

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



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## **Mémoire de Master**

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

Présenté par :

**SEBBAGH ELHACHEMI**

**Synthèse et caractérisation d'un biocomposite : application dans la  
protection anti-corrosion des métaux en milieu corrosif**

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury :

Dr. HOUIENE	MCA	Univ de Skikda	Présidente
Dr.S.Brioua	MCA	Univ de Skikda	Encadreur
Dr.H.Ferkous	MCA	Univ de Skikda	Co. Encadreur
Dr. N. KHANCHOUL	MAA	Univ de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2022/2023

# ***Remerciement***

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

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

**Mes remerciement vont également à Madame H.FERKOUS maitre de conférences à l'université de Skikda d'avoir accepté de je Co encadrer durant cette année pour le suivie continuel toute le long de la réalisation de ce mémoire. pour toute le savoir qu'elle a pu mes transmettre, et n'a pas cessé de mes donner ses conseils et remarques.**

**Je sommes très honorées de remercier docteur N.BENACHOUR, chef de département de chimie a l'université 20 aout-Skikda.**

**Notre grand remerciement et notre profonde gratitude à Docteur Z.HOUIENE maitre de conférences à l'université de Skikda d'avoir accepté de présidente le jury de notre soutenance de mémoire.**

**J'adresse également mes remerciements à Docteur N. KHANCHOUL maitre assistant à l'université de Skikda d'avoir accepté d'évaluer ce travail.**

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

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

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

# Dédicace

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL:  
LA LUMIÈRE DE MES YEUX  
MA MÈRE, LA PLUS GENTILLE LA PLUS  
ADORABLE, SOURCE DE TENDRESSE,  
PUITS DE GENTILLESSE, MÈRE D'AMOUR,  
OCÉAN DES MORALES, ET CE DON DE  
MONTRE CHER DIEU CE PLUS PRÉCIEUX  
MON PÈRE RAMDANE, L'HOMME LE  
PLUS SAGE, LA LUMIÈRE QUI MA GUIDÉ  
DEPUIS MES DÉBUTS, DE PUIS MON  
ENFANCE

L'HOMME LE PLUS CHER DANS MA VIE  
ET MON CŒUR, CE QUI M'A BEAUCOUP  
AIDÉ ET M'A SOUTENU QUE JE LUI  
SOUHAITE BEAUCOUP DE SUCCÈS ET DE  
BONHEUR DANS LA VIE  
A MES FRÈRES SOMOUDE ET ET KHALED  
QUE J'AIME TANT

A TOUTS MES AMI(E)S DE  
L'UNIVERSITÉ DU LYCÉE DE LA FAMILLE  
LE PLUS GRAND MERCI À MA  
GRANDE FAMILLE, QUI M'A TOUJOURS  
AIDER ET ENCOURAGER À CONTINUER  
MES ÉTUDES ET M'ONT PERMIS DE  
M'ÉPANOUI

SPÉCIALEMENT LA FAMILLE SEBBAGH DU  
PETIT AU GRAND ET LA FAMILLE BOUZIDI  
A LES ÉTUDIANTS DE MA PROMO DE M2  
ELECTOCHEMI ET SURTOUT MON GROUPE  
CHAQU'UN DE SON PROPRE NOM

AMIR

# Sommaire

---

Liste des figures

Liste des Tableaux

Symbole et Abréviation

Introduction Général .....1

## CHAPITRE I LA CORROSION

1. Généralité sur la corrosion..... 2

1.1. Définition de la corrosion .....2

1.2. L'impacte économique .....2

1.3. Les types de corrosion.....2

1.3.1. Corrosion chimique (sèche) .....2

1.3.2. Corrosion biochimique .....3

1.3.3 Corrosion électrochimique .....4

1.4. Les facteurs de corrosion .....5

1.5. Les formes de la corrosion .....5

1.5.1 Corrosion uniforme .....5

1.5.2. Corrosion localisée .....6

1.5.3. Corrosion par piqûres .....6

1.5.4. Corrosion caverneuse .....7

1.5.5. Corrosion filiforme .....8

1.5.6. La corrosion fatigue .....8

# Sommaire

---

1.5.7. Corrosion sélective .....	8
1.5.8. Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation .....	9
1.5.9. Corrosion galvanique .....	10
2. La corrosion du cuivre.....	11
2.1 Généralités .....	11
2.2. Diagramme de Pourbaix pour le cuivre .....	11
2.2.1. Un système Cu/H <sub>2</sub> O.....	11
2.2.2. Un système Cu/H <sub>2</sub> O/Cl <sup>-</sup> .....	13
3. Corrosion par les acides.....	16
CHAPITRE II Les inhibiteurs de corrosion.....	18
1. Historique.....	18
2. Définition.....	18
3. Propriétés.....	18
4. Utilisation industrielles courantes.....	19
5. Les classes d'inhibiteur.....	19
5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	20
a) Les inhibiteurs organiques.....	20
b) Les inhibiteurs inorganiques.....	20
5.2. Mécanismes d'action électrochimique.....	20
5.3. Mécanismes d'action interfaciale.....	21
a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	21
b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat..	22
5.4. Pouvoir protecteur des films formés.....	22
5.5. Isothermes d'adsorption.....	24

# Sommaire

---

## CHAPITRE III

Introduction.....	25
<b>1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1. Observations visuelles des surfaces [1] .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2 Méthodes électrochimiques.....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.1 Méthodes stationnaires .....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.1.1 Evolution du potentiel libre en fonction du temps .....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.1.2 Courbes de polarisation intensité- potentiel.....</b>	<b>28</b>
• Droites de Tafel .....	29
• Résistance de polarisation .....	30
<b>1.2.2 Méthodes transitoires .....</b>	<b>31</b>
<b>1.2.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....</b>	<b>31</b>
• Représentation de l'impédance.....	34
• Diagrammes de Nyquist .....	34
• Transfert de charge .....	35
• Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie.....	36
• Diffusion dans une couche d'épaisseur mince .....	37
<b>1.2.2.2 Impédance électrochimie d'inhibiteurs .....</b>	<b>38</b>
• Adsorption simple .....	38

## Sommaire

---

<b>2. Protocole expérimentale.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1. Préparation des surfaces .....</b>	<b>41</b>
<b>2.2. Préparation des solutions .....</b>	<b>41</b>
<b>2.3. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques .....</b>	<b>42</b>
<b>CHAPITRE VI</b>	
<b>1. Les mesures électrochimiques .....</b>	<b>43</b>
<b>1.1. Méthodes électrochimiques stationnaires .....</b>	<b>43</b>
<b>1.1.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP) .....</b>	<b>43</b>
<b>1.1.2. Les courbes de polarisations.....</b>	<b>44</b>
<b>1.2. Les Méthodes électrochimiques non stationnaires (SIE) .....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion général .....</b>	<b>50</b>

**Résumé**

## Liste Des figures

---

Figure I.1 : Corrosion sèche .....	3
Figure I.2 : Corrosion électrochimique .....	5
Figure I.3 : Corrosion uniforme et corrosion localisée .....	6
Figure I.4 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable .....	7
Figure I.5 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint .....	8
Figure I.6 : Types de corrosion sélective .....	9
Figure I.7 : Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau .....	9.
Figure I.8 : Corrosion galvanique .....	10
Figure I-9 : Diagramme de Pourbaix du système Cu/H <sub>2</sub> O, à 25 °C et pour des concentrations de 10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> .....	12
Figure I.10 : Diagramme E-pH du système Cu/H <sub>2</sub> O/Cl <sup>-</sup> à T = 25 °C et pour des concentrations de 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.....	14
Figure I.11 : Stratification générale des espèces déposées sur une électrode de cuivre en milieu marin.....	14
Figure I.12 : Produits de corrosion du cuivre.....	15

## Liste Des figures

---

<b>Figure II.1. Mécanisme d'action électrochimique a) blocage des sites cathodiques, b) blocage des sites anodiques.....</b>	<b>21</b>
<b>Figure II.2. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique .....</b>	<b>23</b>

## Liste Des figures

---

Figure III .1 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$ .....	27
Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$ .....	28
Figure III.3 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).....	30
Figure III .4 : Détermination de la résistance de polarisation.....	31
Figure III.5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique .....	32
Figure III.6: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant .....	33
Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist. ....	35
Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation. ....	36
Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie. ....	37
Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.....	38
Figure III.11: Déphasage $\alpha$ 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 .....	39
Figure III.12 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.....	40
Figure III.13 : Electrode de travail.....	42
Figure III.14 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques....	42

## Liste Des figures

---

<b>Figure III. 15 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale et les courbes de polarisations, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail.....</b>	<b>43</b>
--	-----------

## Liste Des figures

---

<b>Figure IV.1. L'évolution du potentiel de corrosion de cuivre en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M.....</b>	<b>43</b>
<b>Figure IV.2. Courbes de polarisation de cuivre dans l'HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.....</b>	<b>44</b>
<b>Figure IV.3. Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour le cuivre dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur.....</b>	<b>46</b>
<b>Figure IV.4. Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur.....</b>	<b>47</b>
<b>Figure IV.5 : Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte.....</b>	<b>48</b>

## Liste des tableaux

---

**Tableau I.1.** Les principes facteurs de corrosion [5]

**Tableau VI.1.** Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

**Tableau VI.1.** Les paramètres électrochimiques tirés de la modélisation des spectres d'impédance électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

## Symboles et abréviations

---

S: Surface.

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

CPE: élément à phase constante.

Cu: cuivre.

H<sub>2</sub>O: molécule d'eau.

pH: potentiel d'hydrogène.

H: hydrogène.

Kg: kilogram.

K: Kelvin.

W: watt.

m: mètre.

μ: micro.

Ω: Ohm.

cm: centimètre.

g: gramme

L: litre.

Max: maximum.

E: potentiel.

ΔE: Différence de potentiel.

ΔI: Différence de courant.

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

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

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

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

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

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

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

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

τ : Taux d'inhibition (%).

## Symboles et abréviations

---

$\gamma$  : Le coefficient d'inhibition.

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

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

V: Volt.

A: Ampère.

Log: logarithme décimal.

mV: millivolt.

mn: minute.

K': constante.

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

t: temps.

F: constante de Faraday.

$\rho$ : Masse volumique

n: valence

T: température.

°C: Degré Celsius.

ppm: partie par million.

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

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

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

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

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

Ce travail sera réparti comme suit :

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

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

# **CHAPITRE I :**

# **LA CORROSION**

# CHAPITRE I : LA CORROSION

---

## 1. Généralité sur la corrosion

### 1.1. Définition de la corrosion

La norme ISO 8044 (1999) définit la corrosion d'un métal comme « une interaction physico- chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. [1]

### 1.2. L'impacte économique

Du point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale. On estime que chaque année est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150M de tonne/an ou encore 5 tonne/s.

C'est perte pouvait être supérieur si n'y avait pas la protection contre la corrosion L'évaluation des pertes dues à la corrosion doit prendre en considération :

- Les pertes directes : perte de produit et l'arrêt de production.
- Pertes indirectes : remplacement des matériaux et équipement corroder, réparation. [2]

### 1.3. Les types de corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoires qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées [3].

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

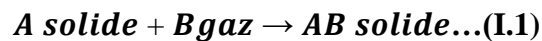
#### 1.3.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et phase gazeuse le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait donc pas intervenir les passages d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car les échanges d'électrons entre les différents partenaires de réaction s'effectuent directement.

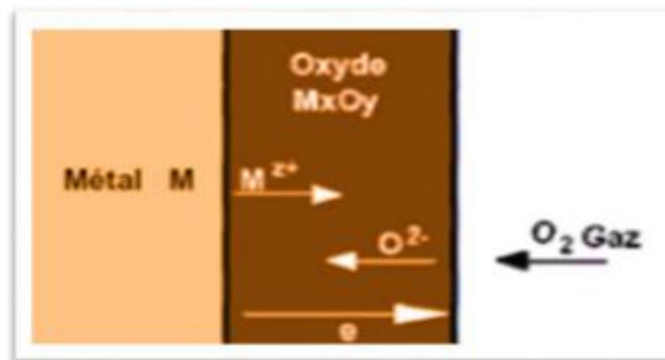
# CHAPITRE I : LA CORROSION

L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique  $\text{CO}_2$  et sulfureux  $\text{SO}_2$ , hydrogène sulfureux  $\text{SLi}_2$  etc.). Ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le  $\text{CO}_2$ . On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire.

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution aqueuse (Al dans  $\text{CCl}_4$ ) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température [3].



**Figure I.1** : Corrosion sèche [8].

## 1.3.2. Corrosion biochimique

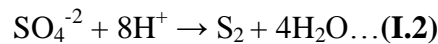
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

**A)** Chimique par production des substances corrosives telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminées par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

**B)** Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.

# CHAPITRE I : LA CORROSION

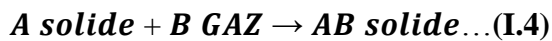
---



## 1.3.3 Corrosion électrochimique

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physique ou chimique dont le potentiel de corrosion est en générale différent de celui de la matrice. C'est-à-dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif. Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions. Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences des propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est-à-dire formant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales [4].

# CHAPITRE I : LA CORROSION

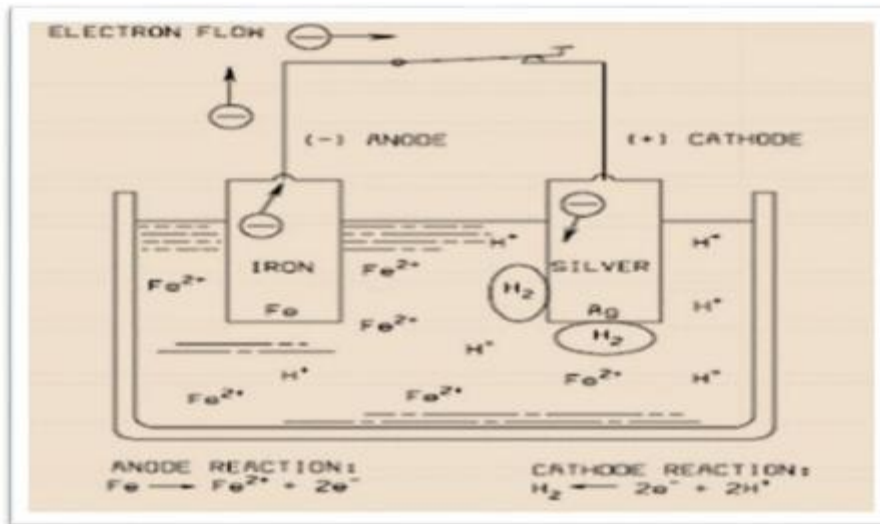


Figure I.2 : Corrosion électrochimique [10].

## 1.4. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que :

Tableau I.1. Les principes facteurs de corrosion [5]

Milieu d'attaque	Nature du métal	Condition d'emploi	Indice du temps
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Concentration du réactif.</li> <li>-teneuren oxygène.</li> <li>- pH du milieu.</li> <li>- Température,</li> <li>Pression.</li> <li>- impuretés.</li> <li>-Vitesse d'écoulement.</li> <li>- Acidité du milieu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition du métal ou l'alliage.</li> <li>-Traitement thermique.</li> <li>- Composition du métal ou l'alliage</li> <li>- Tendance à la passivation.</li> <li>- Noblesse du métal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Formes des pièces</li> <li>-moyen de protection.</li> <li>-emploi d'inhibiteur.</li> <li>-Procédés d'assemblage.</li> <li>-sollicitations mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modification des dépôts protecteurs.</li> <li>-Dégradation des revêtements protecteurs.</li> <li>- tensions mécanique.</li> <li>- condition d'entretien.</li> </ul>

## 1.5. Les formes de la corrosion

Le processus de la corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

### 1.5.1 Corrosion uniforme

Cette forme de corrosion représente certainement le cas le plus important .Tout d'abord, c'est de loin le cas le plus fréquent, même si c'est rarement le plus dangereux.

# CHAPITRE I : LA CORROSION

Ensuite, c'est à travers lui que s'expriment les trois modes naturels de résistance à la corrosion, l'inertie chimique, la passivité et les dépôts de corrosion protecteurs [6].

## 1.5.2. Corrosion localisée

Les corrosions localisées découlent toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre des zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes, dans le métal ou dans le milieu corrosif, avec une origine extérieure à la corrosion et bien identifiée. Elles donneront alors lieu à un grand nombre de types de corrosion « dérivés », c'est-à-dire d'interaction entre la corrosion et tous ces phénomènes tiers.

Il arrive aussi très souvent que l'hétérogénéité ne soit pas préexistante. Sa survenance, déterministe ou aléatoire, est alors partie intégrante du mécanisme de corrosion. En fonction de cette survenance, on distingue les différents types de corrosion localisée [6].

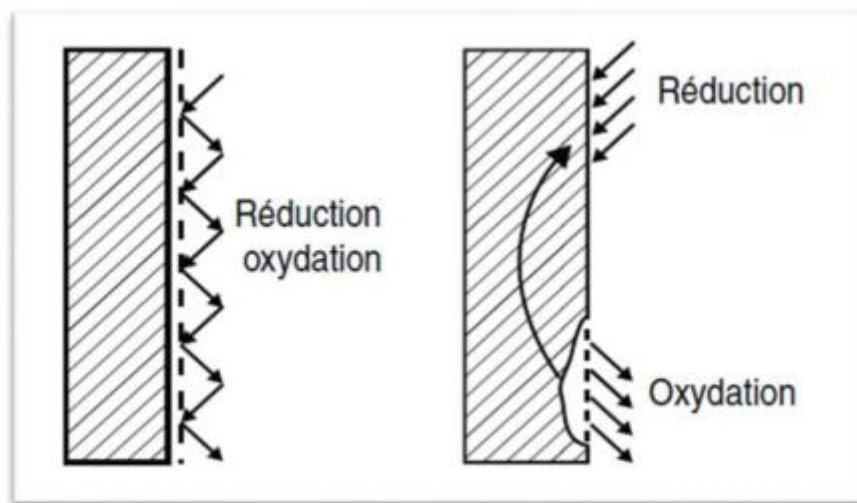


Figure I.3 : Corrosion uniforme et corrosion localisée [8].

## 1.5.3. Corrosion par piqûres

En l'absence d'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement permettant, à l'échelle d'observation choisie, de distinguer « a priori » les points qui se corrodent des points voisins restés passifs, on parle de « corrosion par piqûres » ou « piqûration ».

# CHAPITRE I : LA CORROSION

---

Les facteurs déclenchant en sont la teneur en chlorures de la solution, la température et le potentiel d'électrode, ou une combinaison des trois. La corrosion par piqure peut être observée pour tous les alliages, industriels ou de haute pureté, lorsque les conditions en sont réunies.

On en est donc venus à penser que la présence d'hétérogénéité n'était pas une condition nécessaire pour l'établissement de la piqûration mais constituant seulement un facteur aggravant [8].



**Figure I.4 :** Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [7].

## 1.5.4. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est le résultat d'une modification lente de la composition d'un liquide emprisonné dans des zones confinées d'une pièce métallique : appauvrissement en oxygène, enrichissement en cations et leur acidification par hydrolyse, enrichissement en chlorures. Par extension, tout phénomène engendrant des modifications locales de composition notable entraînant l'amorçage d'une corrosion peut être considéré comme apparenté à la corrosion caverneuse. C'est en particulier le cas de la piqûration sous caverne lorsque la zone confinée est enrichie en chlorures et que le potentiel de surface dépasse le potentiel de piqure [8].



**Figure I.5 :** Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [9].

### 1.5.5. Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20C°et 30C°. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme.

La présence d'ions agressifs tels que Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement [10].

### 1.5.6. La corrosion fatigue

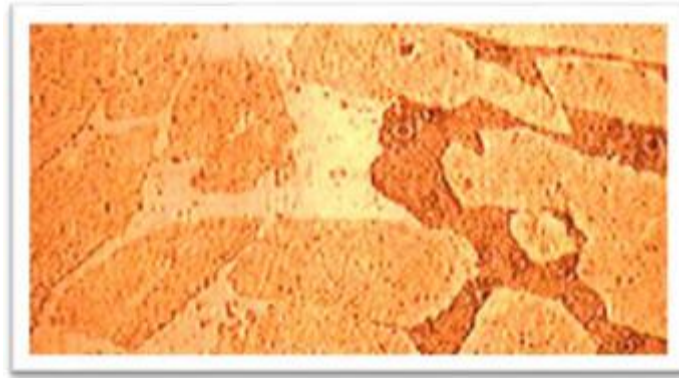
Lorsqu'un métal est soumis à des contraintes qui varient ou qui alternent, il peut développer des fissures qui se propagent progressivement à travers le matériau. La rupture s'appelle une rupture par fatigue [11].

### 1.5.7. Corrosion sélective

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments ou l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [12].

# CHAPITRE I : LA CORROSION

---



**Figure I.6 :** Types de corrosion sélective [7].

## 1.5.8. Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal. Ils ralentissent en générale la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a accélération de la corrosion. Il en est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre (frottement).

La corrosion par cavitation est due à la présence des bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante lorsque par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide ou la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau. [4].

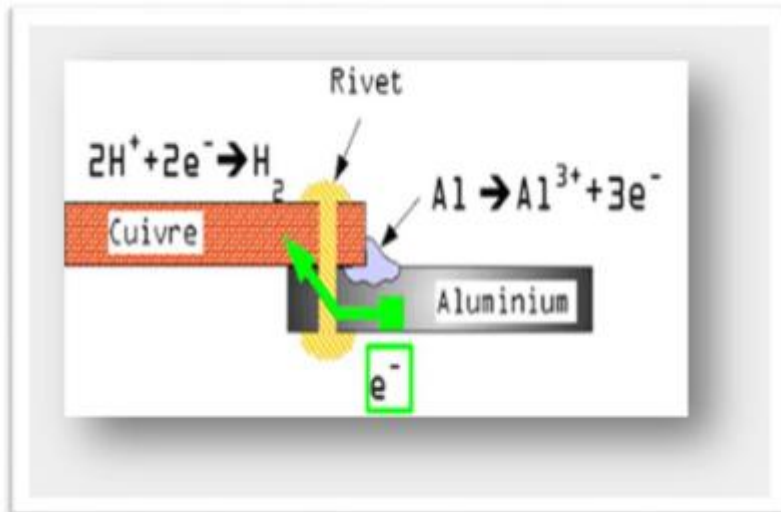


**Figure I.7 :** Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [12].

# CHAPITRE I : LA CORROSION

## 1.5.9. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant à un contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliages. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [13].



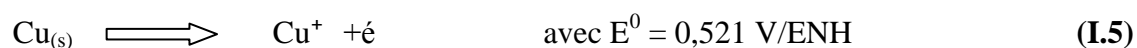
**Figure I.8 :** Corrosion galvanique [12].

## 2. La corrosion du cuivre

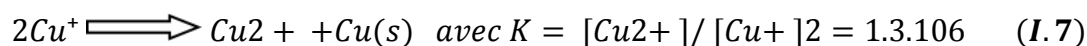
### 2.1 Généralités

Le cuivre est un métal de transition de numéro atomique 29, de configuration électronique à l'état fondamental [Ar] 3d104s1 et de masse molaire 63,546 g.mol<sup>-1</sup>. Le cuivre existe sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus et utilisé par l'homme. Sa malléabilité, la fiabilité des contacts qu'il permet ainsi que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre dans l'industrie électrique et chimique.

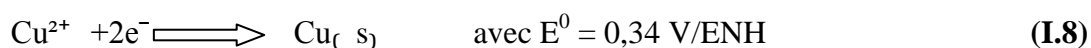
Le cuivre en solution aqueuse est en équilibre avec les espèces Cu<sup>+</sup> (degré d'oxydation + I) et Cu<sup>2+</sup> (degré d'oxydation +II) selon les équilibres suivants :



Les potentiels standards indiquent que Cu<sup>+</sup> est instable et se dismute selon la réaction suivante :



D'après la valeur de la constante d'équilibre K, l'ion Cu<sup>+</sup> est majoritaire aux faibles concentrations (jusqu'à [Cu<sup>+</sup>] ≈ 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Aux concentrations plus importantes, l'ion Cu<sup>2+</sup> est prépondérant. Ainsi, les seules espèces stables sont Cu<sup>2+</sup> et Cu métal auxquelles correspond l'équilibre rédox :



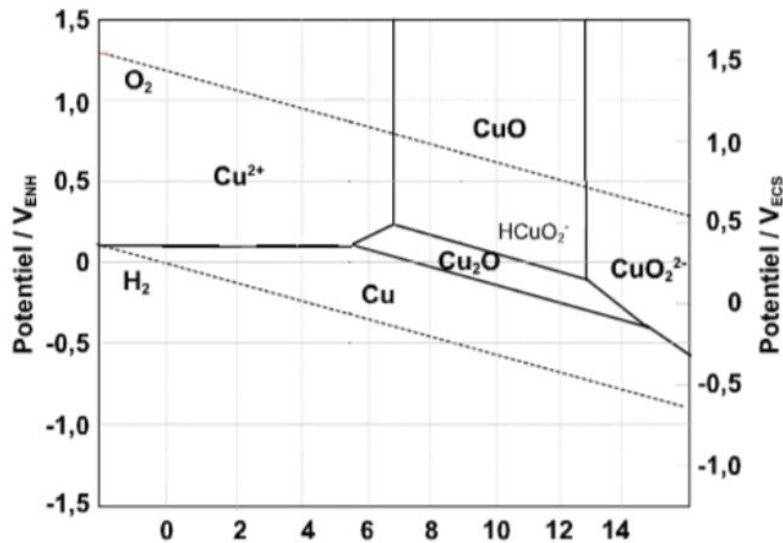
Les domaines d'existence de ces différents composés peuvent être déterminés à partir des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques.

# CHAPITRE I : LA CORROSION

## 2.2. Diagramme de Pourbaix pour le cuivre

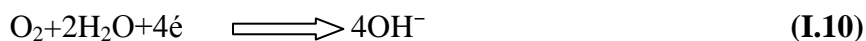
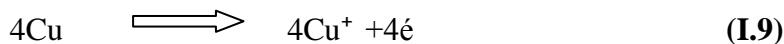
### 2.2.1. Un système Cu/H<sub>2</sub>O

Le cuivre est certes moins noble que l'or et le platine du point de vue des potentiels rédox, mais le diagramme d'équilibre potentiel-pH établi par Pourbaix [15] pour le système Cu/H<sub>2</sub>O (Figure I-1) montre l'existence de domaines d'immunité et de passivation compris dans le domaine de stabilité de l'eau.

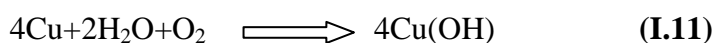


**Figure I-9** : Diagramme de Pourbaix du système Cu/H<sub>2</sub>O, à 25 °C et pour des concentrations de 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

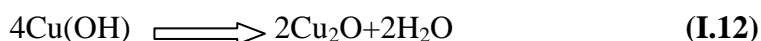
Cependant, sa vitesse de corrosion n'est pas nulle dans la plupart des milieux aqueux à cause de la présence d'oxygène. En effet, on voit sur la figure I-1 que l'oxygène dissous peut oxyder le cuivre. Les réactions suivantes auront lieu :



La réaction globale sera alors la formation de l'hydroxyde cuivreux en première étape :

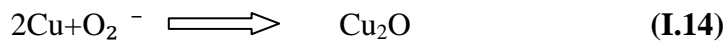
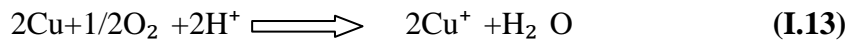


Suivie d'une étape de déshydratation pour former la cuprite Cu<sub>2</sub>O



# CHAPITRE I : LA CORROSION

C'est la présence d'oxygène dissous qui augmente suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise donc la corrosion. En effet, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $O_2/H_2O$  est plus positif que celui du couple  $Cu/Cu^+$ . Donc, les réactions suivantes auront lieu :



Le diagramme potentiel-pH montre que le film d'oxyde passif est stable en solution aqueuse dans le domaine de pH compris entre 6 et 14, pour lequel le cuivre est protégé contre la corrosion. À  $pH < 5$ , le diagramme potentiel-pH indique l'absence de composés insolubles et donc l'absence de films protecteurs. Les concentrations des ions  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$  dans des solutions aqueuses sont exprimées en fonction du pH [16] :



Le cuivre est alors mis à nu et devient sensible à la corrosion.

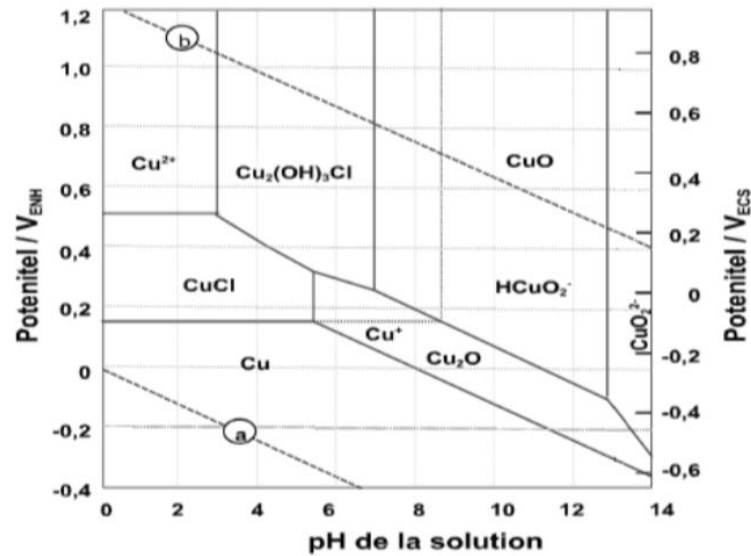
Les différentes études déjà réalisées sur la corrosion du cuivre en milieu neutre montrent que celle-ci conduit essentiellement à la formation d'ions cuivriques  $Cu^{2+}$  en solution, et de deux oxydes  $Cu_2O$  et  $CuO$ . Les couches passivantes en milieux neutre et alcalin sont constituées soit d'une couche simple d'oxyde de cuivre(I), soit d'une couche duplexe d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique plus ou moins hydraté [16-17], ce deuxième oxyde ne se forme que sur une couche de  $Cu_2O$  d'épaisseur suffisante. En vue d'une utilisation du cuivre en milieu marin, nous nous sommes intéressés au système ternaire  $Cu/H_2O/Cl^-$ .

## 2.2.2. Un système $Cu/H_2O/Cl^-$

La présence de certaines espèces dans le milieu peut modifier le comportement du cuivre à la corrosion. Les ions chlorures favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion du cuivre même à des pH basiques.

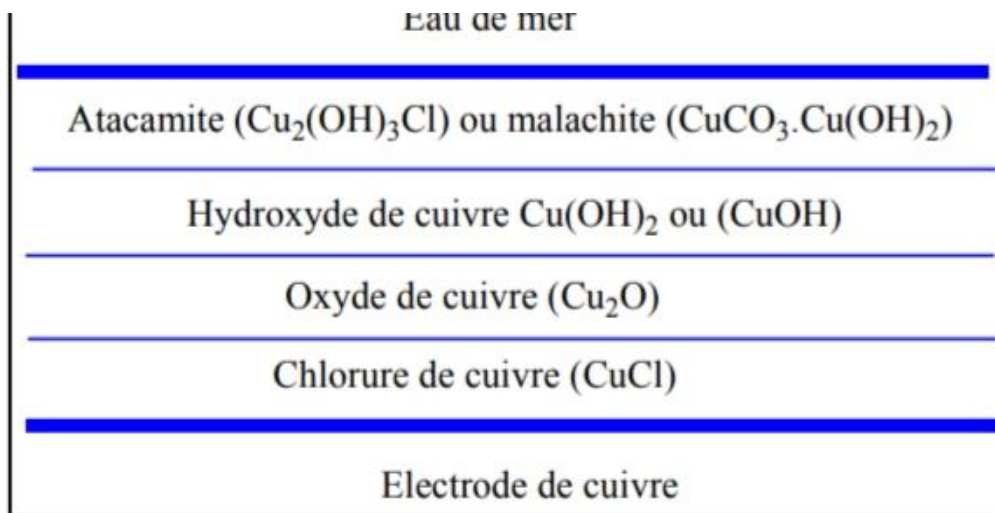
En milieu chlorure, le diagramme E-pH a été tracé par Bianchi [18] (figure I-2).

# CHAPITRE I : LA CORROSION



**Figure I.10 :** Diagramme E-pH du système Cu/H<sub>2</sub>O/Cl<sup>-</sup> à T = 25 °C et pour des concentrations de 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.

Les espèces thermodynamiquement stables à l'interface cuivre/solution chlorure sont le chlorure de cuivre CuCl, l'oxyde de cuivre(I) Cu<sub>2</sub>O, l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)<sub>2</sub>, l'oxyde de cuivre(II) CuO, l'atacamite Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl ou la malachite CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub> [19-20]. La figure I.10 présente les produits de corrosion déposés sur le cuivre en milieu marin.



**Figure I.11 :** Stratification générale des espèces déposées sur une électrode de cuivre en milieu marin [21-22].

En présence d'ions chlorure, on observe trois composés partiellement protecteurs : Cu<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub>, CuO<sub>(s)</sub> et l'atacamite Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>(s)</sub>. Ces trois espèces plus ou moins hydratées entrent dans la composition des produits de corrosion observés expérimentalement au

## CHAPITRE I : LA CORROSION

potentiel de circuit ouvert [18]. La présence d'ions chlorure stabilise l'espèce soluble  $\text{Cu}^+$ , le film formé à la surface du cuivre étant essentiellement constitué d'oxyde de cuivre(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Celui-ci se développe jusqu'à une certaine épaisseur dépendant de différents facteurs (quantité d'oxygène dissous, pH, température, temps d'immersion...). Par dosage électrochimique, Deslouis et coll. [23] ont trouvé des valeurs de  $8,5 \text{ mC.cm}^{-2}$  et  $158 \text{ mC.cm}^{-2}$  après 3 et 88 heures d'immersion dans NaCl 3% pour une vitesse de rotation de 300 tpm. Au dessus de ce film se développe ensuite un film d'oxyde de cuivre(II)  $\text{CuO}$  et la dissolution sous forme  $\text{Cu}^{2+}$  est alors accélérée. Il existe en fait des équilibres entre les trois états d'oxydation du cuivre, et l'observation de la croissance du film de cuivre (I) sous le film de cuivre (II), provenant de l'oxydation de  $\text{Cu(s)}$  ou de la réduction de  $\text{CuO}$ , rend l'étude des phénomènes assez complexe [24-25]. D'autre part, la formation de  $\text{CuCl}_2$  soluble déstabilise le développement des oxydes et provoque la corrosion par piqure de cuivre [26-27]. D'autres complexes hydroxylés peuvent également exister dans ce milieu :  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ . La formation de ces complexes solubles empêche la précipitation de films d'oxydes protecteurs et entraîne une corrosion accélérée de cuivre. Globalement, le film de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ne se trouve donc presque jamais dans les conditions où il peut assurer une protection, puisque dès qu'il commence à se transformer en  $\text{CuO}$ , son épaisseur diminue et l'oxydation directe du cuivre est de nouveau possible [28-40]. À titre d'exemple, la figure I-4 présente une conduite d'eau en cuivre recouverte de produits de corrosion.



**Figure I.12** : Produits de corrosion du cuivre.

L'approche thermodynamique bien qu'importante reste insuffisante pour une interprétation des processus de corrosion. En effet cette approche ne tient pas compte des étapes réactionnelles intermédiaires de la formation des espèces intermédiaires stables et/ou instables, des phénomènes d'adsorption/désorption, du rôle de la morphologie des produits de corrosion ou encore des modifications locales de pH.

## 3. Corrosion par les acides

Les acides ont été fréquemment utilisés dans des processus industriels tels que le brut raffinage du pétrole, décapage, nettoyage industriel, détartrage acide, pétrochimie processus, etc. L'acide le plus largement utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière est acide chlorhydrique [41]. L'acide chlorhydrique présente de nombreux avantages par rapport à d'autres acides car il est facilement soluble dans la phase aqueuse. L'acide chlorhydrique est largement utilisé pour acidifier les carbonates et éliminer les contaminants tels que les dépôts de tartre, de rouille et de carbonite. Cependant, la présence de l'acide chlorhydrique peut corroder les tuyaux, entraînant une diminution de l'huile fabrication [42].

L'ajout d'inhibiteurs de corrosion est un moyen de protéger l'acier des attaques de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui réduisent ou empêchent la réaction d'un métal avec son environnement lorsqu'il est ajouté en faibles concentrations à un environnement corrosif [43]. Les produits chimiques synthétiques tels que les composés organiques et inorganiques sont largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Cependant, ces composés chimiques sont assez chers et nocif pour l'ensemble de l'écosystème. Conscience des effets toxiques de ces chimiques sur les écosystèmes a conduit les chercheurs et les scientifiques du monde entier à trouver des inhibiteurs plus efficaces et fiables, non toxiques et rentable en même temps. Ces dernières années, les produits naturels ont émergé comme une corrosion rentable et respectueuse de l'environnement inhibiteurs et ont fait l'objet d'une attention considérable [44–46]. Plusieurs études ont été menées en utilisant des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion de produits naturels. Les extraits de plantes utilisés comme inhibiteurs de corrosion sont généralement obtenu à partir de diverses parties de plantes telles que les feuilles [47], les tiges [48], l'écorce de racine [49], fruit [50], coque de fruit [51], graines [52] et fleurs [53]. Nyiri batu ou bois de sarampa (*Xylocarpus moluccensis*) est l'un des espèces de mangroves les plus communes en Indonésie [54]. Recherche précédente ont signalé que *X. moluccensis* est une source potentielle d'antiappétant pour les insectes, insectifuge, antifongique, antibactérien, anticancéreux et antiviral développement [55–57]. Les racines de *X. moluccensis* contiennent du tanin, qui peut fonctionner comme un inhibiteur de corrosion. Les tanins sont des composés naturels de polyphénols et de flavonoïdes, non toxiques et biodégradables [58].

## CHAPITRE I : LA CORROSION

---

Des recherches antérieures ont rapporté l'utilisation d'un mélange de *Caesalpinia Sappan* L'extrait de bois et imidazoline comme inhibiteur de corrosion sur acier API 5L dans un environnement 1 M HCl. Arlan [59] a rapporté que l'ajout de *Caesalpinia* L'extrait de bois de *Sappan* L et l'imidazoline à 25 % ont donné une efficacité d'inhibition de plus de 90 % à 90–140 °F. Les agents bioactifs de *Caesalpinia sappan* sont la braziléine et la chalcone, et leur mécanisme de l'inhibition se fait par physisorption suivant l'isotherme de Langmuir.

Budiarso et al. [60] ont déclaré que le bois de sarampa (*Xylocarpus molucensis*) pouvait être utilisé comme inhibiteur de l' $\alpha$ -glucosidase. *Xylocarpus molucensis* a été extrait en utilisant de l'hexane, de l'acétate d'éthyle et du méthanol comme solvants. L'extrait avec le solvant méthanol a eu la réduction ferrique la plus élevée pouvoir antioxydant (FRAP) entre autres solvants et le pourcentage d'inhibition le plus élevé jusqu'à plus de 50% avec 100 ppm. Cependant, la littérature sur la capacité d'inhibition de la corrosion de l'extrait de bois de sarampa était limitée. Dans cette recherche, l'extrait obtenu à partir du bois de sarampa (*Xylocarpus Moluccensis*) a été utilisé comme inhibiteur de corrosion écologique pour la première fois. Par conséquent, cette étude visait à étudier l'extrait de *X. Moluccensis* comme inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement dans 1 M HCl. Tafel expériences de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été utilisés comme approches électrochimiques. Ensuite, l'analyse de surface a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Adsorption l'isotherme a été tracée à l'aide de l'équation de Langmuir.

## Références

---

- [1] : Saadoune Souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 2010, page 3-4-5.
- [2] :file:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrateur/Mes%20documents/Downloads/cours-CM-2017-ver-fin-etud.pdf
- [3] S. BENSAADA, « Cours de corrosion », édition n05267, Masson, 2011, université d'Alger, p (5-9).
- [4] S. BENSAADA, « Cours de corrosion », édition n05267, Masson, 2011, université d'Alger, p (5-9).
- [5] :B. Normand, N. Pebere, C. Richard, M. Wery « matériaux, prévention et lutte contre la corrosion »,ed presses polytechniques et universitaires Romandes (PPUR), P 694 (2004).
- [6] CROLET Jean-Louis, BÉRANGER Gérard, « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Technique d'ingénieur, p (7, 15, 19, 20).
- [7] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 4ème partie « Les différentes formes de corrosion aqueuse ».
- [8] Yves Bréchet et Jacques Charles, « La corrosion des métaux », édition n0 201312.0019, Masson, (2014), PARIS, p (206,258).
- [9] M. KHALED, « L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés », Mémoire de magister, université d'Ouargla, (2009).
- [10] Amel Oulabbas, « nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement », Mémoire de magister, université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, chimie physique et analytique, (2013).
- [11] C. SCULLY John, « Corrosion protection principes fondamentaux », édition n0 75280, Masson, 1995, PARIS, p (177)
- [12] M.SOUABAA, coure de corrosion, (2016).Université 20 Août 1955.
- [13] H.BENSABRA, « Coure de corrosion et protection des métaux », (2016), Université de Jijel
- [14] Z. Khiati, A. A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.-C. Bernard, S. Joiret, E. M. M. Sutter, V. Vivier, Corrosion Science, 93 (2011) 3092.
- [15] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, éditions Gauthiers-Villars, 1963.
- [16] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, p. 386, Pergamon Press, Oxford (1966).
- [17] H. H. Strehlow, B. Titze, Electrochimica Acta, 25 (1980) 839.

## Références

---

- [18] U. Collisi, H. H. Strehblow, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 210 (1986) 213.
- [19] G. Bianchi, P. Longhi, *Corrosion Science*, 13 (1973) 853.
- [20] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Corrosion localisée*, les Editions de physique, 1994.
- [21] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, *Corrosion Science*, 46 (2004) 109.
- [22] G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, *Journal of the Institute of Metals*, 23 (1920) 65.
- [23] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 374.
- [24] J. Kruger, *Journal of Electrochemical Society*, 106 (1959) 847.
- [25] B. Miller, M. I. Bellavance, *Journal of Electrochemical Society*, 119 (1972) 1510.
- [26] A. Moreau, J. P. Frayet, F. Del, Rey, R. Pointeau, *Ibid*, 27 (1982) 1281.
- [27] G. Killinççeker, H. Galip, *Materials Chemistry Physics*, 110 (2008) 380.
- [28] J. Kruger, *Journal of Electrochemical Society*, 108 (1961) 503.
- [29] D. J. G. Ives, A. E. Rawson, *Journal of Electrochemical Society*, 109 (1962) 447.
- [30] D. J. G. Ives, A. E. Rawson, *Journal of Electrochemical Society*, 109 (1962) 462.
- [31] L. H. Jenkins, J. O. Stiegler, *Journal of Electrochemical Society*, 109 (1962) 467.
- [32] J. Kruger, J. P. Calvert, *Journal of Electrochemical Society*, 111 (1964) 1083.
- [33] W. D. Djourndahl, K. Nobe, *Corrosion*, 40 (1984) 82.
- [34] L. D. Hulett, F. W. Young, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 410.
- [35] C. E. Guthrow, G. T. Miller, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 415.
- [36] R. W. Topham, G. T. Miller, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 421.
- [37] A. Damjanovic, T. H. V. Setty, J. O'M. Bockris, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 429.
- [38] G. Poling, *Journal of Electrochemical Society*, 116 (1969) 958.
- [39] G. Faita, G. Fiori, D. Salvatore, *Corrosion Science*, 15 (1975) 383.
- [40] A. Le Gal La Salle-Molin "Corrosion, passivation et protection du cuivre en solutions aqueuses" Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1991.
- [41] A.R. Sayed, M.M. Saleh, M.A. Al-Omair, H.M. Abd Al-Lateef, Efficient route synthesis of new polythiazoles and their inhibition characteristics of mild-steel corrosion in acidic

## Références

---

chloride medium, *J. Mol. Struct.* 1184 (2019) 452–461, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.061>.

[42] M. Finčgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review, *Corrosion Sci.* 86 (2014) 17–41, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>.

[43] M. Soudani, et al., Reduction of hydrogen embrittlement of API 5L X65 steel pipe using a green inhibitor, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (24) (2018) 11150–11159, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.236>.

[44] N. Chaubey, Savita, A. Qurashi, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: a critical review, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114385, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114385>.

[45] R. Kusumastuti, R.I. Pramana, J.W. Soedarsono, The use of morinda citrifolia as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 3.5% NaCl solution, *AIP Conf. Proc.* 1823 (2017), <https://doi.org/10.1063/1.4978085>. March 2017.

[46] J.W. Soedarsono, M.N. Shihab, M.F. Azmi, A. Maksun, Study of curcuma xanthorrhiza extract as green inhibitor for API 5L X42 steel in 1M HCl solution, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 105 (1) (2018) 6, <https://doi.org/10.1088/1755-1315/105/1/012060>, 0.

[47] M.A. Deyab, Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 536–541, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.021>.

[48] N.H.J. Al Hasan, H.J. Alaradi, Z.A.K. Al Mansor, A.H.J. Al Shadood, The dual effect of stem extract of Brahmi (*Bacopamonnieri*) and Henna as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 0.5 M NaOH solution, *Case Stud. Constr. Mater.* 11 (2019) e00300, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00300>.

[49] A. Singh, et al., Plant derived cationic dye as an effective corrosion inhibitor for 7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (6) (2014) 4276–4285, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.033>.

[50] A. Sedik, et al., Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: electrochemical and surface morphological studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 107 (2020) 189–200, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.12.006>.

[51] E. de B. Policarpi, A. Spinelli, Application of *Hymenaea stigonocarpa* fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 116 (2020) 215–222, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.024>.

[52] A.H. Al-moubaraki, A. Al-judaibi, M. Asiri, Corrosion of C-steel in the red sea : effect of immersion time and inhibitor concentration, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 4252–4278.

## Références

---

- [53] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: electrochemical and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 895–911.
- [54] W. Giesen, S. Wulffraat, M. Zieren, L. Scholten, *MANGROVE GUIDEBOOK FOR SOUTHEAST ASIA*, 2007.
- [55] M. Zhang, Z. Shi, J. Liu, L. Shen, J. Wu, New 30-ketophragmalins with anti-breast cancer activity against MDA-MB-453 cells from the Godavari mangrove, *Xylocarpus moluccensis* (Lam.) M. Roem, *Phytochem. Lett.* 26 (May) (2018) 143–148, <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2018.05.033>.
- [56] S. Gunawan, H.W. Wasista, K. Kuswandi, A. Widjaja, Y.H. Ju, The utilization of *Xylocarpus moluccensis* seed oil as biodiesel feedstock in Indonesia, *Ind. Crop. Prod.* 52 (2014) 286–291, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.039>.
- [57] S.J. Uddin, J.A. Shilpi, S.M.S. Alam, M. Alamgir, M.T. Rahman, S.D. Sarker, Antidiarrhoeal activity of the methanol extract of the barks of *Xylocarpus moluccensis* in castor oil- and magnesium sulphate-induced diarrhoea models in mice, *J. Ethnopharmacol.* 101 (1–3) (2005) 139–143, <https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.04.006>.
- [58] R.S. Peres, E. Cassel, D.S. Azambuja, Black wattle tannin as steel corrosion inhibitor, *ISRN Corros* 2012 (2012) 1–9, <https://doi.org/10.5402/2012/937920>.
- [59] A.S. Arlan, N. Subekti, J.W. Soedarsono, A. Rustandi, Corrosion inhibition by a caesalpinia sappan I modified imidazoline for carbon steel api 5l grade x60 in hcl 1m environment, *Mater. Sci. Forum* 929 (2018) 158–170. MSF, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.929.158>.
- [60] F.S. Budiarmo, B. Elya, M. Hanafi, R.C. Forestrania, The potential of stem bark of kayu sarampa (*Xylocarpus moluccensis* (Lam.) M. Roen)) as  $\alpha$ -glucosidase inhibitor, *Pharmacogn. J.* 12 (6) (2020) 1368–1376, <https://doi.org/10.5530/PJ.2020.12.189>

# **CHPITRE II :**

## **Les inhibiteurs de corrosion**

## **1. Les inhibiteurs de corrosion**

### **1.1. Historique**

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il ya quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [1],

Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits derefroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétroles, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [2].

### **1.2. Définition**

La norme ISO 8044[3] donne pour un inhibiteur, la définition suivante: « 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 ».

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par National Association of corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est ajoutée à un environnement, empêche ou réduit la corrosion [4].

### **1.3. Propriétés**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la

stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [5].

#### **1.4. Utilisation industrielles courantes**

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

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

#### **1.5. Les classes d'inhibiteur**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques anodiques ou mixtes);
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

**1.5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur****a) Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour les raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [6]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Parmi les composés organiques parfois utilisés, on peut citer :

- Les amines et polyamines;
- Les amines aromatiques : benzotriazole, tolytriazole;
- Les imidazolines;
- Les mercaptans;
- Les composés thio-azotes : thiourée, mercaptabenzothiazole;

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal [6].

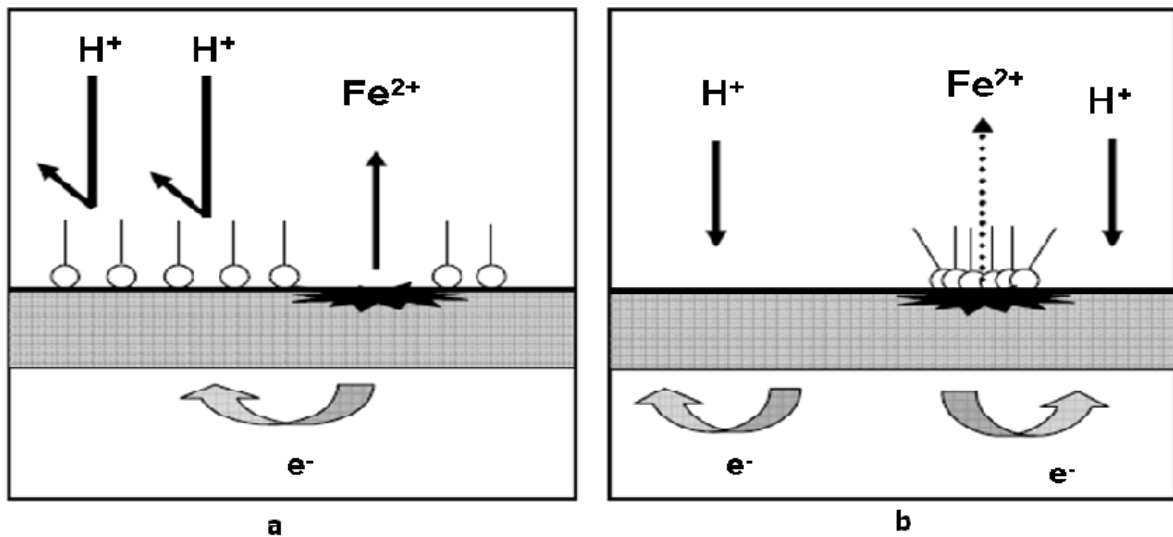
**b) Les inhibiteurs inorganiques**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés 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 leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_{4n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement  $Ca_{2+}$  et  $Zn_{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ . 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 [5].

**1.5.2. Mécanismes d'action électrochimique**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). 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 siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide) (Figure II.1).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.



**Figure II.1.** Mécanisme d'action électrochimique **a)** blocage des sites cathodiques **b)** blocage des sites anodiques.

### 1.5.3. Mécanismes d'action interfaciale

#### a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique;
- Les liaisons hydrogène des groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la

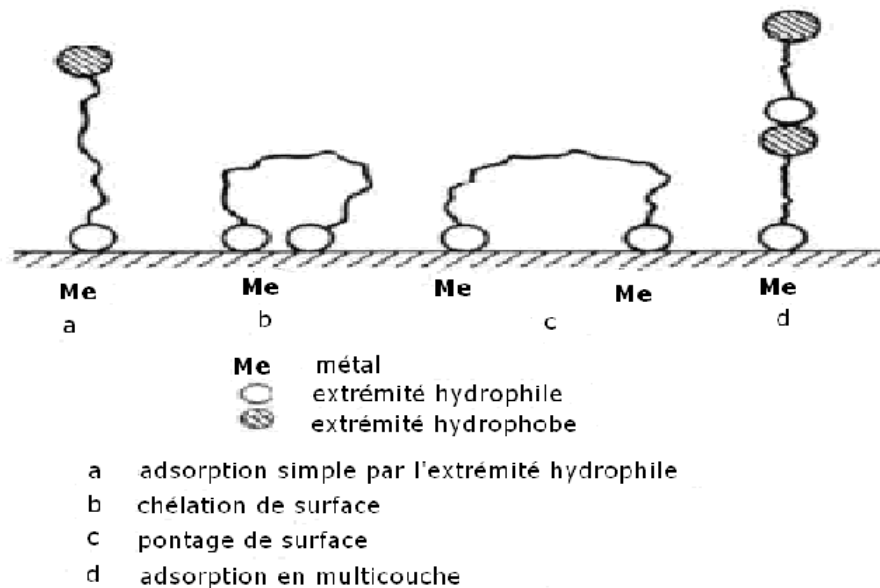
différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part ( $q_{Me}$ ). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal ( $E_{corr}$ ) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré ( $E_{zc}$ ).

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stable car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité).

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3$  (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, ainsi les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel (Figure II.2).

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.



**Figure II.2.** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [8].

**b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs [9]. Les inhibiteurs d'interphases ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/ électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

**1.5.4. Pouvoir protecteur des films formés**

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (1):

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}}$$

Ou  $i_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.

**1.5.5. Isothermes d'adsorption**

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, mais les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

## Références

---

- [1] H.E.Waldrip, Corrosion 4 (1948) 61.
- [2] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28-41.
- [3] ISO 8044, « Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse, (2000).
- [4] NACE Glossary of Corrosion-Related Terms, NACE Corrosion Engineer's Reference Book, NACE International Third Edition, 2002.
- [5] A.Fiala, thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat D'état en Chimie, Faculté des sciences, Département de Chimie Université Mentouri Constantine, 2007.
- [6] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [7] B.Normand, N.Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion, Romand (2004)696.
- [8] Christian Fiaude, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques M160.
- [9] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta, 43 (1998) 75.

# CHAPITRE III : Techniques et conditions expérimentales

### **Introduction**

Ce chapitre intitulé « Techniques et conditions expérimentales » est divisé en trois parties :

La première partie expose les diverses techniques d'étude des inhibiteurs de corrosion se trouvant dans la bibliographie que nous envisageons utiliser dans la réalisation de ce travail.

- ☞ En premier lieu, nous allons présenter les techniques électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps et courbes de polarisation), de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des phénomènes de corrosion.
- ☞ En second lieu, on va définir les méthodes qui permettent la détermination de la vitesse de corrosion et l'évaluation des endommagements.
- ☞ En dernier lieu, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a fait l'objet d'une partie importante de ce chapitre du fait de son utilisation pour la caractérisation de l'interface matériau/milieu.

La deuxième partie donne une description générale des matériaux constituant les électrodes de travail, les milieux d'études (solutions corrosives) et les différents montages et appareillages utilisés pour chaque type de test (électrochimique, gravimétrique et observation de la surface).

Enfin, la troisième partie a été réservée pour définir les conditions expérimentales fixées pour chaque test utilisé dans notre travail.

### **1. 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 ; quantitatives ou qualitatives, électrochimiques ou non. On peut citer les méthodes suivantes

#### **1.1. Observations visuelles des surfaces**

L'observation des surfaces des échantillons, est une méthode qualitative qui se fait à l'œil nu ou par microscopie. Elle permet de mettre en évidence, soit un

## **CHAPITRE III      Techniques et conditions expérimentales**

---

ternissement, soit des formes de corrosion telles que : les crevasses ou les piqûres, c'est-à-dire la morphologie de corrosion.

### **1.2 Méthodes électrochimiques**

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

#### **1.2.1 Méthodes stationnaires**

##### **1.2.1.1 Evolution du potentiel libre en fonction du temps**

C'est le potentiel de l'électrode de travail (à étudier) également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou dit aussi de dissolution ou de corrosion. Il doit être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse cette dernière. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps reflète la tendance à la corrosion et donne le degré de noblesse du métal. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [2].

Les différentes allures des courbes  $E/\text{réf} = f(t)$  :

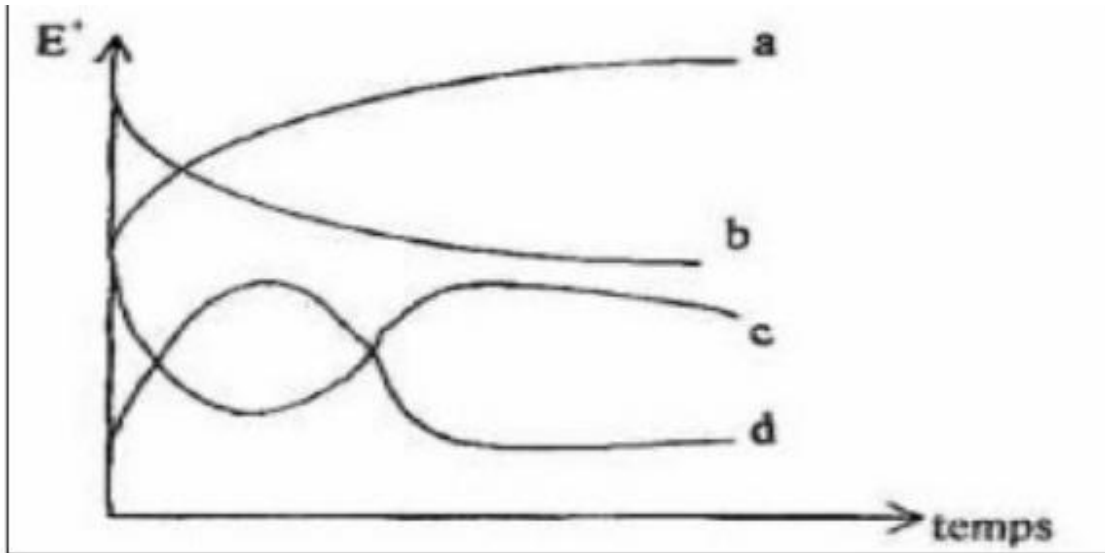


Figure III .1 : Les différents allures des courbes  $E/réf=f(t)$  [3].

- ❖ **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.

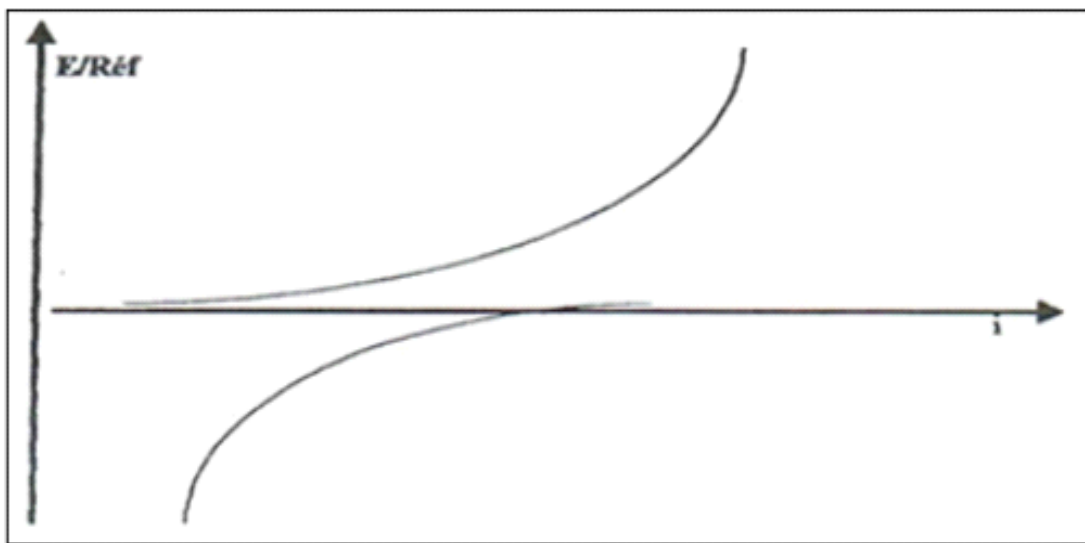
-La première partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation

-La deuxième partie : le métal est nu, il subit une oxydation.

### 1.2.1.2 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 [4].

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



**Figure III.2 :** 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.

### • Droites de Tafel

Les droites de Tafel Consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère  $\log i = f(E)$  [5]. 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( $\alpha$ ) et en réduction ( $\beta$ ). Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.1})$$

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

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , 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 [6].

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

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{III. 2})$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{III. 3})$$

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

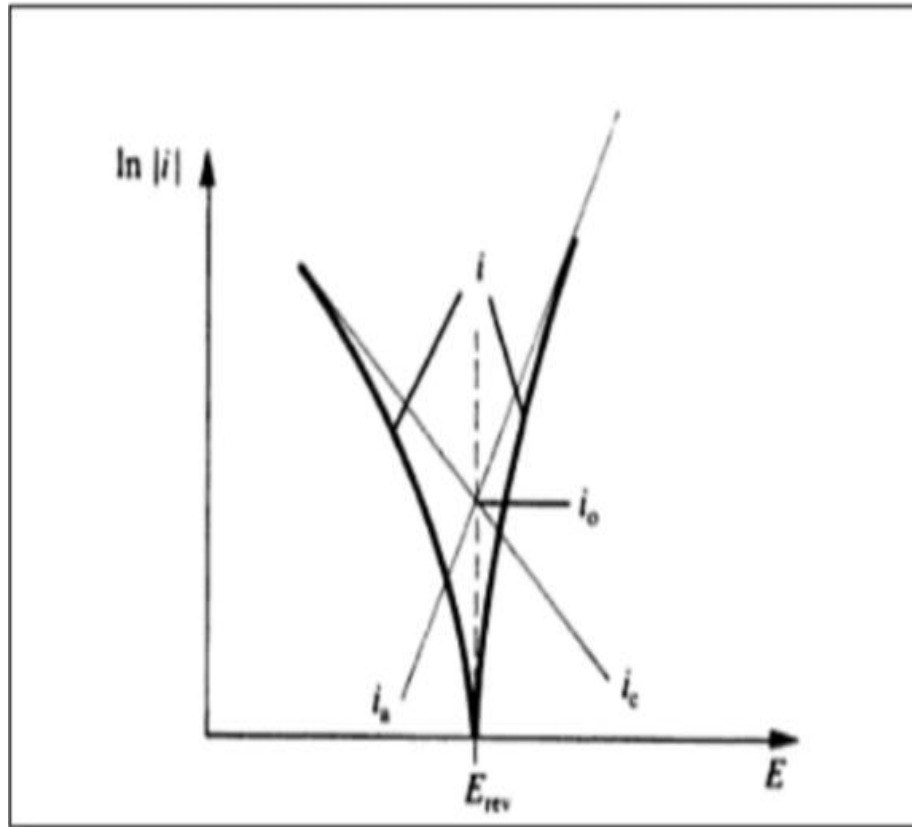
$$b_a = 2.303\beta_a \quad (\text{III. 4})$$

De façon analogue, pour le domaine de **Tafel** cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III. 5})$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (\text{III.6})$$

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.3 :** 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 ( $i_{corr}$ )

- **Résistance de polarisation**

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe  $E=f(I)$  au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à  $\pm 200$  mV (figure III .4).

La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E/\Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en  $\Omega/ \text{cm}^2$ [6].

$$\Delta E/ \Delta I = R_p = ( B_a B_c / 2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c) ) \quad (III. 7)$$

En posant

$$B = \beta_c \times \beta_a / 2.3 (\beta_a \times \beta_c) \quad (III.8)$$

On arrive à l'expression :

$$I_{corr} = B / R_p \quad (III. 9)$$

## CHAPITRE III Techniques et conditions expérimentales

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion.

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

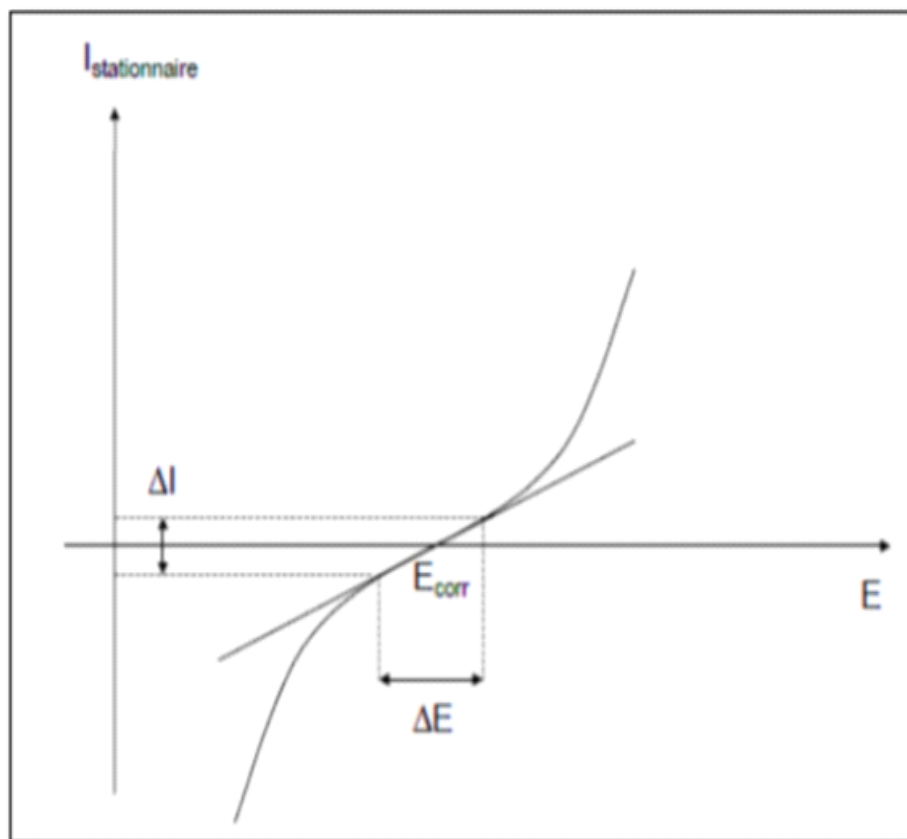
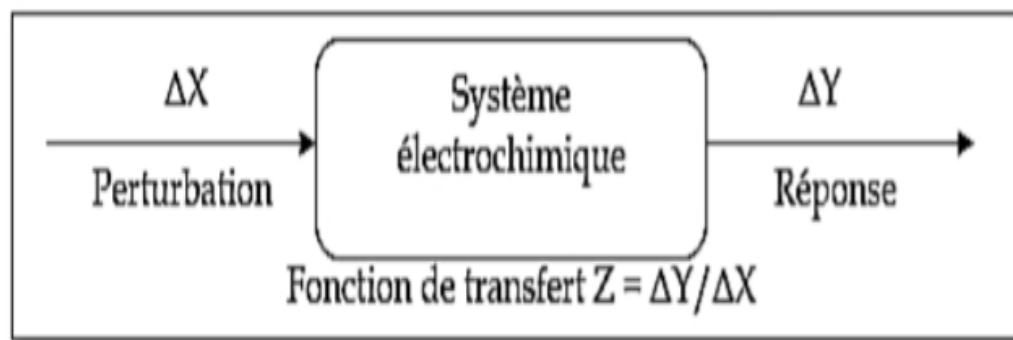


Figure III .4 : Détermination de la résistance de polarisation.

### 1.2.2 Méthodes transitoires

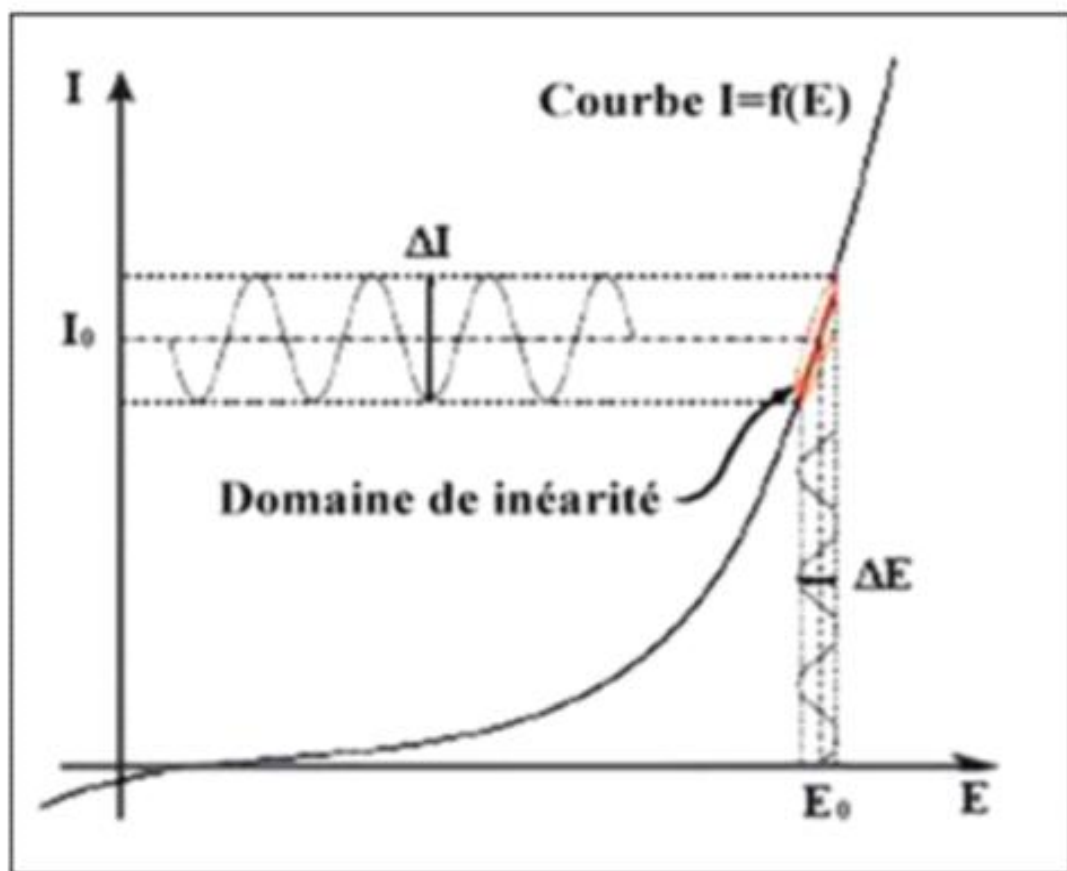
#### 1.2.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma électrique qui décrit le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel [7].



**Figure III.5 :** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [7].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal.



**Figure III.6:** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

## CHAPITRE III Techniques et conditions expérimentales

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

$$(\omega) = \Delta(\omega) / \Delta I(\omega) \quad (III. 10)$$

Où :

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

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

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

$$(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (III. 11)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (III. 12)$$

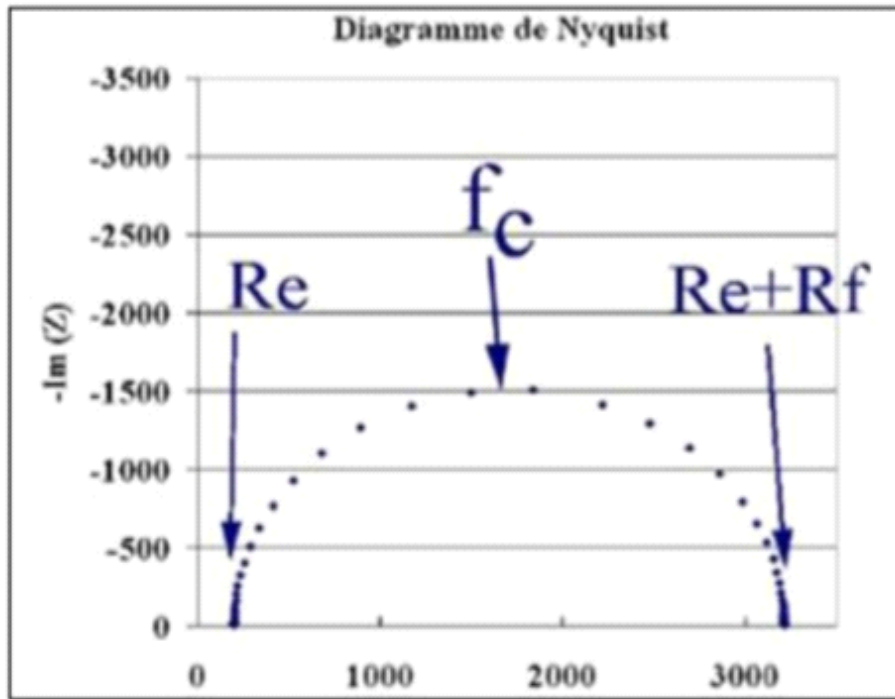
$$\tan \varphi = Z_{im} / Z_r \quad (III.13)$$

### • Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance  $Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$  dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module  $Z$  et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

### • 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 [8].



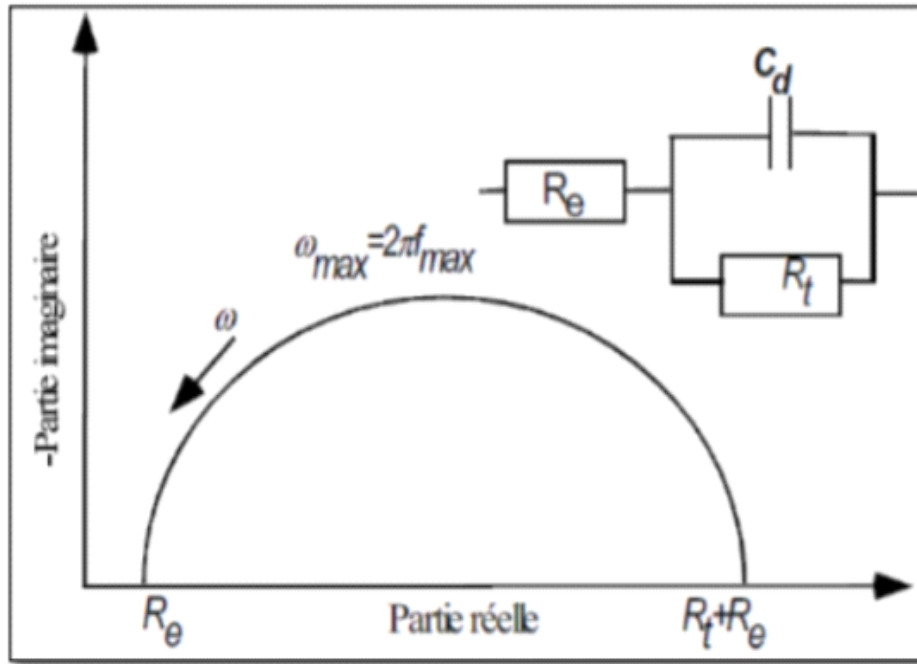
**Figure III.7** : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

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 [9].

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 [10].

- **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.8 :** Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

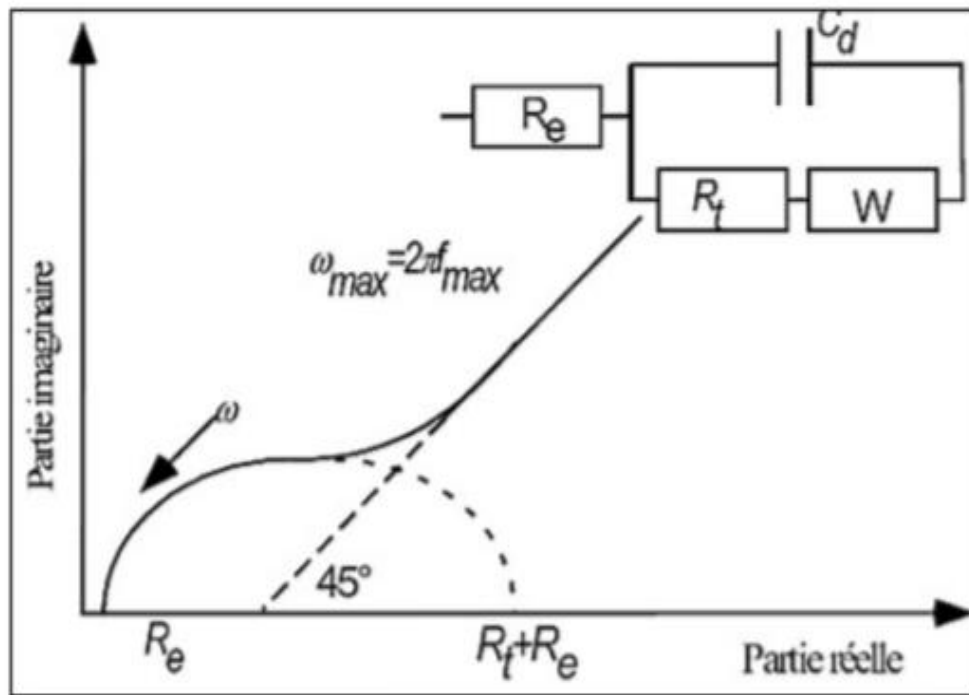
Les deux composantes apparaissent dans la figure :

- 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).

### • 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  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.11), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

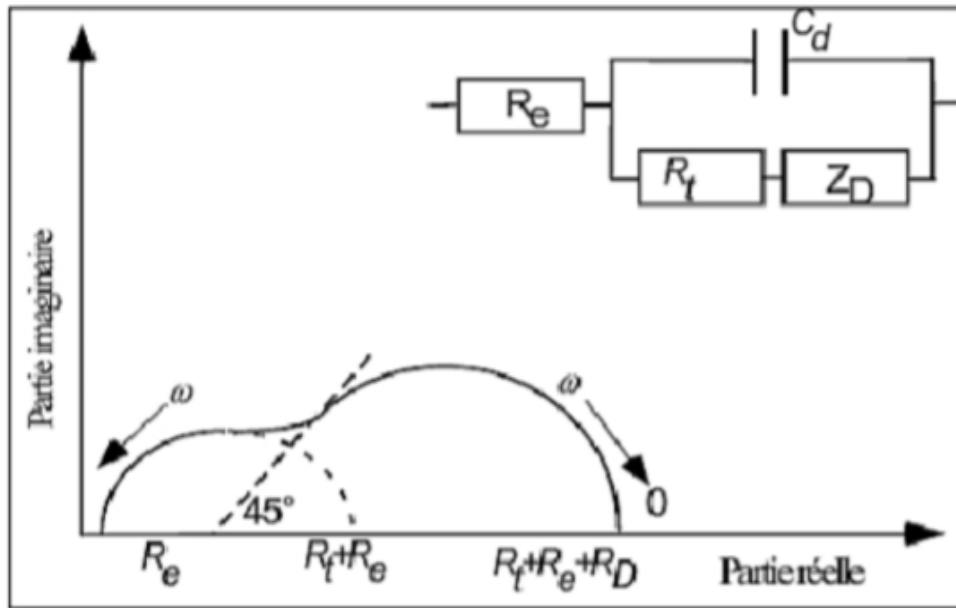
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de Warburg  $W$  montée en série avec la résistance de transfert de charge  $R_t$ .



**Figure III.9 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

- **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.



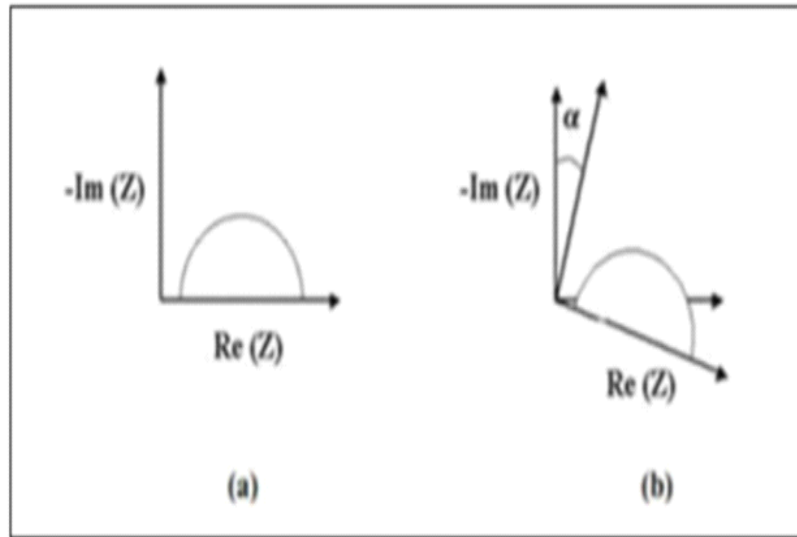
**Figure III.10 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie

### 1.2.2.2 Impédance électrochimie d'inhibiteurs

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.

- **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 11) [10].



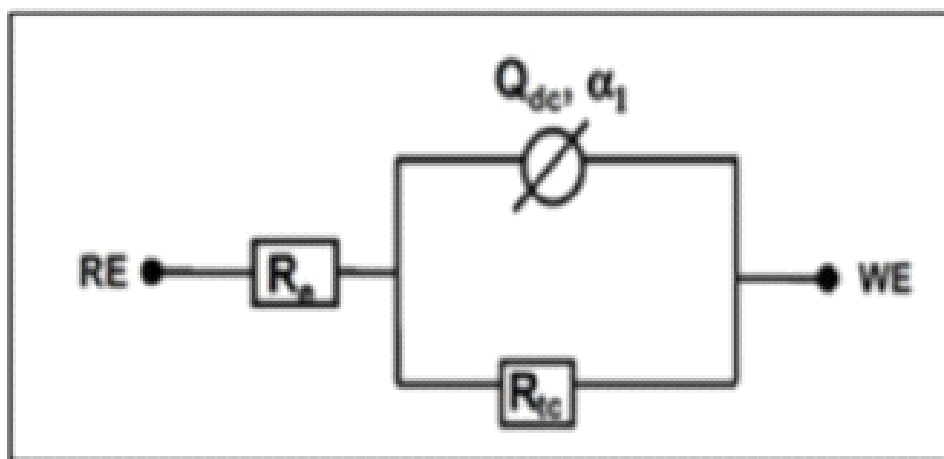
**Figure III.11:** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [11].

Dans la majorité des travaux, ce déphasage  $\alpha$  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  $\alpha$ .

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

Le Circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure III.12.



**Figure III.12 :** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante ( $Q_{dc}$ ), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), et de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha_1 - 1}. \quad (\text{III.14})$$

Avec

$\omega = 2\pi f$  ( $f$  représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de  $R_{ct}$  conjointement à une diminution de  $C_{dc}$ .

### **2. Protocole expérimentale**

#### **2.1. Préparation des surfaces**

Puisque la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée par un polissage mécanique.

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries (400-2500), afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été rincés avec l'eau distillée, nettoyés avec l'acétone et en fin sèches à l'air.

#### **2.2. Préparation des solutions**

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37% dans laquelle l'inhibiteur est dissous. La gamme de concentration utilisée pour l'inhibiteur varie de 100, 200, 300, 400 et 500 ppm et en utilisant la relation de la dilution suivante :

$$C1V1 = C2V2$$

#### **2.3. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques**

L'échantillon de cuivre (électrode de travail) est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur.

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

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



**Figure III.13 :** Electrode de travail.

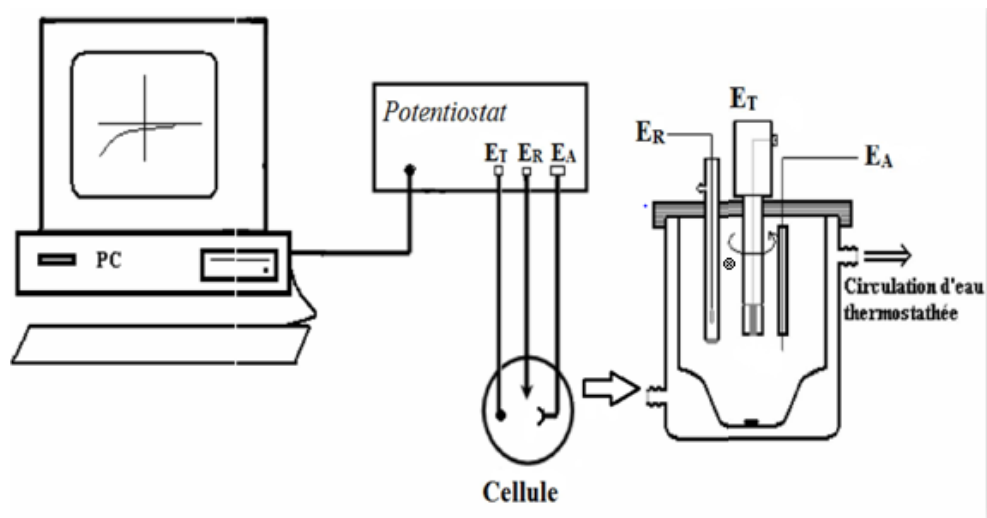
### 2.4. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques

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

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



**Figure III.14 :** Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.



**Figure III. 15 :** Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale et les courbes de polarisations, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail.

## Références

---

- [1] A. D. Mercer, Testing Techniques en corrosion Inhibitors, 6 eme symposium Européen sur les Inhibiteurs de corrosion, p. 729, Ferraré (1985).
- [2] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. Electrochem. Soc. Vol 134.1989.
- [3] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [4] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [5] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009
- [6]. Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, 1993
- [7] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2007. [8] E. K Boukas, Systèmes asservis. Editions de l'école polytechnique, Montréal, P251, (1995)
- [9] C. Gabrielli H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion – Techniques stationnaire, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris 2010.
- [10] J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, 2005
- [11] C.A. Schiller, w. Strunz, Electrchim.Acta, 46 .2001.

# **CHAPITRE IV :**

## **Résultats et discussions**

## 1. Les mesures électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique à trois électrodes pilotées par un potentiostat-galvanostat (SP 300) le tout est connecté à un ordinateur :

- L'électrode de référence : Ag/AgCl /KCl saturée
- L'électrode auxiliaire : en platine.
- L'électrode de travail : cuivre.

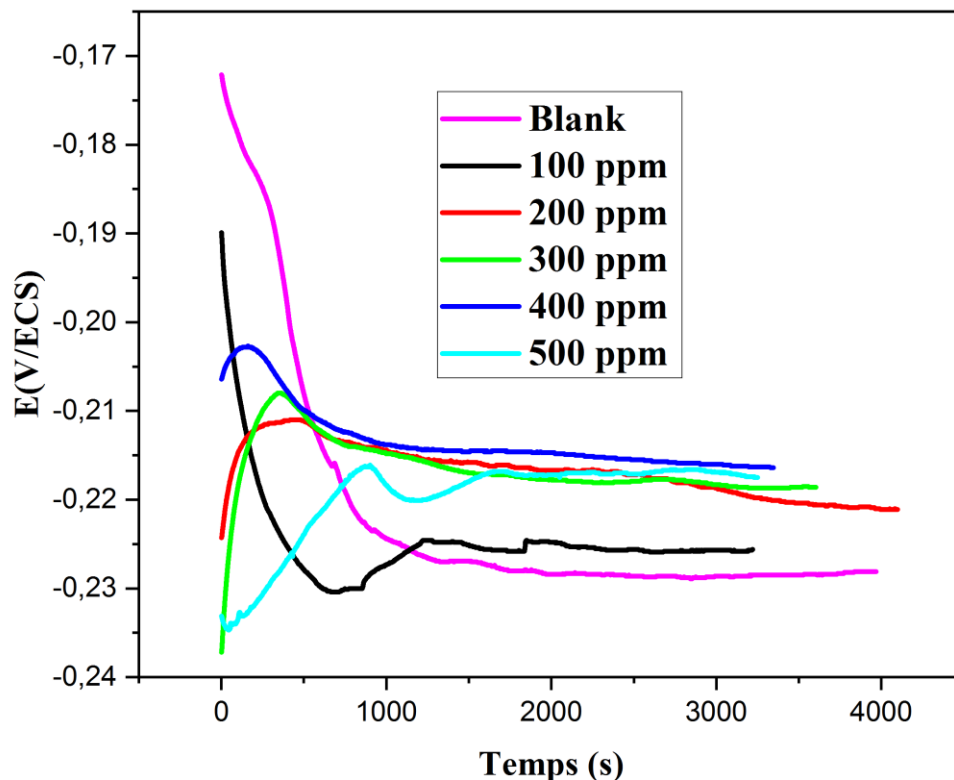
Pour une meilleure reproductibilité des résultats obtenus, les électrodes de travail et de référence sont toujours immergées à la même hauteur tout en respectant la même distance entre elles. Le potentiel de l'électrode de travail (cuivre) est mesuré par rapport l'électrode de référence.

### 1.1. Méthodes électrochimiques stationnaires

#### 1.1.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (OCP)

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'information directe sur la cinétique de la corrosion. Ils fournissent des informations thermodynamiques qualitatives [6,7].

La figure VI.1 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert du cuivre ( $E_{\text{corr}}$ ) durant 45 minutes environ d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur, les courbes obtenues ont été comparé à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.



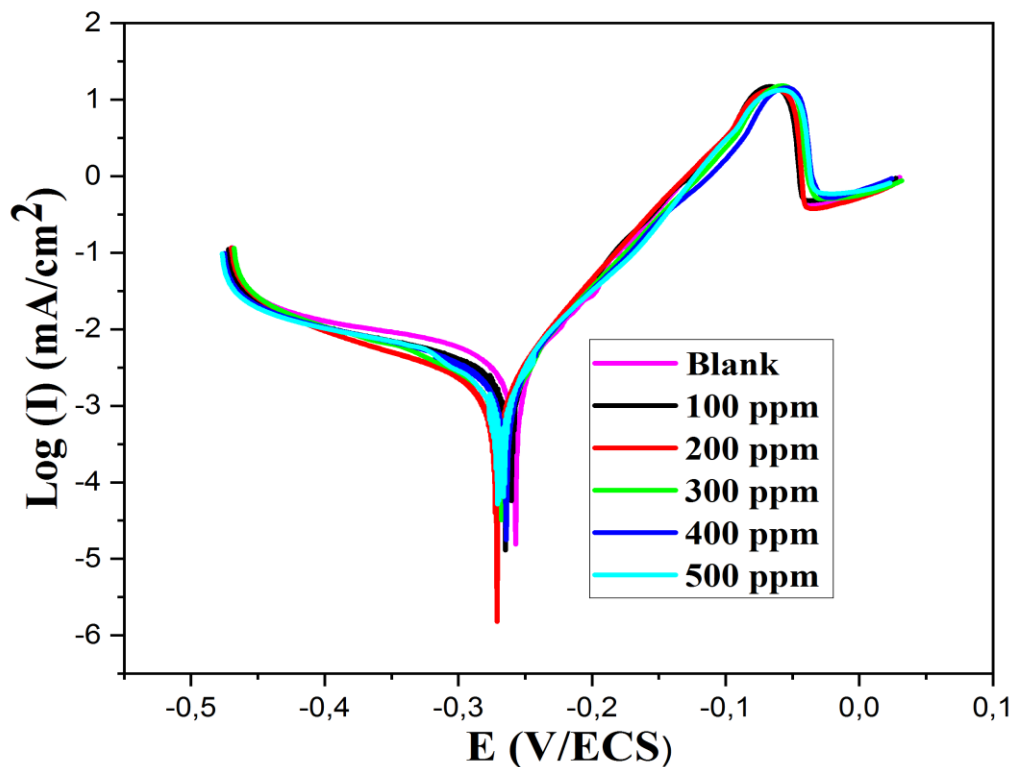
**Figure VI.1.** L'évolution du potentiel de corrosion de cuivre en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M.

La présence de l'inhibiteur a une influence sur les valeurs du potentiel avec toutes les différentes concentrations en déplaçant le potentiel vers des valeurs plus électropositives, ce décalage de potentiel indique la couverture de la surface du métal avec des certains composés de l'inhibiteur, des résultats similaires ont été trouvé par d'autres chercheurs [8].

### 1.1.2. Le tracé des courbes de polarisation I-E

Les courbes de polarisation ont été également obtenues pour différentes concentrations à la température ambiante. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -200 à +200 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 45 minutes.

La figure VI.2 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique du cuivre dans une solution de HCl 1 M, à 25°C en absence et en présence d'inhibiteur à différentes concentrations, les mesures ont été réalisées après la stabilité thermodynamique du potentiel d'abandon.



**Figure VI.2.** Courbes de polarisation de cuivre dans l'HCl 1 M, avec et sans addition d'inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques (tableau VI.1) déterminés à partir des courbes de polarisation précédemment obtenus, à savoir la densité du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et anodique ( $\beta_a$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ( $E\%$ ).

Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

**Tableau VI.1.** Les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

C (ppm)	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$E_{corr}$ (mV)	Ba (mv/des)	Bc (mv/des)	$R_p(\Omega)$	EI%
Cu (Blanc)	3,561	-256,32	52,8	242,4	4418	-
100ppm	2,19	-267,451	52,0	182,2	5677	38,5
200ppm	1,674	-270,906	50,9	160,7	7 279	52,99
300ppm	1,469	-267,275	50,5	146,3	10000	58,74
400ppm	2,367	-264,224	54,4	199,0	7194	33,52
500ppm	1,333	-268,567	50	148,8	10651	62,56

L'analyse du tableau VI.1 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

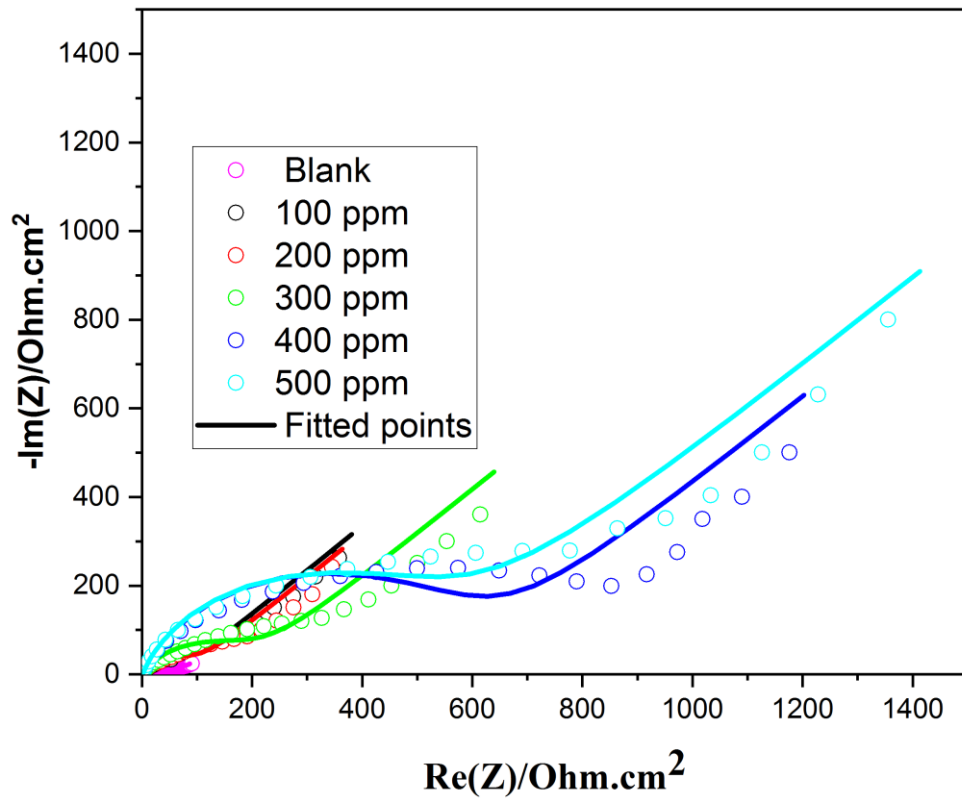
L'addition de l'inhibiteur provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques.

## 1.2. Les Méthodes électrochimiques non stationnaires (SIE)

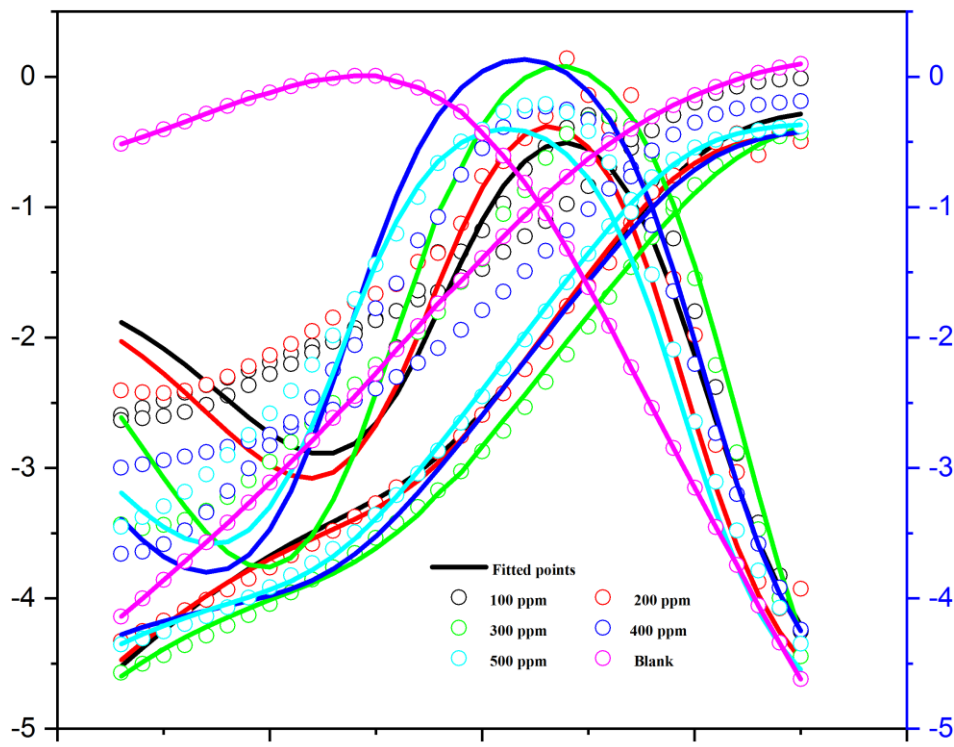
De nombreux travaux [18,19] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection. Des travaux antérieurs menés au laboratoire [20,21] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimique, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés, nous accédons à  $R_t$ , à  $C_{dl}$  et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, pour différentes concentrations. Les mesures ont été effectuée dans la gamme de fréquence 50KHz- 10mHz et une amplitude de 10mV.

La figure VI.3 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface cuivre /solution, obtenus au potentiel d'abandon dans HCl 1M à différentes concentration en inhibiteur.



**Figure VI.3.** Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour le cuivre dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur.



**Figure VI.4.** Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour le cuivre dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur.

Nous remarquons pour toutes les concentrations utilisées, la présence des deux boucles, une capacitive et l'autre une boucle diffusionnelle.. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de diffusion à travers une couche d'oxyde d'une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal / solution. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres est donné dans la figure VI.4. Un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et une autre résistance à la diffusion de Warbourg ( $ZW$ ), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faibles valeurs correspondantes à la résistance d'électrolyte ou solution ( $R_e$ ).

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par un logiciel ECLAB, le circuit électrique équivalent propose est présenté sur la figure VI.5 :

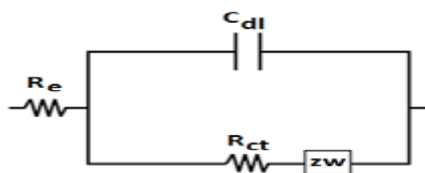


Figure VI.5 : Circuit équivalent pour l'interface métal-électrolyte.

**Tableau VI.2.** Les paramètres électrochimiques tirés de la modélisation des spectres d'impédance électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de cuivre dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

	Re( $\Omega$ )	CPE( $\mu$ F)	a1	Rtc( $\Omega$ )	ZW( $\Omega \cdot s^{-0.5}$ )	Efficacité (%)
blanc	1,22	2,561e-3	0,44	86,48	15,13	-
100 ppm	0,910	0,2282e-3	0,752	80,5	159,8	57,71
200 ppm	1,177	0,1949e-3	0,779 3	93,45	142	56,84
300 ppm	0,940	0,3347e-3	0,697	209,2	115,4	68,69
400 ppm	1,372	0,1123e-3	0,782	601,1	156,3	86,58
500 ppm	1,291	0,1393e-3	0,800	552	226,5	86,94

Nous constatons que ce type d'inhibiteur présente une meilleure efficacité inhibitrice à des concentration entre 400 et 500 ppm, qui reste également plus ou moins élevée.

## Références

---

- [1] M.G. Hosseini , M. Ehteshamzadeh , T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Electrochimica Acta* 52 ,P3680-3685 (2007) .
- [2] S. Rekkab et all, Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution , *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (4) (2012)
- [3] D. Benmessaoud Left et all, Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium) , *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013)
- [4] Fouad Bentiss,et all . Electrochemical Study of Substituted Triazoles Adsorption on Mild Steel. *Ind. Eng. Chem. Res.*39, 2000 .
- [5] L. Elkadi .et all, The inhibition action of 3,6-bis(2 methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. Vol 42, 2000.
- [6] O. Benali ,et all. Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- [7] Dris Ben Hmamou, Carob seed oil: an efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid. *International Journal of Industrial Chemistry* 2012 . DOI: 10.1186/2228-5547-3-25

## Conclusion Générale

---

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

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

L'étude de la technique électrochimique stationnaire, afin de déterminer le mode d'action électrochimique et le mécanisme réactionnel de l'inhibiteur. On a pu démontrer que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte. Les différents résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à l'obtention d'une efficacité moyenne de 86.94% à 500 ppm (25°C).
- Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de l'épaisseur de film formé lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.
- Les résultats obtenus à partir des deux méthodes sont en bonnes concordances, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance) et montrent que l'inhibiteur a un pouvoir inhibiteur.
- Le tracé des courbes de polarisations relatives à la dissolution du cuivre a montré que le mode d'action électrochimique est mixte.

Comme perspective, nous envisageons de faire les travaux suivants:

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

## Résumé

L'effet de l'inhibite sur la corrosion du cuivre dans la solution (HCl 1M) a été étudié par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur maximale de 86.94 à 500 ppm à 25°. Le tracé des courbes de polarisation dévoile que l'inhibiteur est de type mixte.

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

## Abstract

The effect of the inhibitor on the corrosion of copper in solution (HCl 1M) was studied polarisation curves and electrochemical impedance spectroscopy. The inhibitory efficiency increased with increasing concentration to a maximum value of 86.94% at 500 ppm at 25°. The polarisation curves show that the inhibitor is a mixed type.

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

ملخص

تمت دراسة تأثير المثبط على تآكل النحاس في محلول هيدروكلوريك تركيزه مول من خلال طرق منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية

زادت الكفاءة المثبطة مع زيادة التركيز الى قيمة قصوى 86,94% عند 500 جزء في المليون عند درجة حرارة الغرفة .

توضح منحنيات الاستقطاب ان المثبط من النوع المختلط.

الكلمات المفتاحية النحاس تثبيط التآكل مثبط مختلط