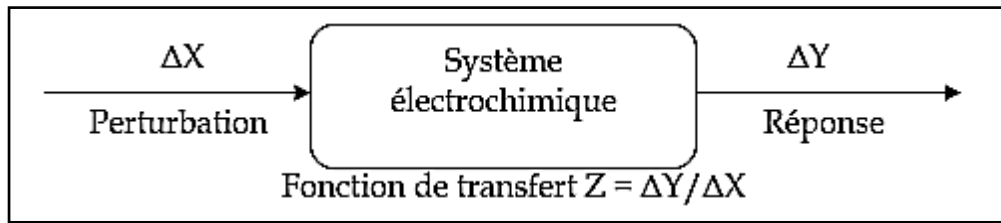


Figure III.26 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [8].

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 :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{III .12})$$

❖ ω 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 φ entre ΔE et ΔI [6,9]. Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{III .13})$$

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.14})$$

Où :

$\Delta E(\omega)$: est la perturbation imposée a un potentiel choisi E_0 .

$\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivant :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.15})$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (\text{III .16})$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (\text{III .17})$$

III.2.2.3.1. Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

- **Diagrammes de Nyquist**

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle [10].

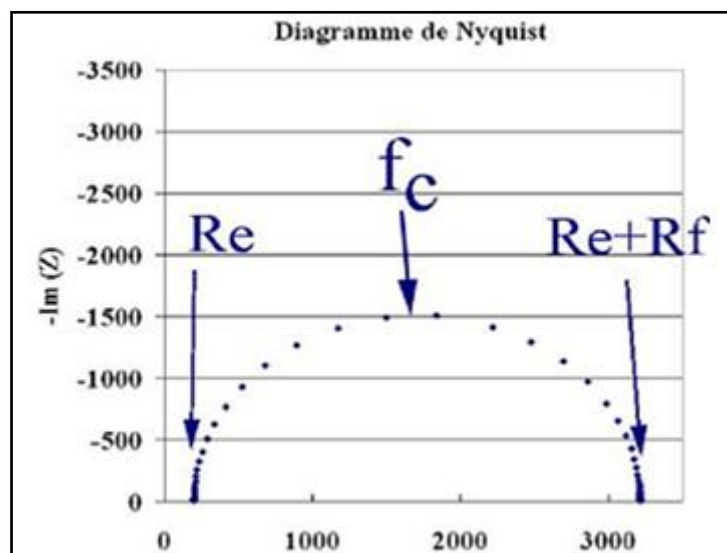


Figure III.27 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t - C_d apparaît en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [10].

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [11].

A) Transfert de charge

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la **figure III.8** :

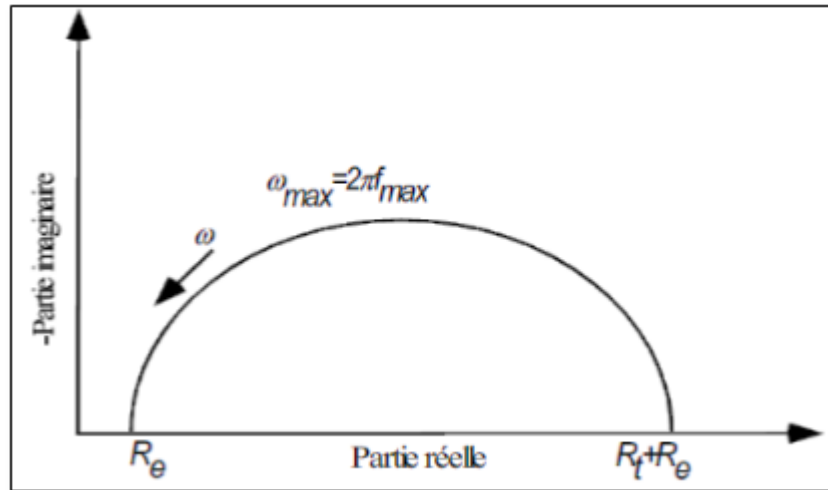
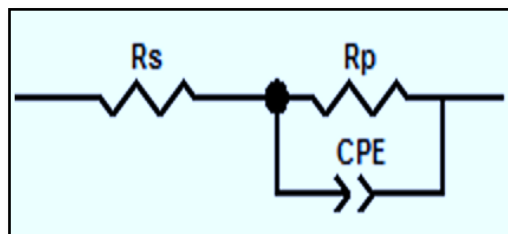


Figure III.28 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Le circuit électrique équivalent:



Les deux composantes apparaissent dans (la **figure III.8**) :

- la résistance de l'électrolyte R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte.
- la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

B) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (**figure III.9**), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de Warburg W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

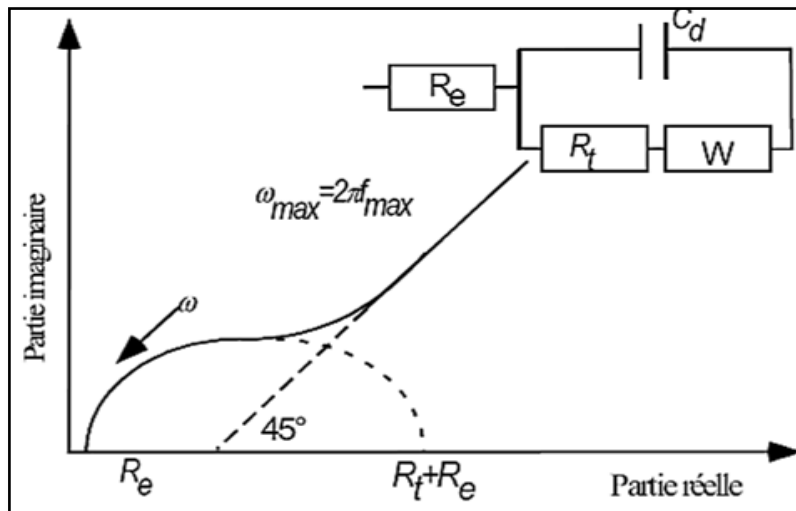


Figure III.29 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

A) Diffusion dans une couche d'épaisseur mince

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donnée sur la **Figure III.10**.

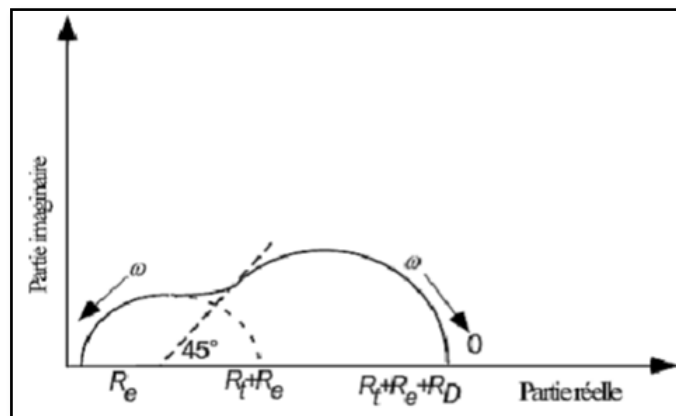
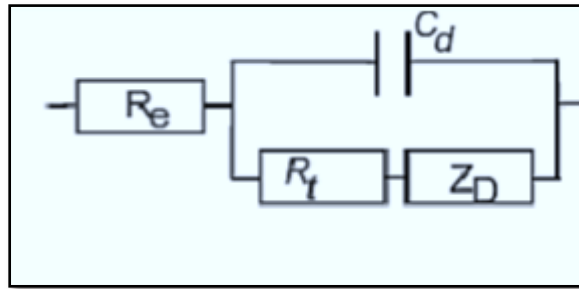


Figure III.30 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

Le circuit électrique équivalent :



III.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

III.4.1. Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (**figure III. 11**)[12].

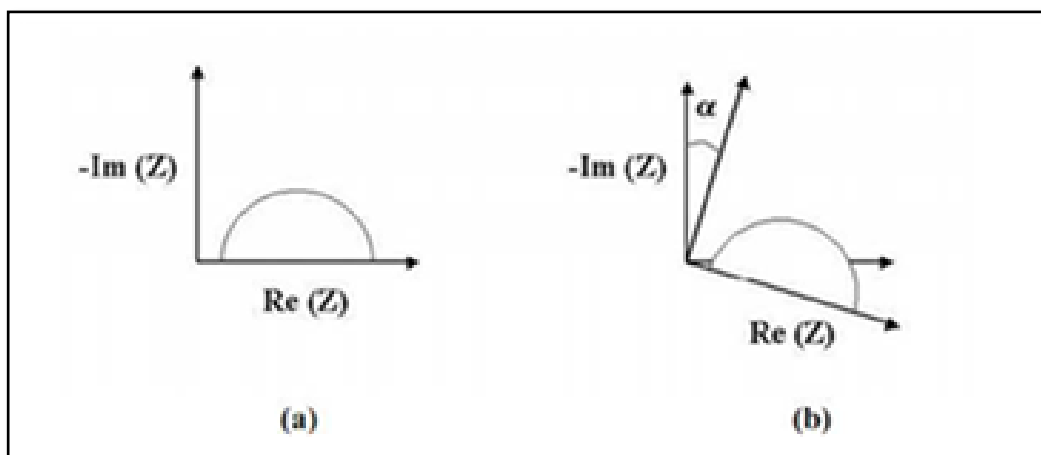


Figure III.31 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques[12].

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α . Un tel élément est décrit par :

$$Z_{CPE} = (j\omega)^{-\alpha} \quad (\text{III .18})$$

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure), le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

➤ **Phénomènes physiques entraînant l'apparition d'un CPE**

Le CPE est décrit comme une dispersion de capacités ou un changement de capacité en fonction de la fréquence [13].

La littérature propose un certain nombre de cas dans lesquels l'apparition du comportement CPE peut être reliée à un phénomène physique particulier. Ils sont brièvement décrits ci-dessous.

III.4.2. Isothermes d'adsorption

Comme nous l'avons vu précédemment, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : l'adsorption physique et la chimie sorption.

Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes.

L'adsorption est toujours représentée par des isothermes, qui donnent l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à température constante. Les isothermes les plus utilisés et appliqués dans la partie expérimentale sont trois isothermes : isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin.

III.4.2.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donné par la relation [14] :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = b \cdot C \quad (\text{III .19})$$

Où ;

θ : Taux de recouvrement de la surface du métal ;

b : Constante d'adsorption de Langmuir ;

C : Concentration en inhibiteur.

III.4.2.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'équation de l'isotherme de Temkin est [15].

$$e^{(-2a\theta)} = K_T \cdot C \quad (\text{III .20})$$

Où ;

K_T : Constante de Temkin;

a : Constante d'interaction entre particules adsorbées;

C est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

III.4.2.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend des paramètres décrivant les interactions répulsives ou attractives des espèces de la phase adsorbée. L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [16] :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{(-2a\theta)} = K_F \cdot C \quad (\text{III .21})$$

Où ;

K_F : Constante de Frumkin;

C : Concentration en inhibiteur ;

α : Paramètre des interactions latérales qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

- Si $\alpha > 0$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives.
- Si $\alpha < 0$, les interactions sont répulsives.
- Si $\alpha \approx 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [17, 18].

III.5. Matériels et produit

III.5.1. Milieu électrolytique

L'électrolyte est une solution de HCl_a 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (35.40%) et de l'eau distillée.

III.5.2. Inhibiteurs utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé deux inhibiteurs organiques à cycle aromatique ; Le premier contient du phosphore (**CAP**) et le second contient du phosphore et de l'oxygène (**CAPO**).

III.5.3. Métal utilisé

Le matériau testé dans ce travail est le **Cuivre** pure.

III.5.3.1. Propriétés du cuivre

Le cuivre est un métal naturellement présent dans la croûte terrestre et essentiel au développement de la vie. C'est le plus ancien métal de l'humanité.

Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre

Nom	Cuivre
Symbole	Cu
Famille d'élément	Métal de transition
Numéro atomique	29
Masse molaire	63,55
Densité	8,92 kg/dm ³
Température de fusion	1084°C
Coefficient de dilatation	1,7 mm/m pour 100 degré

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré. Le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre : 55 g à la tonne. Présence dans les organismes vivants : 1 à 10 milligrammes par kg.

Le cuivre a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses, il a donc été utilisé dans l'habitat de tout temps.

Tableau III.4 : Les propriétés de cuivre

Matériau	Propriété
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> ○ Un excellent conducteur électrique ○ Un excellent conducteur thermique ○ Résistant à la corrosion ○ Antibactérien ○ Facile à assembler ○ Ductile ○ Solide ○ Amagnétique ○ Une couleur attrayante ○ Facile à allier ○ RecyclableCatalytique

III.6. Procédure expérimentale

III.6.1 Préparation des solutions inhibitrices

Dans une fiole jaugée de 500 ml de l'acide chlorhydrique HCl on introduit 0.125 g des inhibiteurs **CAP** et **CAPO** à 500 ppm de la solution. Ainsi on prépare les concentrations 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm et 400 ppm en diluant la solution mère (500ppm) par l'acide chlorhydrique (HCl) selon la relation suivante :

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (\text{III .21})$$

III.6.2 Préparation de la surface des échantillons

La préparation de la surface des échantillons de cuivre s'effectue par les étapes suivantes :

- Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme cylindrique (le diamètre =12mm et l'épaisseur = 10 mm).
- Polissage, l'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries :200-400-600-800-900-1000-1200-1500-2000, afin d'obtenir un état de surface brillant et sans rayures.
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, séchés à avec du papier absorbant.
- Dégraissage, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée.
- Séchage, on sèche les pièces à l'air chaud par un séchoir.

III.7. Techniques et procédures expérimentales

III.7.1. Montage électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique du comportement du cuivre en milieu corrosif constitué est un potentiostat-galvanostat de type PGZ 301 (marque Radiomètre) et un microordinateur doté d'un logiciel **VOLTAMASTER 4**, et d'une cellule à trois électrodes (Electrode de travail ; Electrode de référence ; Electrode auxiliaire).



Figure III.32 : Dispositif d'un système électrochimique.

Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes et à double paroi. 500 ml de forme cylindrique a un volume 500 m.

- Une électrode de travail (ET).
- Une contre électrode en Platine (CE).
- Une électrode de référence en Ag/AgCl/KCl.

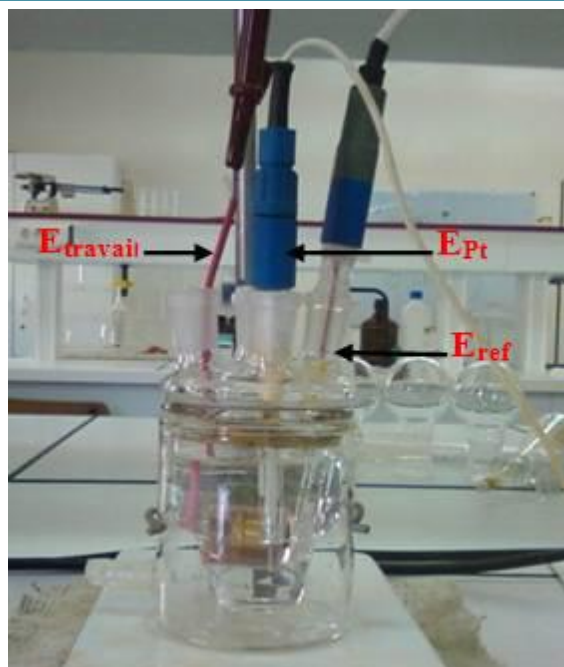


Figure III.33 : Cellule électrochimique à 3 électrodes.

III.7.2.1. Elaboration de l'électrode de travail

L'échantillon d'acier, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous forme cylindrique de 1 cm d'axe et d'un diamètre de 12 mm, par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur et de résine).

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface.



Figure III.34 : Electrode de travail.

III.7.2.2. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est de $Ag/AgCl/KCl$. Il s'agit d'un fil d'argent, recouvert en partie d'un film d'AgCl et plongeant dans une solution saturée de KCl avec quelques gouttes de $AgNO_3$.

III.7.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode

L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine (surface active 31.4 mm²), dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.

III.8. Condition des mesures électrochimiques

Avant chaque mesure, l'électrode de travail (WE) est immergée dans la solution corrosive pendant une heure (*HCl 1M*). Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel de circuit ouvert sur une gamme de fréquences de 50 kHz à 10 MHz et avec une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 0,5 mV s⁻¹ dans un intervalle de potentiel de -400 - 100 mV. Cette faible valeur de la vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires.

Les données ont été interprétées après un traitement à l'aide du logiciel Ec-lab.

III.8.1. Protocole de la méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion (V_{corr}) est donnée par la relation suivante:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{A \times t} = \frac{m_1 - m_2}{A \times t} \quad (\text{II.23})$$

Ou :

m_1 : la masse initiale avant immersion;

m_2 : la masse finale après immersion.

L'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement sont donnés par les relations suivantes [35]:

$$E (\%) = \frac{V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (\text{III. 24})$$

$$\theta = \frac{V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^0} \quad (\text{III. 25})$$

Où V_{corr}^0 et V_{corr} sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur. Elles peuvent être exprimées ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Il est nécessaire de faire un polissage des échantillons avant chaque essai. Des échantillons cylindriques en cuivre immergés dans des solutions acide (HCl à 1M) à des concentrations définies des inhibiteurs. A titre de comparaison, une solution à blanc (c'est-à-dire une solution sans l'inhibiteur) a été utilisée. Les échantillons ont été retirés, lavés à l'eau distillée et séchés après un temps défini. Ensuite, Les échantillons de cuivre ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de type UniBlocShimadzu AUW220D avec une précision de 10^{-5} g avant et après immersion dans une solution corrosive. Les expériences ont été réalisées en triple, en prenant la perte de masse moyenne.

III.8.2. Analyse de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La corrosion est un phénomène électrochimique, de ce fait, les méthodes d'analyse de surface rendent compte de l'état du métal sont nécessaires pour compléter l'interprétation des résultats obtenus

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique de caractérisation texturale et chimique locale de matériaux massifs basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé. La microscopie électronique à balayage est utilisée pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement).

L'examen de notre échantillon a été effectué en utilisant un microscope électronique à balayage de marque Quanta EFG 250, destiné à l'observation des échantillons secs et conducteurs. Nous avons réalisé des images MEB de la surface du cuivre avant et après 24 heures d'immersion dans HCl à 1M sans et avec addition de 500 ppm des l'inhibiteurs.



Figure III.35 : Microscope électronique à balayage.

III.9. Conclusion

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

- [1] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* Vol 134, (1989).
- [2] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, (2009).
- [3] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [4] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, (2009).
- [5]. Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, (1993).
- [6] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [7] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [8] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, Techniques de l'ingénieur 95, traité Analyse et caractérisation, PE22101, (2002).
- [9] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, (2007) .
- [10] C. Gabrielli H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaire, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris (2010) .
- [11] J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley, Sons, (2005).
- [12] A.J. Bard, L.R. Faulkner ; Electrochimie : méthodes et application, édition Masson, Paris (1983).
- [13] K. S. Cole et R. H. Cole : Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *J. Chem. Phys.*, vol 9, (1941) .
- [14] S KHERRAF. Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs organiques. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie, (2017).
- [15] K DOB. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat en Science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie, (2018).
- [16] D ZOUIED. Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc.
- [17] C. Boulechfar, H. Ferkous, S. Djellali, M.A. Amin, S. Boufas, A. Djedouani, A. Delimi, Y. Ben Amor, K. Kumar Yadav, B.-H. Jeon, Y. Benguerba, DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 344, (2021), 117874, (2021).
- [18] C. Boulechfar. Synthèse, caractérisation et étude théorique de nouveaux complexes à base des métaux de transition. Thèse de doctorat en science, Université 20 Août 1955 Skikda. Algérie, (2023).

Chapitre IV

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement du cuivre en milieu HCl à 1M en l'absence et en présence de deux inhibiteurs organiques à cycle aromatique ; le premier contient du phosphore (**CAP**) et le second contient du phosphore et de l'oxygène (**CAPO**).

Pour réaliser cette étude, nous avons appliqué des méthodes électrochimiques (Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP), courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique) et des méthodes non électrochimiques (gravimétriques).

Enfin nous avons effectué une analyse de surface par le microscope électronique à balayage (MEB).

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Méthodes électrochimiques

IV.2.1.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)

Avant d'étudier le comportement du cuivre dans HCl à 1M en absence et en présence des inhibiteurs **CAP** et **CAPO** aux différentes concentrations (100, 300 et 500 ppm). Il est important de suivre son évolution au cours du temps au potentiel d'abandon jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal. Cette évolution est représentée sur la **figure IV.1**.

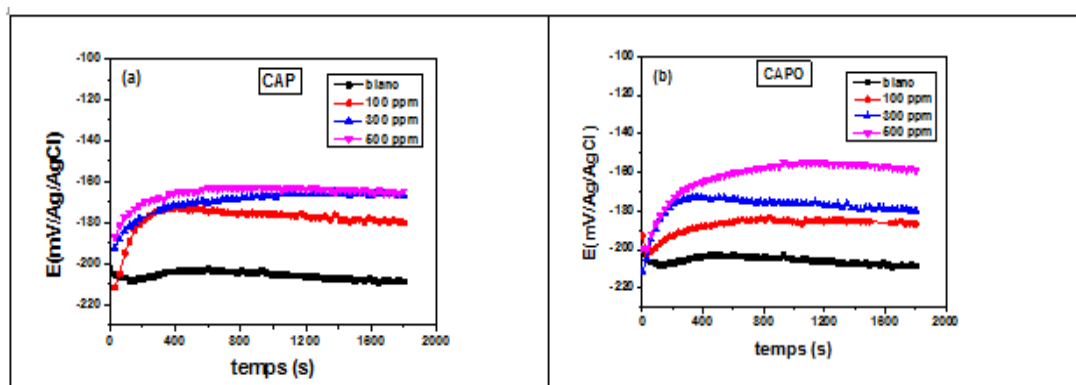


Figure IV.1 : Evolution du potentiel de corrosion du cuivre en présence des inhibiteurs CAP et CAPO en milieu HCl à 1M.

D'après la **figure IV.1(a)** et **figure IV.1(b)**, nous observons, l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec la formation de produits de corrosion et une stabilisation du potentiel de corrosion (E_{corr}) à une valeur de \approx

-207 mV. Nous remarquons aussi que la stabilité est atteinte après 400s (6-7 min) d'immersion pour toutes les concentrations.

Tandis qu'en présence des deux inhibiteurs, nous observons un anoblissement du potentiel autant plus marqué que les concentrations des inhibiteurs sont importantes et cela se traduit par la formation d'une couche protectrice par l'adsorption de CAP et CAPO sur la surface du cuivre[1, 2].

IV.2.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation ont également obtenu pour différentes concentrations à la température ambiante. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -400 à -100 mV, avec une vitesse de balayage de 0.5mV/sec. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes.

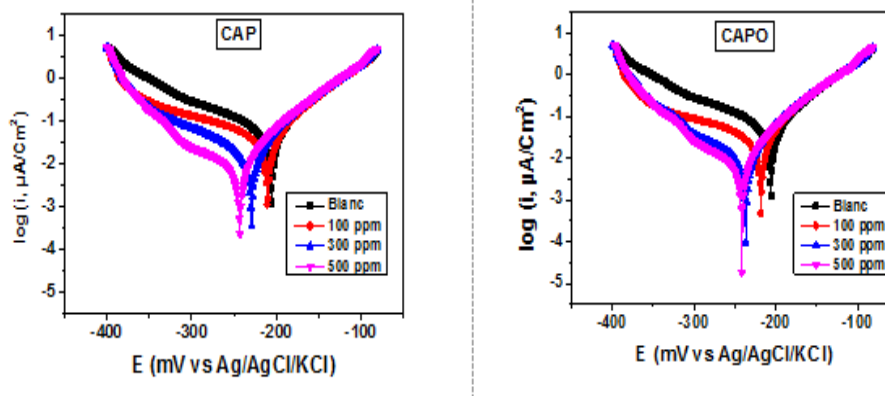


Figure IV.2 : Droites de Tafel du cuivre en l'absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs CAP et CAPO dans une solution HCl à 1M..

Les paramètres électrochimiques du **tableau IV.1** déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenus, à savoir l'intensité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ($E\%$) qui est définie par[3] :

L'efficacité inhibitrice (E_{icorr} (%)) a été calculée à partir du diagramme de Tafel en adoptant l'expression suivante [4]:

$$E_{icorr}(\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec : i_{corr}^0 et i_{corr} densité de courant de la solution en l'absence et en présence de l'inhibiteur calculée à partir du diagramme de Tafel.

L'efficacité inhibitrice (E_{Rp} (%)) a été également calculée à partir des valeurs de la résistance de polarisation selon l'expression suivante [4]:

$$E_{Rp}(\%) = \frac{(R_p - R_p^0)}{R_p} \times 100 \quad (IV.2)$$

Avec : R_p^0 et R_p représentent les valeurs de résistance de polarisation du système avant et après l'ajout de l'inhibiteur, respectivement.

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation pour les deux inhibiteurs CAP et CAPO.

Paramètres	Concentration (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mVdec ⁻¹)	β_c (mVdec ⁻¹)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Vitesse de corrosion (mm.an ⁻¹)	Correlation	E_{icorr} (%)	E_{Rp} (%)
Blanc	HCl	-205,884	61,131	67,6	138,5	241	0,909	0,993	-	-
CAP	100	-218,143	29,743	58,4	167,7	493	0,442	0,983	51,345	51,116
	300	-236,618	9,887	45,3	111,6	1344	0,147	0,977	83,827	82,068
	500	-246,479	5,68	53,1	159,4	1899	0,129	0,978	90,708	87,309
CAPO	100	-229,32	18,749	56,1	125,9	745	0,279	0,984	69,330	67,651
	300	-243,179	8,075	47,3	118,8	1595	0,130	0,978	86,791	84,890
	500	-241,575	4,094	41,8	93,4	2988	0,091	0,977	93,303	91,934

Les résultats des mesures de polarisation (**tableau IV.1**) indiquent que, l'intensité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue considérablement avec l'accroissement des concentrations des deux inhibiteurs CAP et CAPO. D'autre part, la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation des concentrations des deux inhibiteurs CAP et CAPO.

De plus, il est remarquable que l'efficacité inhibitrice augmente avec les composés lorsque leurs concentrations augmentent en raison de l'adsorption des molécules CAP et CAPO à la surface du cuivre [5].

On remarque aussi qu'il y a un **petit** changement dans le potentiel de corrosion a une valeur maximale de ΔE_{corr} environ **43 mV** par rapport au blanc, ce qui confirme que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une tendance cathodique.

L'ajout de CAP et CAPO au milieu HCl à 1M entraîne une modification des valeurs des pentes de Tafel, indiquant que les deux réactions anodique et cathodique sont affectées.

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation des concentrations des deux inhibiteurs. Avec une efficacité inhibitrice maximale de **93,30%** a été obtenue à la concentration de **500 ppm** de CAPO qui est plus importante à celle obtenue par l'inhibiteur CAP(**90,70%**) à la même concentration.

IV.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour compléter les résultats obtenus en courant continu, on fait recours aux mesures d'impédance électrochimique qui permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires.

Les diagrammes de Nyquist obtenus à partir des mesures EIS pour le cuivre dans l'environnement HCl à 1 M en absence et en présence des inhibiteurs CAP et CAPO à 298 K sont présentés sur la figure **IV.3**.

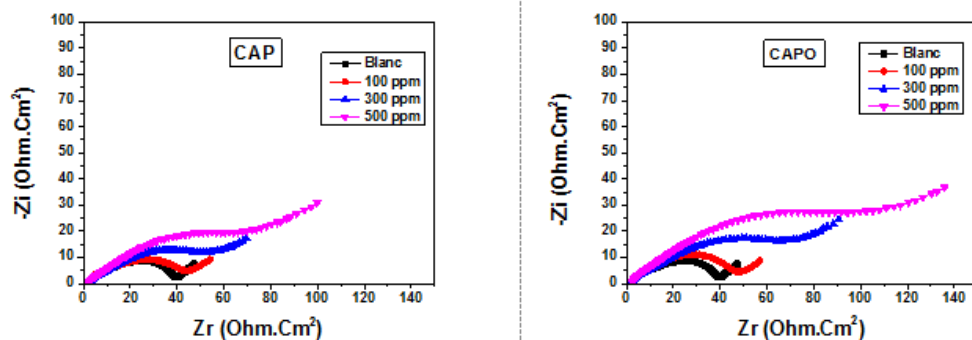


Figure IV.36 : Diagrammes de Nyquist du cuivre en absence et en présence de différentes concentrations de CAP et CAPO dans une solution HCl à 1M.

Les paramètres d'impédance obtenus en ajustant les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique par circuit équivalent (**Fig IV.4**) à l'aide du logiciel EC-Lab, contenant la résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}), l'impédance de diffusion Warburg (W), l'élément à phase constante CPE (Q, n) et l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le **tableau IV.2**.

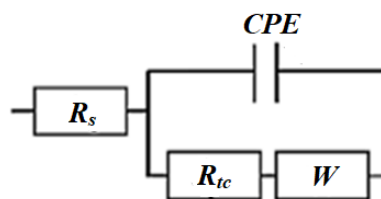


Figure IV.4 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation [27] :

$$E_{EIS}(\%) = \frac{(R_{tc} - R_{tc}^0)}{R_{tc}} \times 100 \quad (\text{IV. 3})$$

Où : R_{tc}^0 et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau IV.6 : Paramètres d'impédance du CAP et CAPO contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1 M.

Paramètres	Concentration (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{Cm}^2$)	$Q \times 10^{-5}$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{Cm}^2$)	W ($\Omega \cdot \text{Cm}^2$)	E_{EIS} (%)
Blanc	HCl	2,602	111,00	0,986	48,35	142,3	-
CAP	100 ppm	2,487	108,00	0,889	109	46,29	55,642
	300 ppm	2,659	117,00	0,854	28,1	46,45	79,693
	500 ppm	2,743	138,00	0,882	421,05	42,99	89,636
CAPO	100 ppm	2,495	165,00	0,802	125,65	48,57	61,520
	300 ppm	2,609	99,50	0,892	401,4	51,29	87,955
	500 ppm	2,535	102,00	0,887	687,21	63,4	92,964

Letableau IV.2 montre que, les données de R_{tc} augmentent avec l'augmentation des doses de CAP et CAPO, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice [6, 7].

Les résultats étudiés montrent que, CAP et CAPO présentent une bonne efficacité inhibitrice contre la corrosion en raison de la forte adsorption de ces composés à la surface du cuivre [8,9].

L'efficacité inhibitrice maximale de **92,964%** a été obtenue à la concentration de **500 ppm** de CAPO qui est plus importante à celle obtenue par l'inhibiteur CAP (**89,636%**) à la même concentration.

Les mesures d'impédance électrochimique pour l'étude de la corrosion du cuivre par les inhibiteurs sélectionnés ont révélé un bon accord avec les résultats trouvés à partir les mesures de polarisation.

IV.2.2. Méthode gravimétrique

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par gravimétrie en fonction des différentes concentrations des deux inhibiteurs CAP et CAPO à la température ambiante et après différents temps d'immersion (24, 48, 72 et 128 heures) sont représentées dans la **figure IV.5**.

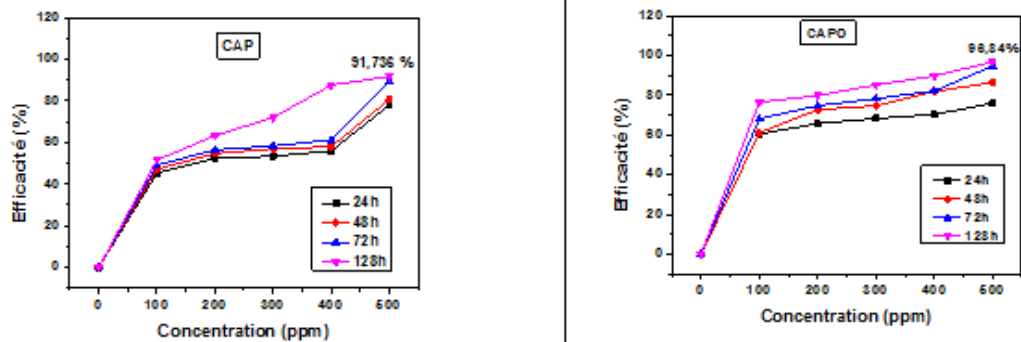


Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction des différentes concentrations des deux inhibiteurs CAP et CAPO et après différents temps d'immersion.

D'après la **figure IV.5** nous remarquons une croissance de l'efficacité inhibitrice avec l'élévation du temps d'immersion et l'augmentation des concentrations des deux inhibiteurs. Ce comportement est probablement dû à l'adsorption de nos inhibiteurs à la surface du cuivre dans un milieu HCl à 1 M [3].

Nous pouvons constater que l'inhibiteur CAPO présente une efficacité meilleure que l'inhibiteur CAP et atteindre une valeur maximale de **96,84%** pour la concentration optimale **500 ppm** après 128h d'immersion.

Les résultats obtenus à partir de la méthode de perte de masse (gravimétrie) sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.2.3. Isothermes d'adsorption

L'analyse des isothermes d'adsorption peut aider les chercheurs à en savoir plus sur le processus d'adsorption des l'inhibiteurs et ses interactions avec la surface du cuivre. Les données de perte de masse ont été évaluées en utilisant les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin.

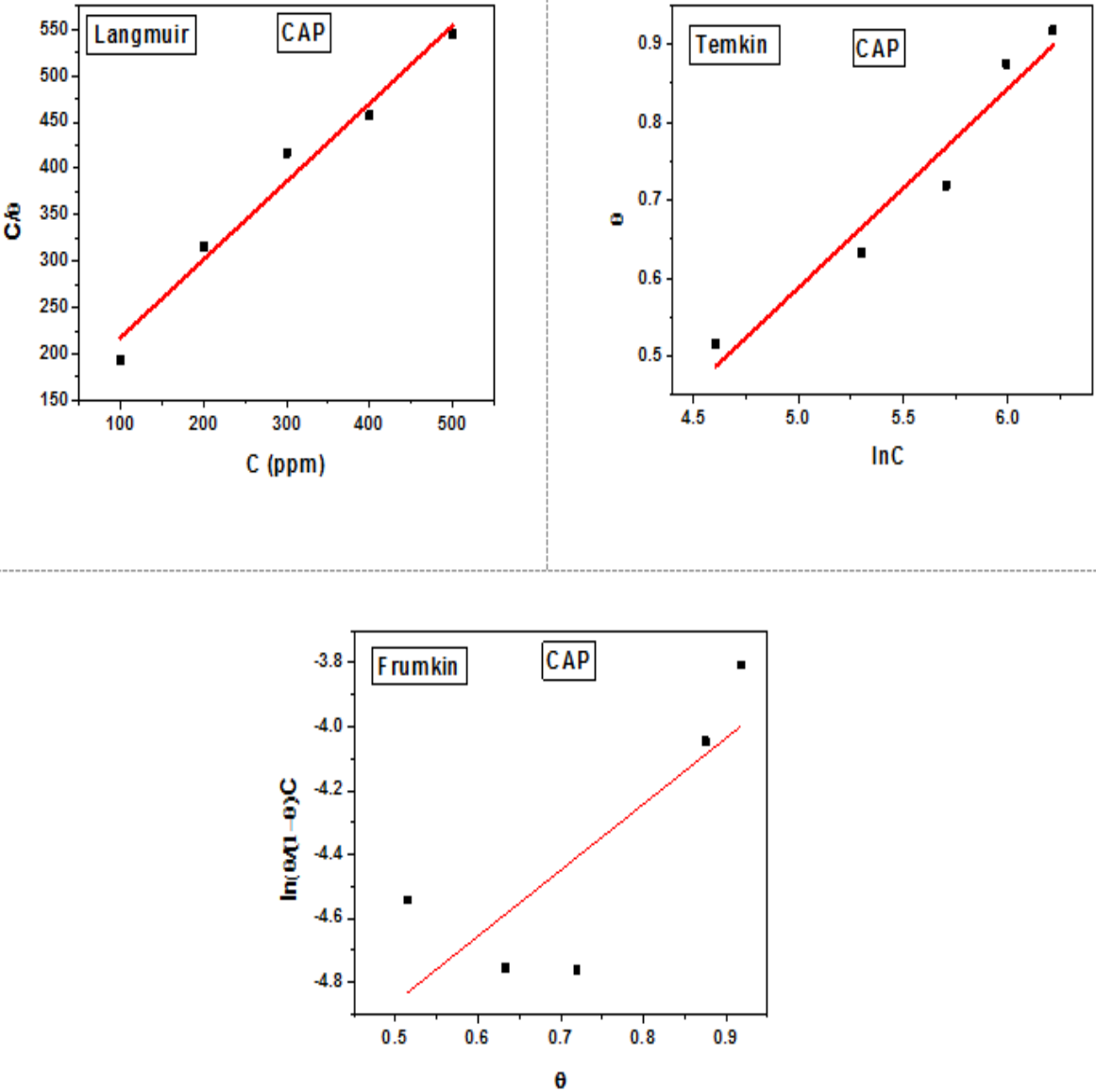


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption de CAP sur la surface du cuivre : Langmuir, Temkin et Frumkin.

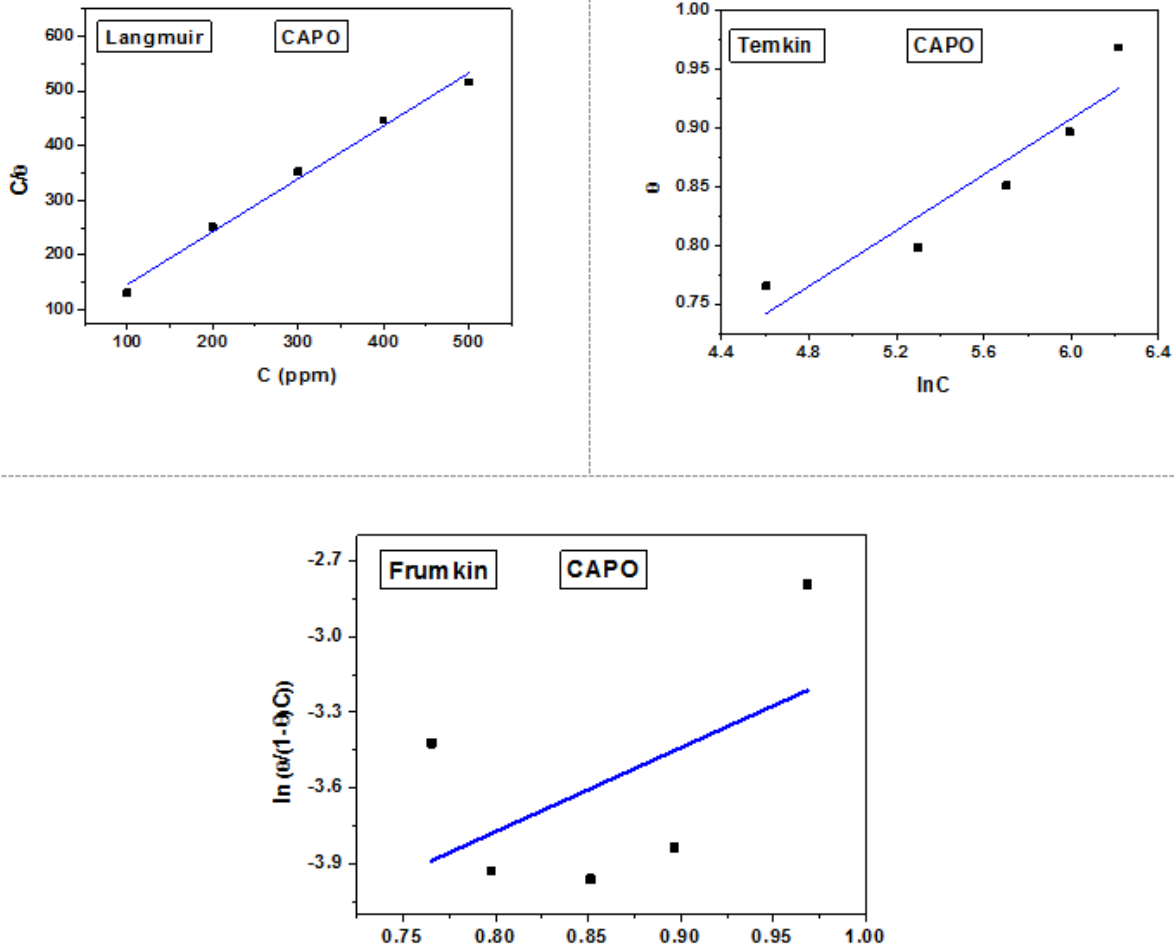


Figure IV.7 : Isothermes d’adsorption de CAPO sur la surface du cuivre : Langmuir, Temkin et Frumkin.

Les courbes C/θ en fonction de la concentration C sont linéaires pour les deux inhibiteurs CAP et CAPO (**figure IV.6 et figure IV.7**) avec un coefficient de corrélation $> 0,96$ (**Tableau IV.3**), cela montre que l’adsorption de CAP et CAPO sur la surface du cuivre en milieu HCl à 1 M obéit à l’isotherme d’adsorption de Langmuir.

Les valeurs des constantes d’équilibre du processus d’adsorption K_{ads} sont obtenues en extrapolant la droite à l’axe (C/θ) , ainsi que l’énergie libre standard d’adsorption ΔG_{ads}° est déterminée par l’équation suivante [10]:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (IV.4)$$

Où : ΔG_{ads}° est l’énergie libre standard d’adsorption (KJ.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfait en ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), 55.5 est la concentration de l’eau en solution (mol.L^{-1}) et T est la température en (K).

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité des processus d’adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [11].

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de -20 KJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent que l'inhibiteur et la surface de l'acier partagent ou transfèrent des charges (chimisorption) [12].

Le **tableau IV.3** montre les valeurs estimées de K_{ads} et ΔG_{ads}° pour les deux inhibiteurs CAP et CAPO.

Tableau IV.7 : Paramètres d'adsorption des deux inhibiteurs CAP et CAPO.

	R^2	$K_{ads} (\text{Lmol}^{-1})$	$\Delta G_{ads}^{\circ} (\text{kJmol}^{-1})$
Inhibiteur CAP	0,9639	1837,44	-28,55
Inhibiteur CAPO	0,9880	5565,85	-31,30

D'après le **tableau IV.3**, nous avons remarqué que, les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité de processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface du cuivre.

En plus, les valeurs de ΔG_{ads}° sont proches de -30 KJ.mol^{-1} ; indiquent que inhibiteurs CAP et CAPO protège le cuivre contre corrosion par adsorption chimie-physique [13-16].

IV.2.4. Analyse de la surface microscope électronique à balayage (MEB)

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage afin de pouvoir déterminer l'état de surface du cuivre avant et après immersion pendant 24 heures dans une solution 1M de HCl en absence et en présence de 500 ppm desinhibiteurs CAP et CAPO, sont représentées sur **la figure IV.8**.

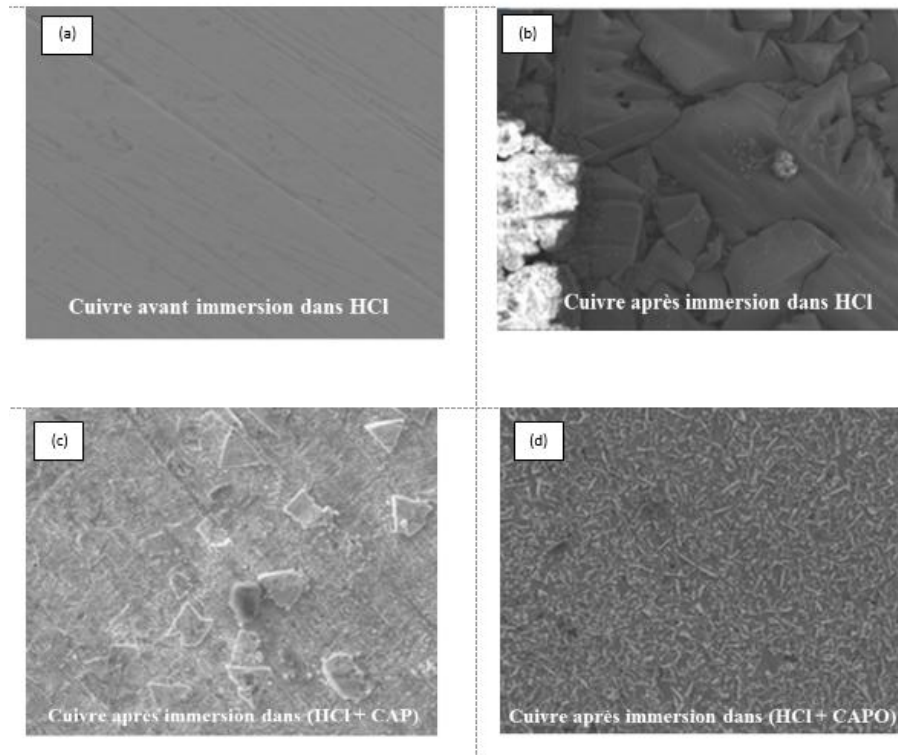


Figure IV.8 : Images MEB de la surface cuivre avant (a) et après 24h d'immersion dans 1M de HCl sans (b) et avec addition de 500 ppm de l'inhibiteur CAP (c) et 500 ppm de l'inhibiteur CAPO (d).

On remarque sur l'image (a), que le cuivre utilisé dans cette étude contient à l'origine quelques piqûres, et que sur sa surface on observe des rayures, ces derniers sont le résultat d'un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface.

Après 24h d'immersion dans HCl à 1M (image(b)), il est clair que la surface du cuivre est fortement endommagée.

L'état de surface du cuivre avant immersion (image (a)) et après immersion dans le milieu corrosif contenant les deux inhibiteurs CAP et CAPO (image (c) et (d)) sont presque identiques.

L'examen des images (c) et (d) montre clairement la présence d'un film protecteur sur la surface du cuivre.

IV.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs CAP et CAPO comme inhibiteurs organiques contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1M. Les résultats obtenus ont montré que nos composés testés ont un bon caractère inhibiteur satisfaisant.

Référence bibliographique

- [1] Hana Ferkous, MeriemZerroug, ManelleRadjai, Mohamed AymenChaouch, Zaynebjebali, and Hatem Majdoub. Electrochemical and surface morphological studies of a carbon steel corrosion by natural product in acidic solution. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions: Proceedings of Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-1)*, Tunisia 2017, pages 1291– 1292. Springer, **2018**.
- [2] AmelSedik, SihemAbderrahmane, and AbdelazizHimour. Cysteine inhibitor effects on copper corrosion in 1 M HNO₃ solution. *Sensor Letters*, 9(6):2219–2222, 2011.
- [3] AmelSedik, SihemAbderrahmane, Said Boukerche, AbdelazizHimour, and AmelGharbi. Synergistic effect of l-methionine and KI on copper corrosion inhibition in HNO₃ (1M). *Sensors & Transducers*, 27(Special Issue), **2014**.
- [4] ChérifaBoulechfar, Hana Ferkous, SihemBoufas, Malika Berredjem, AmelDelimi, SouadDjellali, AmelDjedouani, Rania Bahadi, SihemLaamari, Krishna Kumar Yadav, et al. Synthesis, electrochemical, and quantum chemical studies of some metal complexes: Mn(II), Co(II), and Zn(II) with 2-furaldehyde semicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, 1271:134007, **2023**.
- [5] ChérifaBoulechfar, Hana Ferkous, AmelDelimi, Malika Berredjem, AbdesalemKahlouche, AnisMadaci, SouadDjellali, SihemBoufas, AmelDjedouani, AbdelhamidErrachid, et al. Corrosion inhibition of schiff base and their metal complexes with [Mn(II), Co(II) and Zn(II)]: experimental and quantum chemical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 378:121637, **2023**.
- [6] Amina Belakhdar, Hana Ferkous, SouadDjellali, RachidSahraoui, Hana Lahbib, Yasser Ben Amor, Alessandro Erto, Marco Balsamo, and YacineBenguerba. Computational and experimental studies on the efficiency of rosmarinusofficinalis polyphenols as green corrosion inhibitors for xc48 steel in acidic medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606:125458, **2020**.
- [7] Hana Ferkous, SouadDjellali, RachidSahraoui, YacineBenguerba, Hamza Behloul, and AlaaddinÇukurovali. Corrosion inhibition of mild steel by 2- (2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: experimental measurements and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 307:112957, **2020**.
- [8] Hana Ferkous, MeriemZerroug, Mohamed AymenChaouch, ManelleRadjai, Hatem Majdoub, and AbderrazakBouzid. Green corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl : a comparative study of polysaccharides extracted from prickly pear nopals of opuntiaficus-indica (peel and pulp). In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions: Proceedings of Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-1)*, Tunisia 2017, pages 1293– 1296. Springer, **2018**.
- [9] Amina Belakhdar, Hana Ferkous, SouadDjellali, R Sahraoui, Hana Lahbib, and Yasser Ben Amor. Corrosion inhibition performance of rosmarinusofficinalismethanolic extract on carbon steel XC48 in acidic medium (2M HCl). *Materials and Biomaterials Science*, 3(2):046–053, **2020**.
- [10] AmelDelimi, Hana Ferkous, ManawwerAlam, SouadDjellali, AmelSedik, KahloucheAbdesalem, ChérifaBoulechfar, Amina Belakhdar, Krishna Kumar Yadav, Marina MS Cabral-Pinto, et al. Corrosion protection performance of silicon-based coatings on carbon steel in NaCl solution: a theoretical and experimental assessment of the effect of plasma-enhanced chemical vapor deposition pretreatment. *RSC advances*, 12(24):15601–15612, **2022**.
- [11] SouadDjellali, Hana Ferkous, RachidSahraoui, and Sara Meharga. Efficiency of alkaloids crude extract of *Cinnamomumzeylanicum* as corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid solution. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-*

Référence bibliographique

- Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition) Proceedings of 2nd Euro Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2), Tunisia 2019, pages 1379–1384. Springer, **2021**.
- [12] EceAltunbaşŞahin, FatihTezcan, RamazanSolmaz, and GulfezaKardaş. Inhibitive effect of 4-amino-n-benzylidene-benzamide schiff base on mild steel corrosion in HCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(2):135–152, **2020**.
- [13] Hana Ferkous, SouadDjellali, RachidSahraoui, Hamza Behloul, KhaoulaSaoud, and AlaaddinÇukurovali. Electrochemical impedance spectroscopy and adsorption study of carbon steel in 1 m hcl solution containing 2-(2- methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition) Proceedings of 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2), Tunisia 2019*, pages 53–58. Springer, **2021**.
- [14] MeriemZerroug, Hana Ferkous, ManelleRadjai, Mohamed AymenChaouch, AnisMadaci, Hatem Majdoub, and AbderrazakBouzid. An AFM study of the surface propriety and corrosion inhibition on carbon steel in acidic media. In *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions: Proceedings of Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-1), Tunisia 2017*, pages 1337–1339. Springer, **2018**.
- [15] ChérifaBoulechfar, Hana Ferkous, SouadDjellali, Mohammed A Amin, SihemBoufas, AmelDjedouani, AmelDelimi, Yasser Ben Amor, Krishna Kumar Yadav, Byong-Hun Jeon, et al. DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium. *Journal of Molecular Liquids*, 344:117874, **2021**.
- [16] AbdesalemKahlouche, Hana Ferkous, AmelDelimi, SouadDjellali, Krishna Kumar Yadav, Ahmed M Fallatah, Byong-Hun Jeon, Krid Ferial, ChérifaBoulechfar, Yasser Ben Amor, et al. Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1M sulfuric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 347:118397, **2022**.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de l'effet d'inhibition des deux inhibiteurs organiques à cycle aromatique ; le premier contient du phosphore (**CAP**) et le second contient du phosphore et de l'oxygène (**CAPO**) sur la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1M montre que :

- Les deux inhibiteurs organiques **CAP et CAPO** sont des excellents inhibiteurs contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1M par des mesures gravimétriques et électrochimiques.
- Les courbes de polarisation montrent que les **CAP et CAPO** sont des inhibiteurs de types mixtes avec tendance cathodique.
- Les résultats obtenus à partir de la méthode gravimétrique sont en bon accord avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- L'efficacité inhibitrice obtenue à partir des courbes de polarisation, de spectroscopie d'impédance électrochimique et des mesures gravimétriques augmente avec l'augmentation des concentrations des deux inhibiteurs. Avec une efficacité inhibitrice maximale de **96,84%** a été obtenue à la concentration de **500 ppm** avec l'inhibiteur **CAPO** qui est plus importante à celle obtenue par l'inhibiteur **CAP (91,74%)** à la même concentration.
- L'adsorption des inhibiteurs **CAP et CAPO** à la surface du cuivre suit l'isotherme d'adsorption de **Langmuir**.
- Les valeurs de ΔG_{ads}° qui sont proches de -30 KJ.mol^{-1} confirment que les inhibiteurs CAP et CAPO s'adsorbent à la surface du cuivre par adsorption chimie-physique.
- La microscopie électronique à balayage confirme la présence d'un film protecteur sur la surface du cuivre avec deux inhibiteurs organiques **CAP et CAPO**.

Résumés

Résumé

Ce travail représente l'étude de l'effet inhibiteur des deux composés organiques à cycle aromatique ;le premier à base de phosphore (**CAP**) et le second à base de phosphore et de l'oxygène (**CAPO**) sur la corrosion du **cuivre** dans une solution **HCl** à 1M. Pour réaliser cette étude, nous avons appliqué des méthodes électrochimiques et des méthodes non électrochimiques (gravimétriques). Enfin nous avons effectué une analyse de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus par les différentes méthodes montrent que les deux inhibiteurs **CAP** et **CAPO** sont des excellents inhibiteurs contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl à 1M. L'efficacité inhibitrice maximale de **96,84%** a été obtenue à la concentration de **500 ppm** avec l'inhibiteur **CAPO** qui est plus importante à celle obtenue par l'inhibiteur **CAP(91,74%)** à la même concentration. L'adsorption de nos composés sur la surface du cuivre suit l'isotherme d'adsorption de **Langmuir** par adsorption chimie-physique ($\Delta G_{ads}^{\circ} \approx -30 \text{KJ.mol}^{-1}$). La microscopie électronique à balayage confirme la présence d'un film protecteur sur la surface du cuivre avec deux inhibiteurs organiques **CAP** et **CAPO**.

Mot clés : Corrosion, cuivre, inhibition et isothermes d'adsorption.

Abstract

This work represents the study of the inhibitory effect of two organic compounds with an aromatic ring; the first based on phosphorus (CAP) and the second based on phosphorus and oxygen (CAPO) on the corrosion of **copper in a 1M HCl** solution. To carry out this study, we applied electrochemical methods and non-electrochemical methods (gravimetric). Finally, we performed a surface analysis by scanning electron microscopy (SEM).

The results obtained by the different methods show that the two inhibitors **CAP and CAPO** are excellent inhibitors against copper corrosion in a 1M HCl solution. The maximum inhibitory efficacy of **96.84%** was obtained at a concentration of **500 ppm** with the **CAPO inhibitor**, which is greater than that obtained with the **CAP inhibitor** (91.74%) at the same concentration. The adsorption of our compounds on the copper surface follows the **Langmuir** adsorption isotherm by chemical-physical adsorption ($\Delta G_{ads}^{\circ} \approx -30 \text{KJ.mol}^{-1}$). Scanning electron microscopy confirms the presence of a protective film on the copper surface with two organic inhibitors **CAP and CAPO**.

Key words: Corrosion, copper, inhibition and adsorption isotherms.

ملخص

يمثل هذا العمل دراسة تأثير تثبيط تآكل النحاس بواسطة مركبي عضويين بحلقة عطرية؛ الأول يعتمد على الفوسفور (CAP) والثاني يعتمد على الفوسفور والأكسجين (OPAC) في محلول حمض ICH بتركيز 1 مول/لتر. لإجراء هذه الدراسة، قمنا بتطبيق طرق كهروكيميائية وطرق غير كهروكيميائية (قياس الجاذبية). أخيراً أجرينا تحليلاً للسطح عن طريق مسح المجهر الإلكتروني (MEB).

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بالطرق المختلفة أن المثبتين PAC وCAPO هما مثبطان ممتازان ضد تآكل النحاس في محلول HCl. الفعالية المثبطة القصوى بالنسبة للمثبت OPAC تبلغ 96.84% عند التركيز 500 جزء من المليون. يتبع امتصاص مركباتنا على سطح النحاس عن طريق متساوي الحرارة Lrimumgn وفق امتصاص كيميائي فيزيائي. يؤكد الفحص المجهر الإلكتروني وجود طبقة واقية على سطح النحاس من المثبط بين العضويين PAC وCAPO.

الكلمات المفتاحية: تآكل، النحاس، التثبيط والإمتصاص متساوي الحرارة.