

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en
Génie des procédés de l'environnement

Présenté par

DJOUADI Sonia
MEBARKI Faiza

Thème

***ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION
DU CUIVRE EN MILIEU 0,5M HCl
PAR L'ACIDE DIPHOSPHONATE***

Soutenu le 27/06/2018

Devant le jury composé de

M ^{me} MAKHLOUFI Houa	Professeur à l'Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} AOUDIA Kahina	Maitre de conférences à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} ALIOUANE Nabila	Maitre de conférences à l'Université de Bejaia	Encadreur
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Maitre de conférences à l'Université de Bejaia	Co-encadreur

Promotion 2017/2018

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire d'Electrochimie, de corrosion et de valorisation Energétique(L.E.C.V.E)

*Département Génie des Procédés,
Faculté de Technologie, Université A-Mira"Bejaia".*

*Nous tenons à remercier tout premièrement **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.*

*Aussi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à nos promotrices **M^{me} N.ALIOUANE** et **M^{me} N. AIT AHMED** pour leurs conseils, leurs disponibilités et la confiance qu'elles nous ont accordés.*

*Nos remerciements pour les membres du jury **Pr. M^{me} H .MAKHLOUFI** et **Dr. Mme K. AOUDIA** qui ont accepté d'examiner notre travail.*

A tous les enseignants qui ont fait de leur mieux pour former les futurs cadres que nous sommes.

*Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire surtout à la doctorante **M^{lle} N. SAIT** ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.*

Merci à tous

DEDICACE

En guise de reconnaissance,

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents
pour leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices
pour moi, tout au long de mes études.*

*A mes chères Sœurs : Amel, Siham et Safia ainsi
qu'à mon unique et cher frère Menad pour leur
affection, compréhension et patience,*

*A mes meilleurs amis : Lila, Nazima et Faiza pour
leur soutien, leur conseils, leurs gentillesse et surtout
leurs disponibilités.*

*A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du
présent rapport.*

DJOUADI SONIA

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail de recherche :

A mes très chers parents

A Mon cher frère, Messaoud et sa femme Nacera et son fils Sabri

A Ma Sœur Habiba

A mes tentes

A tous mes amies en particulier, Naima, Nouara, Sonia

Ainsi qu'à tous ceux qui me connaissent

Faiza

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix du système Cu/H₂O, à 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁶ mol.L⁻¹.....4

Figure I.2: Diagramme E-pH du système Cu/H₂O/Cl⁻ à T = 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.....6

Figure I.3 : Produits de corrosion du cuivre.....7

Chapitre II

Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion11

Figure II.2 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).13

Chapitre III

Figure III.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.26

Figure III.2 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique27

Figure III.3: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel 28

Figure III.4: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.....29

Chapitre IV

Figure IV.1 : Diagramme DRX d'une plaque de cuivre.31

Figure IV. 2 : Structure de l'ADP.....32

Figure IV.3: Dispositif d'un système électrochimique.....33

Chapitre V

Figure V.1: Variation de perte de masse du cuivre dans une solution à différentes concentration de HCl en fonction du temps d'immersion.37

Figure V.2 : Courbes de chronopotentiométrie du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.....38

Figure V.3 : Courbes de polarisation du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.....39

Figure V.4 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel41

Figure V.5 : la variation de pertes masse en fonction du temps dans 0.5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur et à 25°C.....42

Liste des figures

Figure V.6: Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans 0.5M HCl à différentes concentration d'inhibiteur et à 25°C.....	43
Figure V.7: Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans 0,5M HCl à 25°C.....	44
FiguresV.8: Courbes de polarisation de cuivre dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 25°C.	45
Figure V.9 : Courbes I-E du cuivre dans 0.5M HCl et 10^{-6} M l'inhibiteur à 25°C.....	47
Figure V.10 : Diagrammes individuelle de Nyquist du cuivre dans 0,5 M HCl (a)avec 10^{-6} M ADP (b) à 25°C.....	48
Figure V.11: Isotherme d'adsorptions (a, b, c et d) de Langmuir, Temkin , El-Alwado et Freundlich respectivement, du cuivre dans HCl 0.5M en présence de l'ADP à différentes concentrations à 25 °C.	50
Figure V.12: Isotherme d'adsorption de temkin du cuivre dans HCl 0.5M en présence de l'ADà différentes concentrations25°C.....	
Figure V.13: Isotherme d'adsorption de El-ALwado du cuivre dans HCl en présence de l'ADP à différentes concentrations 25°C	51
Figure V.14: Isotherme d'adsorption de Freundlich du cuivre dans HCl0.5Mf en présence de l'ADP à diffrentes concentrations à 2°C.....	51
Figure V.15: Courbes de polarisation du cuivre en milieu 0.5M HCl (a) contenant 10^{-6} M de l'inhibiteur (b) à différentes températures.....	53
Figures V.16: Variation de $\ln(i_{corr})$ en fonction de $1/T$ pour la solution de HCl à 0.5 MSans (a) et avec inhibiteur ADP à 10^{-6} M (b).....	56

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.	7
Tableau V.1: Paramètres électrochimiques du cuivre dans une solution à différentes concentrations d'HCl.....	41
Tableau V.2: Paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 25 °C.	45
Tableau V.3 : Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 0.5 M HCl avec sens et avec différentes concentrations de l'inhibiteur.....	48
Tableau V.4 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques du cuivre en milieu HCl 0.5 M sans et avec addition de différents températures à 10^{-6} M de l'ADP.	54
Tableau V.5 : Valeurs des énergies d'activation et des facteurs de fréquences en présence et en absence de l'inhibiteur.....	56

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Références	2

CHAPITRE I : LA CORROSION DU CUIVRE

I.1. La corrosion du cuivre	3
I.1.1. Généralités.....	3
I.1.2. Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H ₂ O	4
I.1.3. Diagramme potentiel /pH pour un système Cu/H ₂ O/Cl ⁻	6
I.1.4. Les facteurs de la corrosion.....	7
I.1.5. Les formes de corrosion du cuivre et ses alliages.....	9
Références	10

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE

II.1. Qu'est-ce qu'un inhibiteur de corrosion	11
II.1.1. Définition	11
II.1.2. Les classes d'inhibiteurs.....	11
II.1.2.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur	12
II.1.2.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	12
II.1.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux	12
II.1.2.2. Selon les mécanismes électrochimiques.....	12
II.1.2.2.1. Les inhibiteurs anodiques	13
II.1.2.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	13
II.1.2.2.3. Les inhibiteurs mixtes	13
II.1.2.3. Selon les mécanismes réactionnels	14
II.1.2.3.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption	14
II.1.2.3.2. Les inhibiteurs agissant par passivation	14
II.1.2.3.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation	14
II.2. Inhibiteurs de la corrosion organiques en milieu acide.....	15
II.3. Efficacité inhibitrice.....	15
II.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	15
II.5. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection du cuivre	17
II.5.1. Inhibiteurs utilisés dans la protection de cuivre dans les milieux acides	18
II.5.2. Les inhibiteurs de corrosion du cuivre dans les milieux neutres	19
II.6. Les inhibiteurs à base de phosphonate.....	19

Sommaire

Références	22
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III.1. Introduction	24
III.2. Méthode gravimétrique	24
III.3. Méthode électrochimique.....	25
III.3.1. Méthode électrochimique stationnaire	25
III. 3.1.1. La courbe de polarisation	25
III.3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique	28
Références	30
CHAPITRE IV : CONDITIONS EXPERIMENTALES	
IV.1. Introduction	31
IV.2. Matériels et méthodes	31
IV.2.1. Matériau testés.....	31
IV.2.1.1. Préparation des échantillons.....	31
IV.2.1.2. Polissage.....	31
IV.2.2. Milieu corrosif	32
IV.2.3. Composé utilisé comme inhibiteur.....	32
IV.2.4. Protocole de la mesure gravimétrique.....	32
IV.2.5. Montage électrochimique	33
IV.2.6. Mesure de potentiel libre	34
IV.2.7. Courbe de polarisation.....	34
IV.2.8. Conditions opératoires de la spectroscopie électrochimique.....	34
Références	35
CHAPITRE V : DISCUSSION DES RESULTATS	
V.1. Introduction.....	36
V.2. Etude de la corrosion du cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique	36
V.2.1. Etude gravimétrique	36
V.2.1.1. Effet du temps d'immersion	36
V.2.2. Mesure par la méthode potentiostatique.....	37
V.2.2.1. Comportement d'électrode à l'abandon	37
V.2.2.2. Tracé des courbes de polarisation (I-E).....	39
V.3. L'étude de l'inhibiteur de la corrosion dans 0.5 M HCl par l'acide diphosphonique	41
V.3.1. Mise au point introductive	41
V.3.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur	42

Sommaire

V.3.2.1. L'effet du temps d'immersion par gravimétrie	42
V.3.2.2. Courbes de polarisation (I-E)	44
V.3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique	47
V.4. Isothermes d'adsorption	50
V.5. Effet de la température	52
V.6. Calculs de l'énergie d'activation.....	54
Références	58
Conclusion générale.....	60

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le cuivre et ses alliages possèdent de grandes applications dans notre environnement à cause de sa résistance naturelle à la corrosion, de bonnes propriétés mécaniques, une haute conductivité thermique et électrique, une bonne capacité à souder, c'est pourquoi ces matériaux sont largement utilisés dans des applications industrielles telles que les échangeurs thermiques, les appareils électroniques, les constructions et les applications marines.

Le cuivre est un métal relativement noble, leur résistance à la corrosion en milieu aéré est due à la formation d'un film protecteur; la nature de ce film dépend de la composition du milieu considéré. Malgré cette propriété d'auto protection, ce métal peut subir une corrosion sévère en milieu acide aéré ou dans des milieux industriels pollués contenant les ions chlorures, sulfates ou nitrates. Bien que le comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion est moins important par rapport à d'autres métaux, on ne peut pas ignorer ses conséquences.

Le cuivre, métal souvent utilisé pour la tuyauterie de systèmes de chauffage ou de refroidissement se corrode à une vitesse très élevée lors du décapage et détartrage avec des solutions comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique diluées. Ces solutions sont nécessaires pour l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....), dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique.

Ces facteurs ont incité les chercheurs à travailler sur le développement d'altération de cuivre à l'action d'agressivité de ces acides, les mécanismes de formation des produits de corrosion, ainsi les types de corrosion. Plusieurs solutions sont proposées pour limiter l'attaque de ce matériau à savoir les inhibiteurs de corrosion. Les dérivés azotés sont très utilisés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre, et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du cuivre en milieu HCl 0,5M et à déterminer l'efficacité inhibitrice d'un composé dérivé d'acide phosphonique qui présente l'avantage de ne pas être toxique et qui par ailleurs a donné des résultats satisfaisants quant à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide et alcalin [1, 2].

Introduction générale

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à la corrosion du cuivre.

Le deuxième chapitre étudie la protection contre la corrosion du cuivre.

Le troisième chapitre décrit les méthodes d'étude permettant de suivre le phénomène de corrosion; méthode gravimétrique et électrochimique.

Le quatrième chapitre présente les conditions expérimentales mises en œuvre dans cette étude.

Le cinquième chapitre présente les résultats et les discussions appropriées et enfin nous terminons par une conclusion générale.

Références

[1] : SAKER Salima, « Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate », université de Bejaia, 2010.

[2] : FENGAL Dahia et ZEMMIT Kahina, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 0,5M par l'acide éthylène tétraphosphonate, effet de l'ajout de $CuSO_4$ », université de Bejaia, 2016.

CHAPITRE I

LA CORROSION DU CUIVRE

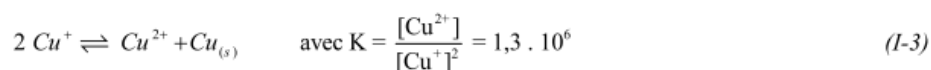
I.1. La Corrosion du cuivre

I.1.1 Généralités

Le cuivre est un métal de transition de numéro atomique 29, de configuration électronique à l'état fondamental $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ et de masse molaire $63,546 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 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^+ (degré d'oxydation + I) et Cu^{2+} (degré d'oxydation +II) selon les équilibres suivants :



Les potentiels standards indiquent que Cu^+ est instable et se dismute selon la réaction suivante :



D'après la valeur de la constante d'équilibre K , l'ion Cu^+ est majoritaire aux faibles concentrations (jusqu'à $[\text{Cu}^+] \approx 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Aux concentrations plus importantes, l'ion Cu^{2+} est prépondérant. Ainsi, les seules espèces stables sont Cu^{2+} et Cu métal auxquelles correspond l'équilibre redox :



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.

I.1.2 Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H₂O

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis de la corrosion ce qui leur confère une remarquable tenue dans de nombreux milieux corrosifs. Mais cela n'empêche pas qu'ils soient sujets à la corrosion. Les diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix) de la Figure I.1 permettent de distinguer divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion [1].

- ✓ un domaine de corrosion : en solution acide, le diagramme prévoit de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu^{2+} , tandis qu'en solution alcaline, le cuivre est sous forme d'ions bicuprites HCuO_2^- , ou cuprites HCuO_2^{2-} .
- ✓ Un domaine de passivité: la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- ✓ Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.

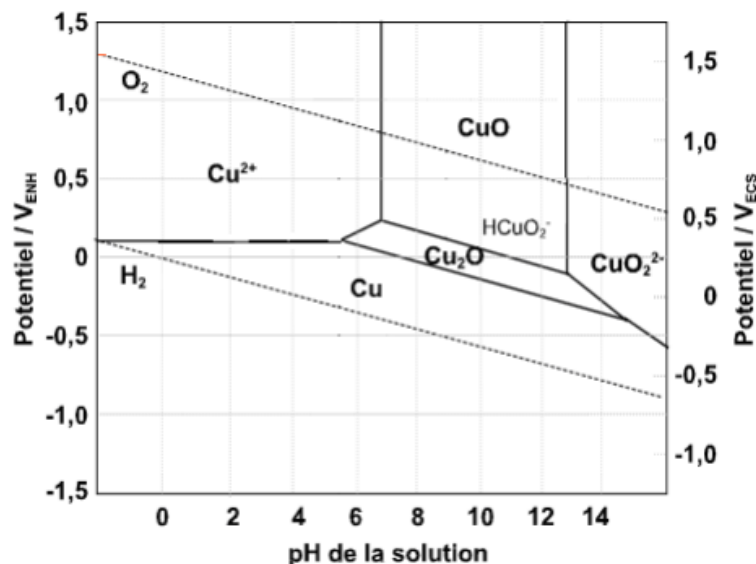


Figure I.1 : Diagramme de Pourbaix du système Cu/H₂O, à 25 °C et pour des concentrations de 10^{-6} mol.L⁻¹.

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 :



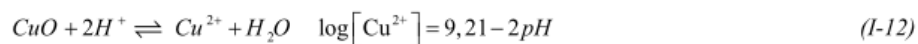
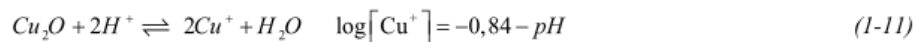
Suivie d'une étape de déshydratation pour former la cuprite Cu_2O .



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 [2] :



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 [3-5], 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 acide, nous nous sommes intéressés au système ternaire $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$.

I.1.3 Diagramme potentiel/pH pour un système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$

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 [5] (Fig. I.2).

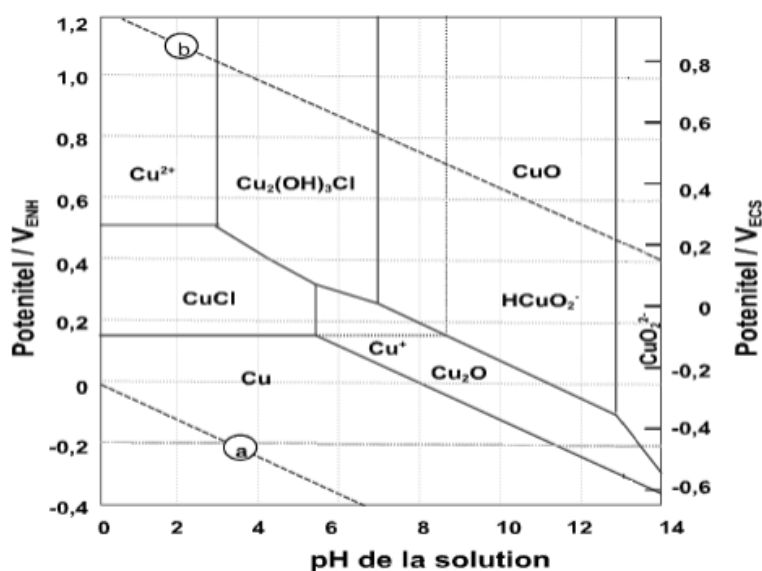


Figure I.2: Diagramme E-pH du système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$ à $T = 25\text{ °C}$ et pour des concentrations de $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.

Les espèces thermodynamiquement stables à l'interface cuivre/solution chlorure sont le chlorure de cuivre CuCl , l'oxyde de cuivre(I) Cu_2O , l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, l'oxyde de cuivre (II) CuO , l'atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ou la malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [6-8]. À

titre d'exemple, la figure I.3 présente une conduite d'eau en cuivre recouverte de produits de corrosion en milieu acide.



Figure I.3: 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.

I.1.4. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1)

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - ph du milieu - température - pression 	<ul style="list-style-type: none"> - composition de l'alliage - procédés d'élaboration - impuretés - traitement thermiques - traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - emploi d'inhibiteur - procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion [9].

✓ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [10].

✓ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [11]. Dans les solutions diluées, les métaux peuvent se corroder plus facilement, et cet effet peut se traduire pour certains métaux, par des décalages de valeurs de potentiel de l'ordre de 0.1 V ou plus. Donc la corrosion se produit moins facilement dans les solutions concentrées à cause de répulsion coulombienne [12].

✓ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [13].

✓ **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur

concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [10].

I.1.5. Les formes de corrosion de cuivre et ses alliages

Il est habituel de répertorier plusieurs modes de corrosion électrochimique :

- La corrosion généralisée ;
- La corrosion par piqûres ;
- La corrosion caverneuse ;
- La corrosion inter-granulaire ;
- La corrosion-érosion ;
- La corrosion sous dépôt ou corrosion par aération différentielle ;
- la corrosion sélective ;
- La corrosion galvanique ;
- La corrosion sous tension.

On peut noter que ces appellations font référence soit à l'aspect de la corrosion (généralisée, par piqûres ...), soit à son mécanisme (galvanique), soit aux conditions dans lesquelles elle se développe (sous tension).

En fait, et au moins dans un premier stade, on peut simplifier la description en revenant aux phénomènes élémentaires tout en distinguant deux types de situations fondamentalement différents :

- Le premier qui correspond à toutes les situations dans lesquelles le métal se recouvre spontanément d'une couche protectrice (couche passive); la corrosion dépendra alors, au premier chef, des altérations possibles de cette couche ;
- Le second qui correspond à toutes les situations dans lesquelles le métal ne se recouvre pas d'une couche protectrice stable [14].

Références

- [1] : M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques », éditions Gauthiers-Villars, 1963.
- [2]: M. Pourbaix, «Atlas of Electrochemical Equilibria», Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [3]: H. H. Strehblow, B. Titze, «Electrochimica Acta», 1980.
- [4]: U. Collisi, H. H. Strehblow, « Journal of Electroanalytical Chemistry», 1986.
- [5]: G. Bianchi, P. Longhi, «Corrosion Science », 1973.
- [6] : F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, « Corrosion localisée, les Editions de physique », 1994.
- [7]: G. Science », 2004.
- [8]: G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, «Journal of the Institute of Metals», Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, «Corrosion 1920.
- [9]: L. N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, «Metallic Corrosion Inhibitors», Pergamon Press, New-York, 1960.
- [10]: D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, Br. Corros,1979.
- [11]: E. S. Ivanov, «Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media», Metallurgy, Moscow, 1986.
- [12] : Michail F.Ashby, David R.H.Jones, «Matériaux : propriétés, applications et conception», 3^{eme} édition, Dunod, 2008.
- [13] : H.H. Uhlig, « Corrosion et protection », Dunod Paris, 1970.
- [14] : Guy Murry, « Métallurgie Métaux –alliages-propriétés », Dunod, Paris, 2004.

CHAPITRE II

Généralités sur l'inhibition de la corrosion du cuivre

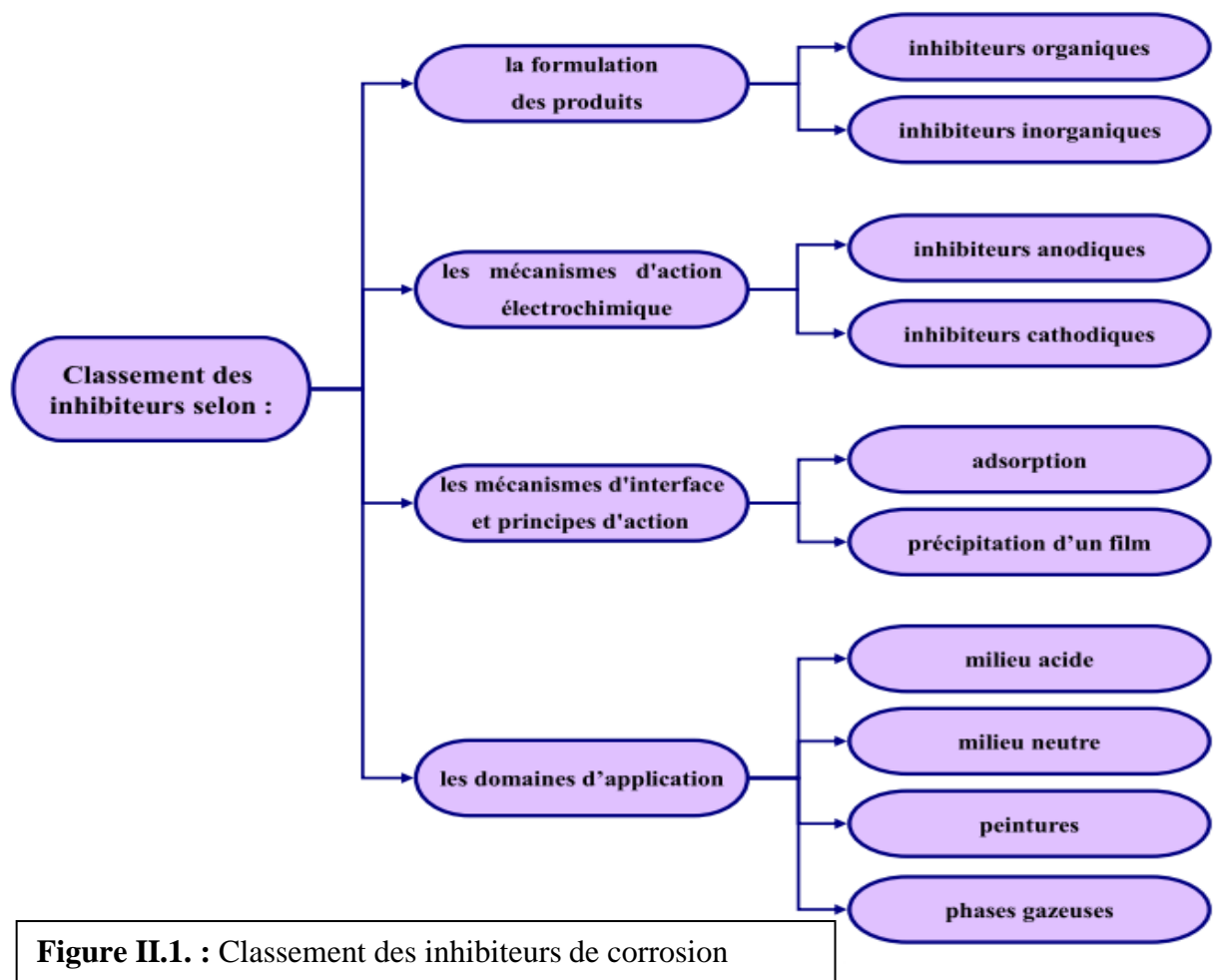
II.1 Qu'est-ce qu'un inhibiteur de corrosion

II.1.1 Définition

La définition retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [1]. La substance va alors diminuer la vitesse de corrosion, par sa capacité à former des composés insolubles à la surface du substrat, qui peuvent retarder les réactions anodiques et/ou cathodiques responsables de la corrosion.

II.1.2. Les classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de diverses manières, selon les critères présentés dans la dans la figure III.1 [2]:



II.1.2.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

II.1.2.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [3]. 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. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ✓ Le radical aminé (-NH₂).
- ✓ Le radical mercapto (-SH).
- ✓ Le radical hydroxyle (-OH).
- ✓ Le radical carboxyle (-COOH)

II.1.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution, et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄⁻ⁿ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ 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 [4].

II.1.2.2. Selon les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique (Fig. II.2), qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide).

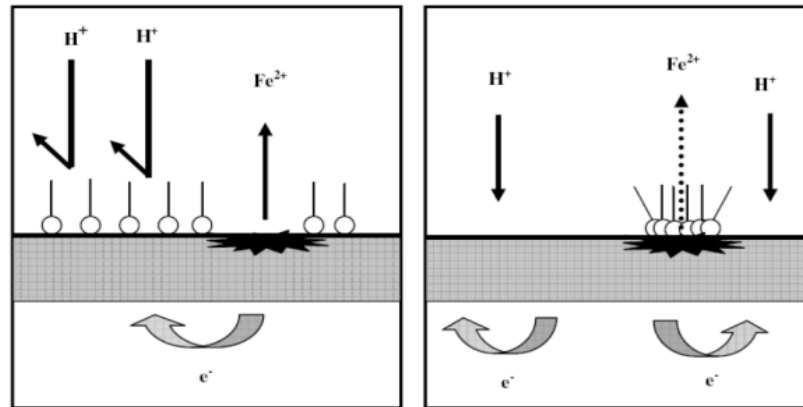


Figure II.2 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).

II.1.2.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [5].

II.1.2.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [6].

II.1.2.2.3. Les inhibiteurs mixtes

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

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

II.1.2.3. Selon le mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

II.1.2.3.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [7].

Les trois types de forces dans se classe sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

II.1.2.3.2. Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

II.1.2.3.3 Les inhibiteurs agissant par précipitation

provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

II.2. Inhibiteurs de la corrosion organiques en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution [3].

II.3. Efficacité inhibitrice

L'efficacité d'un se caractérise par deux paramètres d'inhibiteurs : le pourcentage maximum de l'inhibition et concentration critique de l'inhibiteur. Il existe plusieurs expressions de l'efficacité inhibitrice. se basant sur la polarisation stationnaires, la relation de l'efficacité inhibitrice. Se basant sur la polarisation stationnaire, la relation de l'efficacité inhibitrice N est définie par :

$$EI(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Ou I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ représentent respectivement, les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

A partir de la résistance de polarisation linéaire, la relation de l'efficacité inhibitrice est :

$$EI(\%) = \frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Dans la quelle R_p et $R_{p(inh)}$ sont respectivement, les résistances de polarisation en absence et en présence d'inhibiteur.

II.4. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par des isothermes comme: Langmuir, Temkin et Frumkin. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus répandu, dû à Langmuir, sert généralement de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus

de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne contient qu'une seule espèce adsorbée ; de plus les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement; l'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites [8].

✓ Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (II.3)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (II.4)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$V_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des} \quad (II.5)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = bC_{inh} \quad (II.6)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+C_{inh}} \quad (II.7)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

✓ Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{II.8})$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Frumkin ou de permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [8, 9] :

$$\log(\theta) = \log K + n \log C \quad (\text{Frendlich}) \quad (\text{II.9})$$

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)C} = \log K + \log C \quad (\text{EL-Alwado}) \quad (\text{II.10})$$

II.5. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection du cuivre

Nous exposons ici quelques études récentes qui portent sur l'efficacité de certains inhibiteurs dans les milieux neutres et acides agressifs pour le cuivre. Les inhibiteurs sont des substances qu'on ajoute en petites quantités qui permettent de diminuer ou d'annuler l'agressivité du milieu vis-à-vis métal : On peut les classer en 5 catégories :

1-Première catégorie regroupe les inhibiteurs qui agissent en formant un produit insoluble à la surface, ils peuvent être cathodique anodiques ou mixtes.

2-La deuxième catégorie regroupe les inhibiteurs qui agissent en formant un film d'oxyde à la surface, ainsi les chromates et les nitrites déterminent la formation d'un film 30 à 120 fois plus épais que celui former spontanément à l'air [10].

3-La troisième catégorie regroupe les inhibiteurs qui agissent par adsorption à la surface, ce sont des composés organiques qui peuvent aussi présenter un caractère anodique ou cathodique ou mixtes. Ils sont principalement constitués d'amines gras et leur dérivés, les sels d'ammonium quaternaire, les amido-amines les éthanols amines, les aldéhydes, les alcools ; cependant pour être efficace, l'inhibiteur doit être soluble [10].

4-La quatrième catégorie regroupe les inhibiteurs dits de décapage, ils sont utilisés pour éviter que l'attaque du métal ne se poursuive pas; on les ajoute dans les bains acides en petites quantités. Dans le cas de l'acide chlorhydrique on utilise de l'hexaméthylène tétramine (ou urotropine).

5-la cinquième catégorie regroupe les inhibiteurs volatiles: ils peuvent se vaporiser et venir en contact avec le métal à protéger. ils présentent un grand intérêt. Ils sont en générale des nitrites ou des carbonates organique de dicyclohexylamine, carbonate de dicyclohexamine, la benzylamine, et cyclohexylamine sont de très bons inhibiteurs mais ils présentent des difficultés d'application [10].

II.5.1. Inhibiteurs utilisés dans la protection de cuivre dans les milieux acides

Dans les milieux où le pH est situé entre 2 et 5, la dissolution du cuivre est très rapide, comme nous avons montré à travers le diagramme de pourbaix, et la formation d'une couche de passivation est impossible; le cuivre est seulement passivé dans les milieux faiblement acide, et les solutions alcalines par formation d'une couche d'oxyde à la surface. L'utilisation des inhibiteurs d'adsorption est très fréquente dans les milieux acides, où leurs structures moléculaires sont déterminantes pour leurs efficacités. Le thiazole et ses dérivés sont d'une utilité incontournable dans la protection du cuivre. En effet, leurs structures contiennent des atomes d'azote et de soufre et qui sont recommandés en tant que structure de base pour l'inhibition [11]. Les études récentes de l'influence de la composition de l'inhibiteur ont montré que la surface du cuivre serait partiellement recouverte par une couche inhibitrice dans l'ordre de quelques couches atomiques. Cependant, les inhibiteurs les plus utilisés pour lutter contre la corrosion du cuivre sont le benzotriazole [12-16], le benzimidazole [17] et le tétrazole [18]. En effet, il est prouvé que le benzotriazole est l'un des plus importants inhibiteurs de corrosion du cuivre et ses alliages et ceci par un large domaine de température et de pH [12-16, 19]. Toutefois, le benzotriazole et ses dérivés sont des composés hautement toxiques [20, 21]. Ainsi, les restrictions dues à la protection de l'environnement exigent la limitation de leur utilisation [21].

Par ailleurs, Fouda et al [22-24] ont examiné l'effet inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique par quelques composés nitriles et des séries de dérivés d'arylméthylèncyanocétamide et du 2-hydroxyacétophénol-aryolhydrazone. Larabi et al ont étudié le comportement du cuivre en milieu HNO_3 1M et ils ont déterminé l'efficacité inhibitrice de deux composés en l'occurrence le N-phénylhydrazine N'-phénylthiosemicarbazide oxalique et le N-phénylhydrazine oxalique par des mesures gravimétriques et électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que ces composés sont des bons inhibiteurs [25].

II.5.2. Les inhibiteur de corrosion du cuivre dans les milieux neutres :

Les compses organiques comprenant des atomes d'azotes et de soufre sont utilisés pour protéger les métaux de la corrosion. le benzotriazole (BTA) est l'un des plus importants inhibiteur de corrosion du cuivre ,ainsi que ses dérivés; ce pendant l'inconvénient (BTA) est sa toxicité. En conséquence, pour des obligations de protection de l'environnemt, leurs utilisations sont très limitées [26].

Dans les milieux neutres les nouvelles études montrent l'efficacité de l'imidazoles et ces dérivés qui présentent d'importantes propriétés inhiditrices tout en respectant l'aspect environnemental, dans les milieux neutre, et ce malgré leurs mauvaises solubilités dans ces derniers [26].Le mécanisme de dissolution du Cu dans solution de Cl est largement étudié, il est généralement admis que la dissolution anodique est influencée par la concentration du Cl, indépendamment du pH, pour les solutions de concentration inférieure à 1M.

II.6. Les inhibiteurs à base de phosphonate

Les phosphonates sont des molécules caractérisées par la présence du groupe CPO_3H_2 . En raison de leurs propriétés utiles incluant la bonne solubilité et la stabilité dans les milieux aqueux, ils sont fréquemment ajoutés aux produits de nettoyage pour servir de séquestrant efficaces de métaux, ainsi qu'une large application dans le traitement des eaux usées.

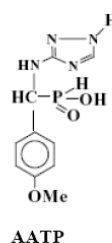
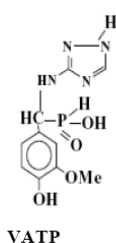
Les phosphonates sont aussi utilisés comme inhibiteur de la corrosion et dans le rafraîchissement industriel des processus d'eau bouillante. Un nombre important d'articles, de revues, des ouvrages, de thèses et de brevets ont évoqué l'utilisation des composés organiques à base de phosphonate comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans différents milieux. Amar et al. [27] ont étudié l'influence du piperidin- 1- yl- phosphonic acid (PPA) et du(4- phosphono-piperazin-1-yl) phosphonic acid (PPPA) sur la corrosion de l'acier au

carbone en milieu NaCl 3% par des courbes de polarisation. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée avec du (PPPA). Les courbes de polarisation montrent que ces deux molécules, en milieu NaCl, se comportent comme inhibiteur cathodique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est fonction de la concentration.

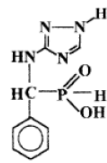
Pebere et al. [28] ont étudié quelques composés phosphoniques (laurylphosphonic acid(LPA), ethyllaurylphosphonate (ELP) et diethylaurylphosphonate (DELP) comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone en milieu NaCl 0,1M. De ces trois composés, il s'est avéré que seul l'ELP présente des propriétés inhibitrices de la corrosion.

Sakker et al ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate (l'acide {Méthylènebis[(2-hydroxy-5,1,-phénylène) bis méthylène]} tétraphosphonique) en utilisant les méthodes électrochimique. Les courbes de polarisation montrent que cette molécule, en milieu NaCl, se comporte comme un inhibiteur anodique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est en fonction de la concentration. Ce composé présente une meilleure efficacité inhibitrice [29].

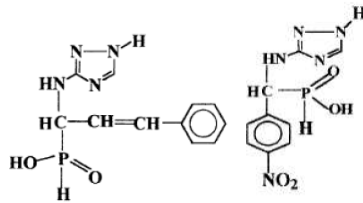
Peu d'études concernent l'inhibition de la corrosion du cuivre par les phosphonates. Ramesh et al. [30] ont étudié l'effet de nouvelle génération de triazoles substitués (3-vanilidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (VATP), 3-anisalidene amino 1,2,4 triazolephosphonate (AATP) sur la corrosion du cuivre en milieu neutre en utilisant des méthodes électrochimiques. Ils ont remarqué qu'en présence de ces deux triazoles, la dissolution du cuivre est négligeable, suite à la formation d'un film protecteur.



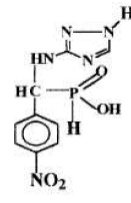
L'effet des molécules (3-benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (BATP), 3-cinnamalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (CATP), 3-salicylalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (SATP) et 3-paranitro benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate(PBATP) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu neutre a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques et des analyses de surface. Ces composés contribuent positivement à l'inhibition de la dissolution du cuivre [31].



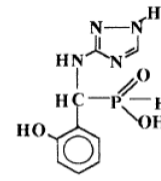
BATP



CATP



PBACT



SATP

D'après cette synthèse bibliographique, l'exploitation de l'inhibition de la corrosion par utilisation des phosphonates en milieu acide reste modeste.

Dans ce sens, nous nous proposons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide (HCl) par l'utilisation d'un composé organique dérivé d'acide diphosphonique nouvellement synthétisé, l'acide {methylenebis [(2-hydroxy-5, 1,-phenylène) bisméthylène]} diphosphonique (ADP). Cette étude consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de la molécule par différentes méthodes: gravimétrie, courbe intensité-potentiel, et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Références

- [1]: NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79, 1965.
- [2]: P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [3]: M. Faustin; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [4]: H. Nahali, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de Na_3PO_4 contre la corrosion des armatures du béton. Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2015.
- [5]: F. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refoiissement », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2011.
- [6]: M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », thèse de doctorat, Université de Constantine, 2014.
- [7]: H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.
- [8]: D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [9]: N. Sheejav et Subhashini S, Chemical Science Transactions, 2014.
- [10]: M. El-Kashlan; American Journal of Applied Sciences, 2008.
- [12]: G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi, G. Capobianco, A. Zingales, Corrosion 54 (1998) 606.
- [13]: D. Tromans, R. H. Sun, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3235.
- [14]: T. Aben, D. Tromans, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 398.
- [15]: A. K. P. Chu, A. J. Sukawa, J. Electrochem. Soc. 116 (1996) 1188.
- [16]: R. Walker, Corrosion 31 (1975) 97.
- [17]: G. Lewis, Corros. Sci. 22 (1982) 579.
- [18]: F. Zucchi, G. TrabANELLI, M. Fonsati, Corros. Sci. 38 (1996) 2019.
- [19]: N. Huynh, S. E. Bottle, I. Notoya, D. P. Schweinsberg, Corros. Sci. 42 (2000) 259.
- [20]: G. P. Cicilo, B. M. Rosales, F. E. Varela, J. R. Vilche, Corros. Sci. 4 (1999) 1359.
- [21]: E. S. Lisac, N, R. Gasparac, Corrosion 56 (2000) 1105.
- [22]: A. S. Fouda, I. S. Al-Naimi, Bull. Soc. Chim. Fr. 127 (1991) 35.

- [23]: A. S. Fouda, A. K. Mohamed, H. A. Mostafa, J. Chim. Phys. 95 (1998) 45.
- [24]: A. S. Fouda, M. M. Gouda, S. I. Abd-El-Rahman, Bull. Korean Chem. Soc. 21 (2000) 1085).
- [25]: L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, Portugaliae Electrochimica Acta 24 (2006) 346.
- [26]: M. Scendo, Corrosion Science, 49 (2007) 3953.
- [27]: H. Amar, J. Benzakour, D. Villemin, Appl. Surf. Sci., 352 (2006) 6162.
- [28]: X.H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, Y. Hervaud, Corros. Sci., 39 (1997)1925.
- [29]: S. Saker , N. Aliouane , H. Hammache , S. Chafaa ,G. Bouet, Ionics 21, (2015) 2090.
- [30]: S. Ramesh, S. Rayeswari, S. Maruthamuthu, Appl. Surf. Sci., 229 (2004)214.
- [31]: S. Ramesh, S. Rajeswari, Electrochim. Acta., 49 (2004)811.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales

III.1. Introduction

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou classique.

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette étude:

- Les méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel.
- Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrode/électrolyte. Ces méthodes, largement décrites dans la littérature, peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.2. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important [1], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [2]. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température ambiante et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai [3].

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \times 100 \tag{III.1}$$

Avec : Δm : La perte de masse en mg.

S : La surface exposée en cm^2

t : Le temps d'exposition dans la solution en heure. V_{corr} exprimée en $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$.

L'efficacité inhibitrice (EI%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$EI(\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr(inh)}}}{V_{\text{corr}}} \tag{III. 2}$$

V_{corr} et $V_{\text{corr(inh)}}$ représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.3. Méthodes électrochimiques

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...) [2].

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

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

III.3.1. Méthode électrochimique stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

III.3.1.1. La courbe de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [4].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en

allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de fait sortir le système de son équilibre.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure IV.1), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

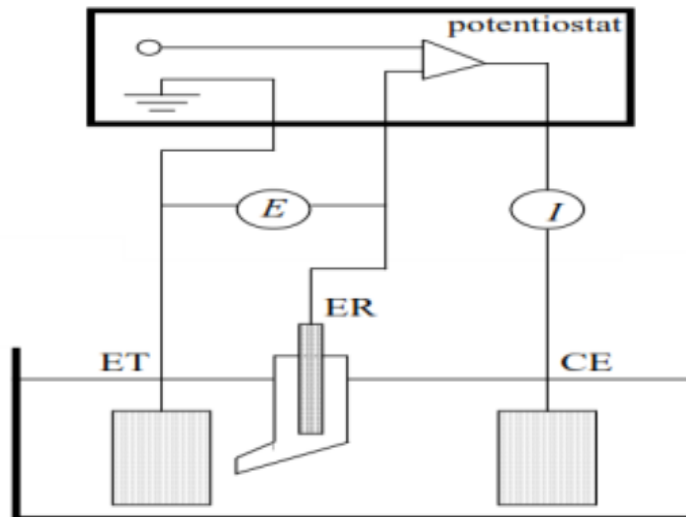


Figure III.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.

Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = (E-E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.303}{b_a}\right) \eta - \exp\left(-\frac{2.303}{b_c}\right) \eta \right) \quad (III.3)$$

Où sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, le courant de corrosion, et les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303RT}{\alpha\eta F} \quad (III.4)$$

$$b_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)\eta F} \quad (III.5)$$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n c'est le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique [5]. Ceci est illustré par la figure IV.2 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

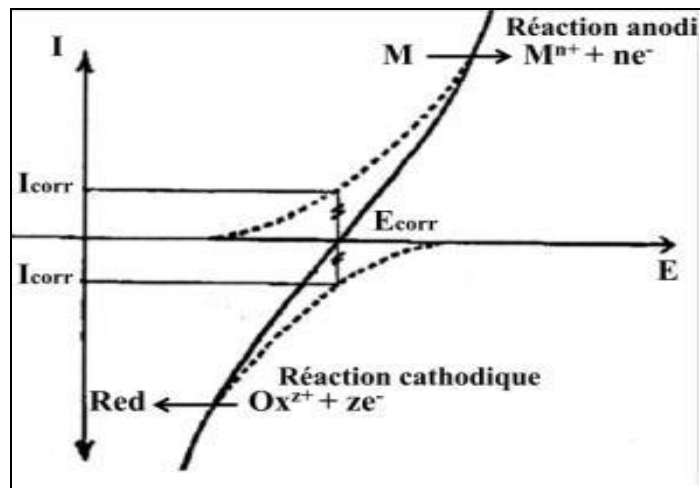


Figure III.2 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{pour la branche anodique (III.6)}$$

$$\log I = a + \frac{\eta_b}{b_c} \quad \text{pour la branche cathodique (III.7)}$$

L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} (figure III.3) [6]. Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion :

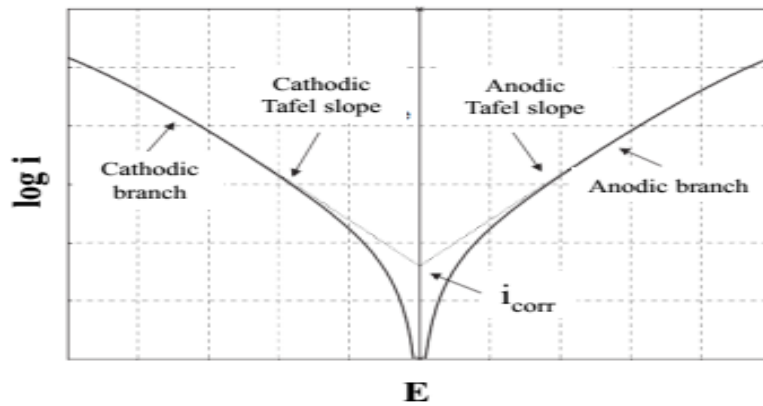


Figure III.3: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

III.3.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique est des techniques qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimique à la surface du métal qui se corrode [8]. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface :

- Soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal).
- Soit sur le solide (adsorbat, croissance d'un film).

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique [9].

L'impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z| \cdot \exp(j \varphi) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (\text{III.8})$$

Il en découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

L'impédance est alors donnée par l'équation :

$$Z = R_e + R_p Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p} \quad (\text{III.10})$$

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la Figure 5 :

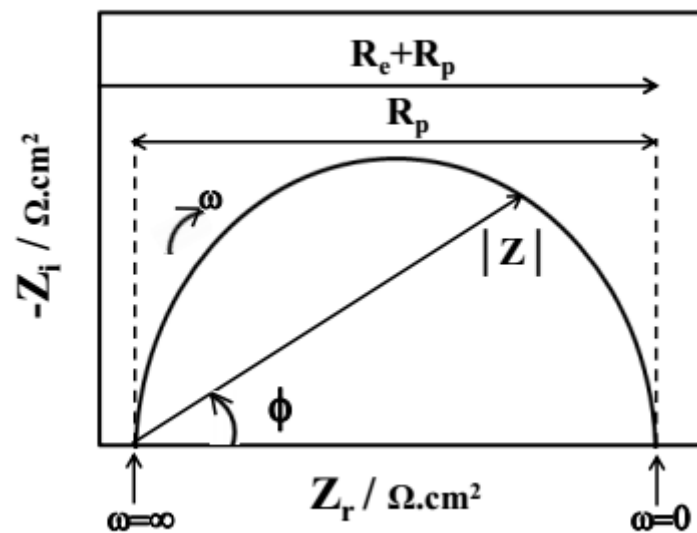


Figure III.5: Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.

Références

- [1]: H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 2015.
- [2]: M.BILEL, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [3]: A. Schweitzer, «Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip», New York, 1983.
- [4]: M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [5]: O. MiharisoaVololonirina, « Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [6]: S. Mirhashemihaghi, « Nanometre-thick alumina coatings deposited by ALD on metals: a comparative electrochemical and surface analysis study of corrosion properties », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [7]: P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2005.
- [8]: N. Pujol, « Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », thèse de doctorat, Université de Paris, 2004.
- [9]: L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2004.

CHAPITRE IV

Conditions expérimentales

IV.1. Introduction

Ce chapitre contient la partie expérimentale de notre étude. Premièrement, la méthode gravimétrique (perte de masse). Deuxièmes, la méthode électrochimique (droite de Tafel) sera appliquée dans le but de mesurer la vitesse de corrosion. En plus la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.2. Matériel et méthodes

IV.2.1. Matériau testé

Le matériau testé dans notre étude est le cuivre à 99.9 % de pureté d'après la DRX (Fig. IV.1). Ce métal a des propriétés remarquables extrêmement nombreuses. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'un des deux propriétés dominantes: sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part [1].

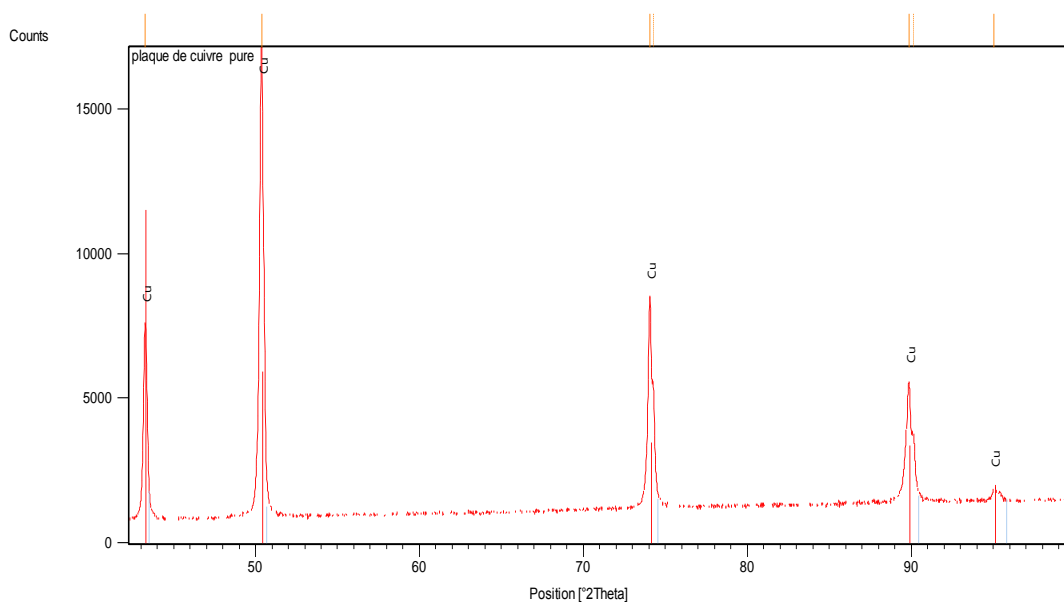


Figure IV.1 : Diagramme DRX d'une plaque de cuivre

IV.2.1.1. Préparation des échantillons

L'échantillon a été coupé à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme rectangulaire (3cm/1cm/0.1cm) de $S = 2.3 \text{ cm}^2$.

IV.2.1.2. Polissage

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

- * Polissage mécanique au papier abrasif (allant jusqu'à 1200) ;
- * Rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone et enfin l'eau distillée une autre fois ;
- * Séchage à l'air afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

Les traitements sont nécessaires afin de rendre la surface chimiquement active

IV.2.2. Milieu corrosif

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique HCl 0.5M (dans cette concentration la susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du nombre de protons de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu obtenue, par dilution de l'acide commercial concentré à 37% par l'eau distillée et 1,19 densité.

IV.2.3. Composé utilisé comme Inhibiteur

Le composé testé dans cette étude est un composé organique; l'acide {Méthylène bis [(2-ydroxy-5, 1-phénylène) méthylène]} bis phosphonique (que nous désignerons dans la suite de notre travail par ADP). L'ADP (Fig. IV. 2) se présente sous forme d'une poudre blanche. C'est un biacide très faible ayant un poids moléculaire de 388g/mol ; Sa solubilité est très élevée dans les solutions aqueuses acides ou basiques [2].

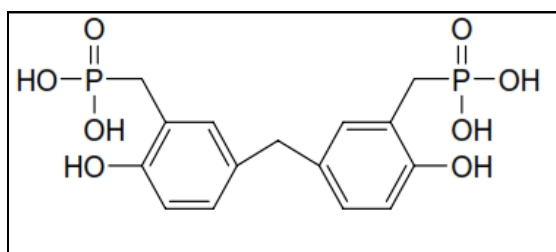


Figure IV. 2 : Structure de l'ADP

IV.2.4. Protocoles de la mesure gravimétrique

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 25 ml à l'air libre à la température ambiante. Le volume d'électrolyte est de 10 mL. Les échantillons sont, dans ce cas, sous forme rectangulaire de dimensions 2 cm×1 cm ×0.1 cm. l'échantillon du cuivre

subi un polissage suivi d'un rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée et d'un séchage à l'air avant immersion.

Nous avons étudié d'une part l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la corrosion de cuivre, pour cela on testé les différentes concentrations : (0.2, 0.4, 0.5, 0.6 et 1M). D'autre part, nous avons choisi une concentration de HCl 0,5 M, sans et avec addition de différentes concentrations d'ADP (10^{-7} , 2.10^{-7} , 5.10^{-7} , 6.10^{-7} , 10^{-6} M). Avant chaque essai, les essais de perte de masse sont réalisés à la température ambiante.

IV.2.5. Montage électrochimique

L'étude électrochimique du comportement du cuivre au milieu corrosif est basé sur les tracés des courbes de polarisation $i=f(E)$ et le droite de Tafel et encore les courbes de spectroscopie d'impédance. Le dispositif expérimental utilisé constitué est d'un potentiostat-galvanostat de type PGZ 201 (marque Radiomètre) et un microordinateur doté d'un logiciel VOLTAMASTER, et d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes (Electrode de travail; Electrode de référence; Electrode auxiliaire).



Figure IV.5: Dispositif d'un système électrochimique.

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : Une électrode de référence, une électrode auxiliaire et l'électrode de travail.

➤ Electrode de travail

C'est une électrode fabriquée de cuivre sous forme cylindrique de surface 2.3 cm^2 .

➤ Electrode de référence

C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant.

➤ **Electrode auxiliaire**

C'est une électrode constituée d'une plaque de platine, dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.

IV.2.6. Mesure de potentiel libre

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant une durée de 30 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

IV.2.7. Courbe de polarisation

Le tracé de la courbe de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel correspond à [-1500 mV à 1500 mV], après avoir testé nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 60 mV/ min. Cette vitesse, nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

IV.2.8. Conditions opératoires de la spectroscopie électrochimique

D'après plusieurs essais, nous avons opté à un intervalle de fréquence de [100 kHz, 10 mHz]. Cette dernière nous permet d'acquérir une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier. On a opté également à : L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV et la précision de balayage est de 10 par décade, pour obtenir des bons résultats de tracé de diagramme.

Références

[1] : Fiche ASTM.

[2] : N. Aliouane, « Synthèse, Caractérisation de nouveaux complexes des molécules des phosphonates et étude de leurs propriétés électrochimiques », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, 2010.

CHAPITRE V

Présentation et discussion des résultats

V.1. Introduction

Afin de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le dérivé d'acide phosphonique (ADP), il est important d'étudier le comportement du métal en absence d'inhibiteur. D'une part, nous avons étudié le comportement du cuivre en milieu HCl à différentes concentrations et d'autre part nous avons choisi une concentration de 0,5M de HCl qu'on a rajoutés à différentes concentrations d'inhibiteur.

V.2. Etude de la corrosion de cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique

V.2.1. Etude gravimétrique

Pour l'étude gravimétrique, l'échantillon du cuivre, a une forme rectangulaire de surface 2.3 cm^2 . Pour chaque essai, l'échantillon subi un polissage suivi d'un rinçage à l'acétone puis à l'eau distillée et d'un séchage à l'air.

V.2.1.1- L'effet du temps d'immersion pour différentes concentrations de HCl

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la corrosion de cuivre, pour cela on a testé les différentes concentrations : (0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 et 1M).

Lorsqu'une plaque de surface (S) et de poids initial (P_i) est immergée dans un milieu corrosif à une température ambiante pendant un temps (t), à la fin de l'analyse, le poids final (P_f) de celle-ci diminue à cause de la dissolution du métal. La relation de pertes de masse est donnée par l'équation V.1 :

$$\Delta m = (p_i - p_f) / S \quad (\text{V.1})$$

P_i (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai ;

P_f (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai ;

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon ;

S (cm^2) : la surface de la plaque du cuivre ;

La variation des pertes de masse du cuivre dans une solution de HCl à différentes concentrations en fonction du temps est donnée par la figure V.1. On remarque que la quantité du métal dissoute varie progressivement avec la concentration de l'acide, traduisant une augmentation due à l'agressivité du milieu. La quantité du métal dissoute augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide en fonction du temps. On peut constater aussi

que la dissolution du cuivre devient de plus en plus rapide lorsque le temps d'exposition augmente après un moment donné elle se stabilise.

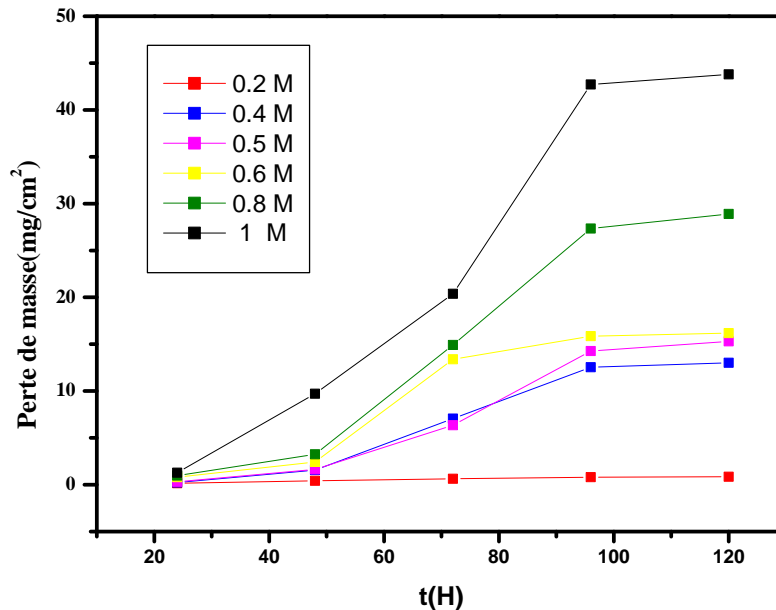


Figure V.1: Variation de perte de masse du cuivre dans une solution à différentes concentration de HCl en fonction du temps d'immersion.

V.2.2. Mesure par la méthode potentiostatique

V.2.2.1. Comportement d'électrode à l'abandon

Le suivi de l'évolution du potentiel d'électrode dans le temps à différentes concentration (0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 et 1M) permet d'obtenir des informations sur l'évolution de l'interface (métal/électrolyte). Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. La connaissance de l'évolution du potentiel d'un métal dans une solution permet de prévoir sa tendance à se corroder. Même si les renseignements ne sont que qualitatifs, nous pouvons observer des comportements très différents entre le métal et la solution à différentes concentrations. Cette évolution est représentée par la figure V.2.

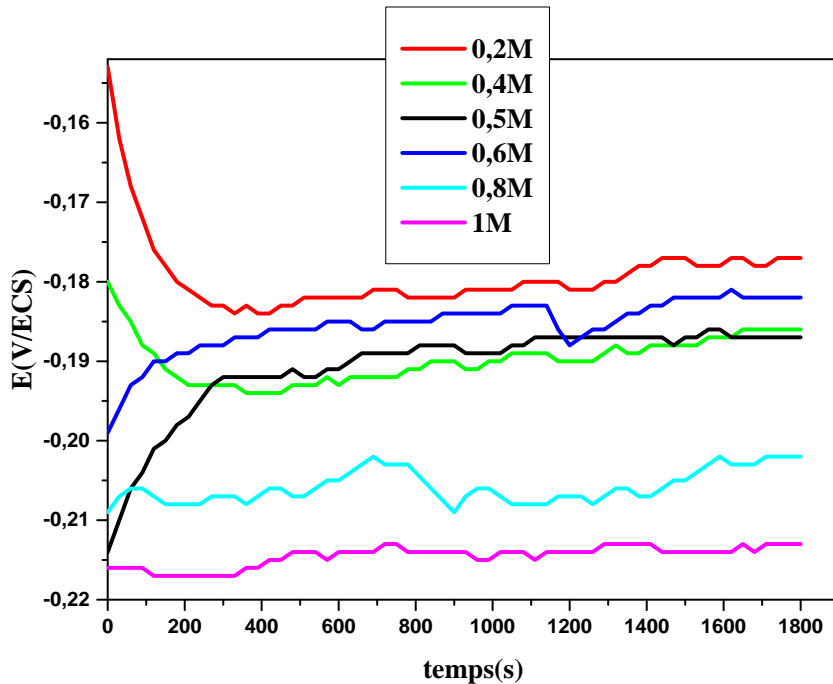


Figure V.2 : Courbes de chronopotentiométrie du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.

- Les faibles concentrations indiquent initialement un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives. Ce fait est expliqué par la dégradation continue et la dissolution du métal et de la couche d'oxyde de cuivre. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi [1].
- À de fortes concentrations (0,8 et 1M), l'évolution du potentiel est généralement attribuée à la modification de l'état de surface de l'échantillon. Un état quasi-stationnaire est ensuite établi. Cette stabilisation peut être expliquée par un processus de blocage de la surface grâce aux produits de corrosion [2].
- pour les concentrations (0,5 et 0,6M) le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives est souvent associé à la formation d'un film protecteur d'oxyde cuivreux à la surface. Un état quasi-stationnaire est obtenue rapidement après quelques minutes [1].

V.2.2.2. Tracé des courbes de polarisation (I-E)

Les courbes obtenues en mode potentiodynamique sont tracées avec une vitesse de balayage de 60 (mV/min) en partent du potentiel négatif vers un potentiel positif (-1500 et 1500 mV/ECS). Avant toute manipulation l'électrode est maintenue préalablement immergée pendant 30 minutes au potentiel de corrosion, pour faire tendre le système électrochimique vers un état stationnaire.

Les courbes de polarisation $\log|i|=f(E)$ sont présentées par la figure V.3. Les paramètres électrochimiques déduits à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau V.1.

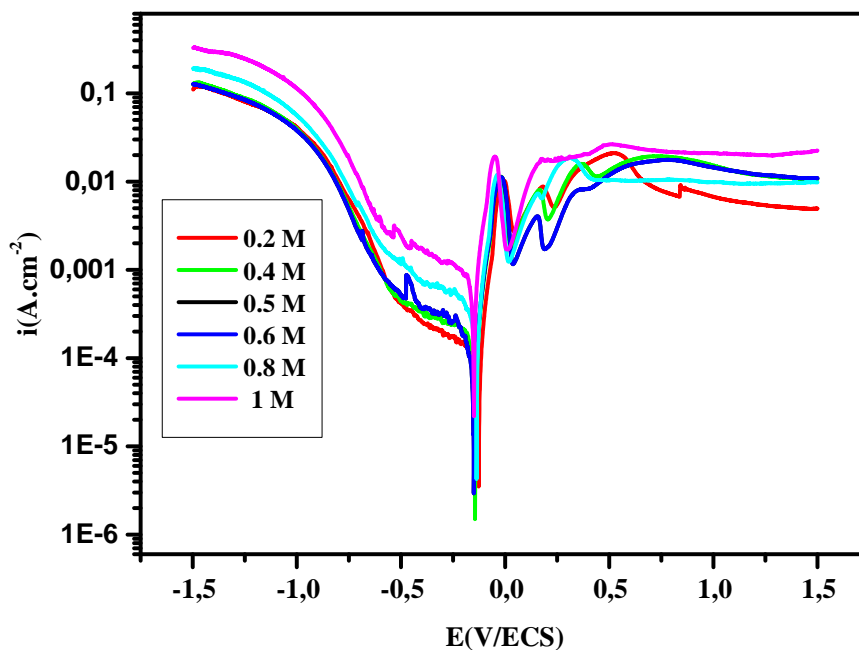


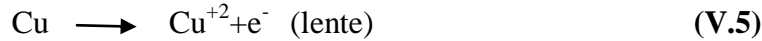
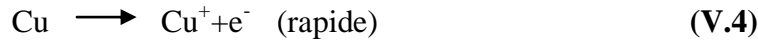
Figure V.3 : Courbes de polarisation du cuivre immergées dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.

L'allure des courbes $\text{Log } |i| = f(E)$ en fonction de la concentration de HCl est presque identique. La variation de concentration induit une augmentation remarquable des densités de courants de corrosion cathodiques et anodiques. Néanmoins, cette augmentation est proportionnelle à la teneur en HCl et une valeur maximale du courant de corrosion est obtenue à 1M. Le potentiel de corrosion varie peu avec la concentration de l'acide.

La réaction cathodique du cuivre dans des solutions aérées a été reportée [3]. Elle correspond à la réduction de l'eau ou celle de l'oxygène selon le pourcentage de l'oxygène dans la solution d'après les équations suivantes respectivement :



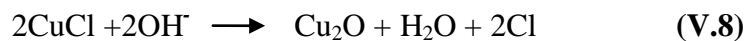
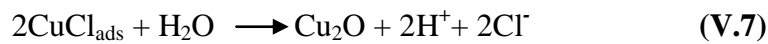
D'un autre côté, la réaction anodique du cuivre pur dans une solution de HCl est la dissolution du Cu en Cu^+ et en Cu^{2+} comme suit [4] :



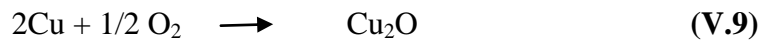
Le cation cuivreux (Cu^+) résultant réagit plus rapidement que le cation cuivrique (Cu^{2+}) avec Cl^- de la solution pour former une couche partiellement protectrice de CuCl sur la surface de l'électrode du cuivre comme le montre la réaction V.6 :



Le CuCl formé se transforme en oxyde de cuivre selon les réactions suivantes :



L'oxyde de cuivre peut aussi se former selon la réaction:



En utilisant les droites de Tafel (voir la figure V.4), nous avons calculé les différents paramètres concernant la cinétique de la corrosion dans le milieu agressif. Le tableau V.1 regroupe ces valeurs.

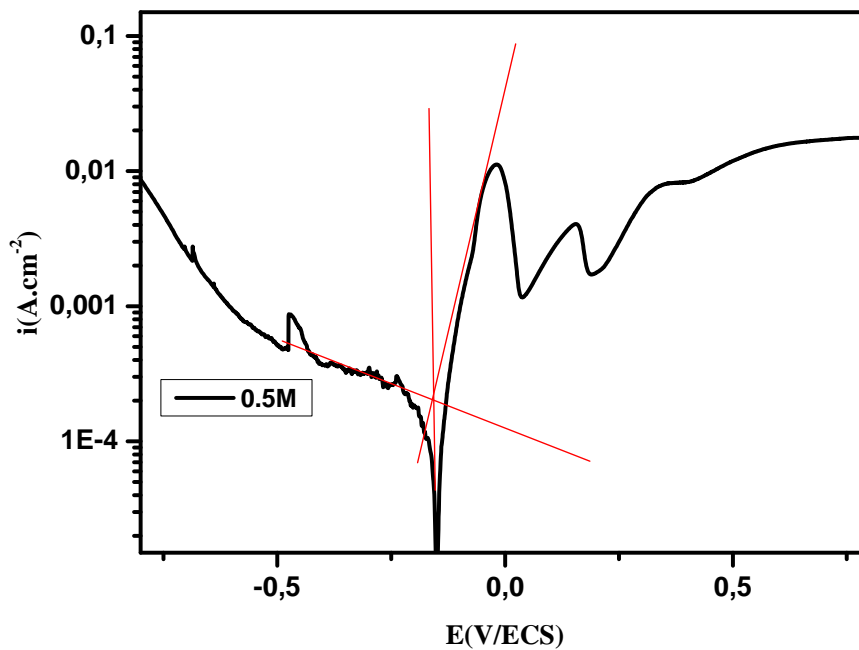


Figure V.4 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel

Tableau V.1: Paramètres électrochimiques du cuivre dans une solution à différentes concentrations d'HCl

[HCl] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ω .cm ²)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)
0.2M	-122	0.140	131.87	-440	47
0.4M	-139	0.181	136.90	-868	61
0.5M	-159	0.208	136.01	-923	70
0.8M	-136	0.353	57.43	-963	49
1	-145	0.802	36.21	-611	75

D'après le tableau les densité de courant de corrosion augmentent avec l'augmentation de la concentration de HCl, et le potentiel change peu avec la variation de la concentration de HCl .

V.3. L'étude de l'inhibiteur de la corrosion du cuivre dans 0.5M HCl par l'acide diphosphonique (ADP).

V.3.1 Mise au point introductive

Après avoir tenté d'explicité le comportement électrochimique du cuivre dans une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations en absence de l'inhibiteur nous

avons engagé l'étude de l'inhibition de cette corrosion dans une solution de 0,5M d'HCl en présence d'une nouvelle molécule organique acide diphosphonique (ADP) [5]. Pour les effets d'interface, ce composé peut avoir un effet inhibiteur direct par adsorption sur le métal à protéger.

V.3.2. Influence de la concentration de l'inhibiteur

V.3.2.1. L'effet du temps d'immersion par gravimétrie

L'évolution des pertes de masse (Δm), la vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (EI) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations d'inhibiteur (10^{-7} , $2 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $6 \cdot 10^{-7}$, 10^{-6} M) en milieu HCl à 0,5M à Température de 25°C sont représentées dans les figures V.5, V.6 et V.7 respectivement.

La figure V.5 montre que l'addition de l'inhibiteur diminue la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion. On remarque qu'en présence de cet inhibiteur la perte de masse est réduite à des valeurs beaucoup plus faibles. Pendant les 24h, la perte de masse diminue de $0,07\text{mg/cm}^2$ pour 0,5M de HCl à $0,0076\text{mg/cm}^2$ en présence de 10^{-6} M d'inhibiteur.

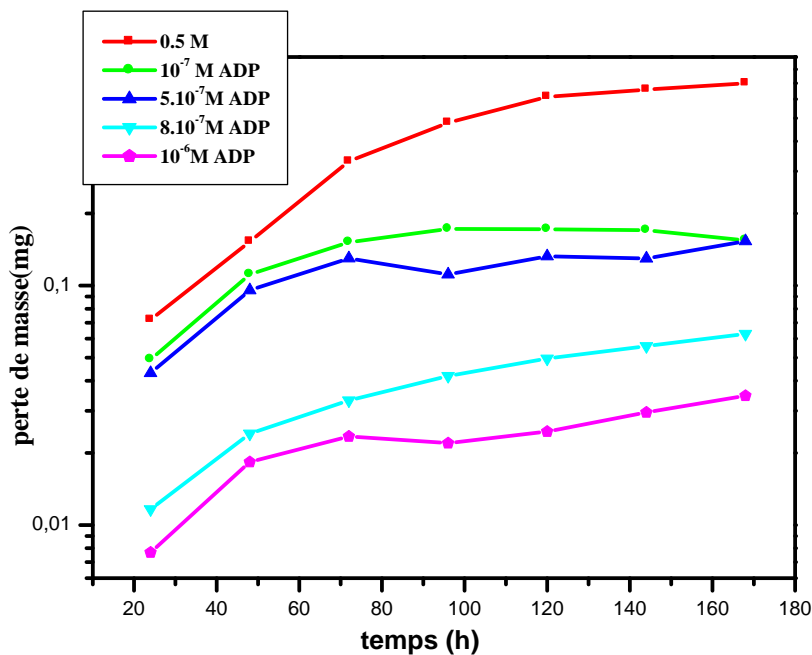


Figure V.5 : la variation de pertes masse en fonction du temps dans 0.5M HCl à différentes concentrations d'inhibiteur et à 25°C.

D'après les résultats de perte de masse on a opté à calculer les vitesses de corrosion en présence d'inhibiteurs à différentes concentrations au cours du temps (Fig V.6).

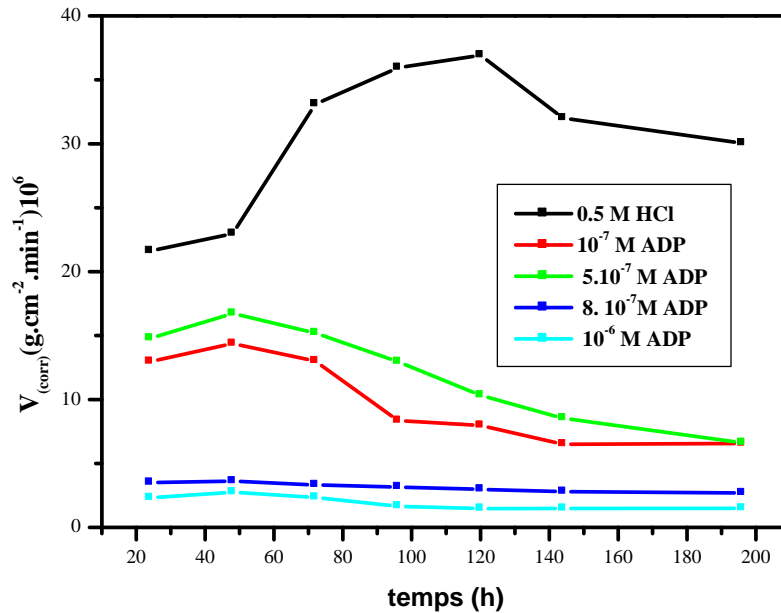


Figure V.6: Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans 0.5M HCl à différentes concentration d'inhibiteur et à 25°C.

La figure V.6 montre clairement que l'addition de l'inhibiteur à différentes concentrations au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion V_{corr} du cuivre. Cette diminution de la vitesse de corrosion est probablement due à l'adsorption de ce composé à la surface métallique par conséquent la réaction de réduction de protons H^+ et de l'oxygène sera donc freinée [6].

D'après les résultats des densités de corrosion obtenus auparavant du tableau V.1. on a opté à calculer l'efficacité de l'inhibiteur à différentes concentrations.

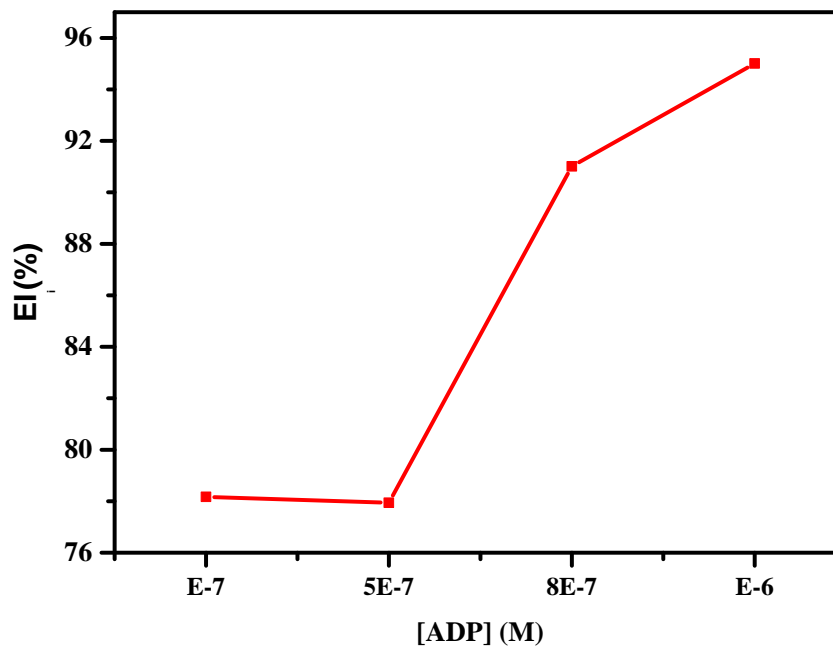
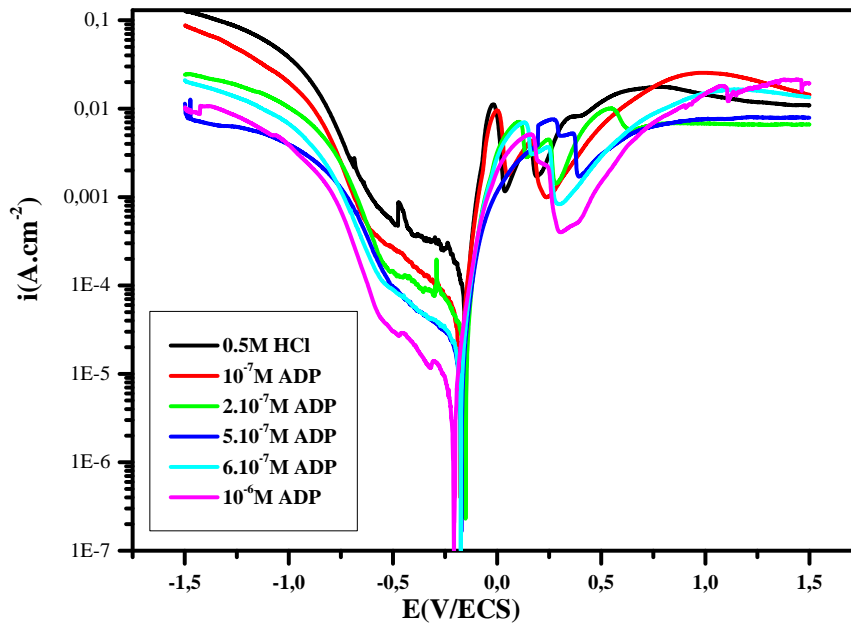


Figure V.7: Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur dans 0,5M HCl à 25°C.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice figure V.7 croît avec la concentration de l'inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction de ce composé (ADP) et son adsorption sur la surface du métal avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs [7]. L'efficacité d'inhibiteur augmente avec la concentration et atteint 96% à 10^{-6} M qui s'avère donc la concentration optimale pour une inhibition efficace.

V.3.2.2. Courbes de polarisation (I-E) :

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques pour le cuivre dans une solution HCl 0.5 M à différentes concentrations de l'inhibiteur (10^{-7} , 2.10^{-7} , 5.10^{-7} , 6.10^{-7} et 10^{-6} M) sont présentées dans la figure V.8. Des courbes similaires à d'autres inhibiteurs ont été décrites dans la littérature. Il apparaît que la présence de l'inhibiteur provoque une diminution remarquable de la densité de corrosion. Ce dernier a un effet significatif sur le taux d'évolution de l'hydrogène et les réactions de dissolution anodique, par conséquent, l'ADP agit comme inhibiteur mixte. Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), l'efficacité d'inhibition EI(%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu 0.5M HCl à 25°C sont rassemblées dans le tableau V.2.



Figures V.8: Courbes de polarisation de cuivre dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur à 25°C.

Tableau V.2: Paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre dans 0.5M HCl sans et avec addition de différentes concentrations d'ADP à 25 °C.

[ADP] (M)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ω .cm ²)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	EI (%)	θ
0	-159	0.208	136.01	-923	70	/	/
10^{-7}	-197	0.070	349.09	-521	63	53.2	0.532
2.10^{-7}	-159	0.041	769.27	-629	82	72.4	0.724
5.10^{-7}	-191	0.027	993.19	-508	70.2	81.5	0.815
6.10^{-7}	-184	0.025	1315.8	-504	89	83.4	0.834
10^{-6}	-216	0.008	3353.48	-471	71	94	0.94

L'efficacité inhibitrice (EI%) et le taux de recouvrement (θ) sont donnés par les équations suivantes :

$$EI(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr\ inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (V.10)$$

$$\theta = \frac{EI(\%)}{100} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr inh}}}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{V.11})$$

Aux termes de ces résultats, les remarques suivantes peuvent être exprimées :

- Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant. La légère modification des branches cathodiques, en absence et en présence de l'inhibiteur, montre que la réaction de réduction des protons à la surface de cuivre n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- De la même manière, dans le domaine anodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant anodique. Ce résultat montre que l'addition de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique de cuivre et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [8].
- L'ajout de l'inhibiteur fait varier légèrement les valeurs de la pente cathodique bc. Ce résultat suggère que le mécanisme de réduction du proton H^+ et l'oxygène n'est pratiquement pas affecté par l'addition de l'inhibiteur [9].
- Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) obtenues ont augmenté dans le milieu inhibé par rapport à un milieu sans inhibiteur et par conséquent le taux de corrosion diminue à des concentrations différentes d'inhibiteurs.

Pour mieux voir l'effet de l'inhibiteur, nous avons superposé les deux courbes à blanc et à 10^{-6}M d'inhibiteur figure V.9. A partir de cette courbe nous pouvons conclure que l'inhibiteur retarde à la fois la dissolution anodique du cuivre et la réduction de l'oxygène. On peut dire que l'ADP est un inhibiteur mixte. La densité de courant (i_{corr}) est de l'ordre de 0.208 mA/cm^2 à blanc et atteint une valeur minimale de 0.008 mA/cm^2 avec une efficacité de 95% pour 10^{-6}M de l'inhibiteur. Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives peut être dû à l'adsorption du composé sur la surface de cuivre avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs [10].

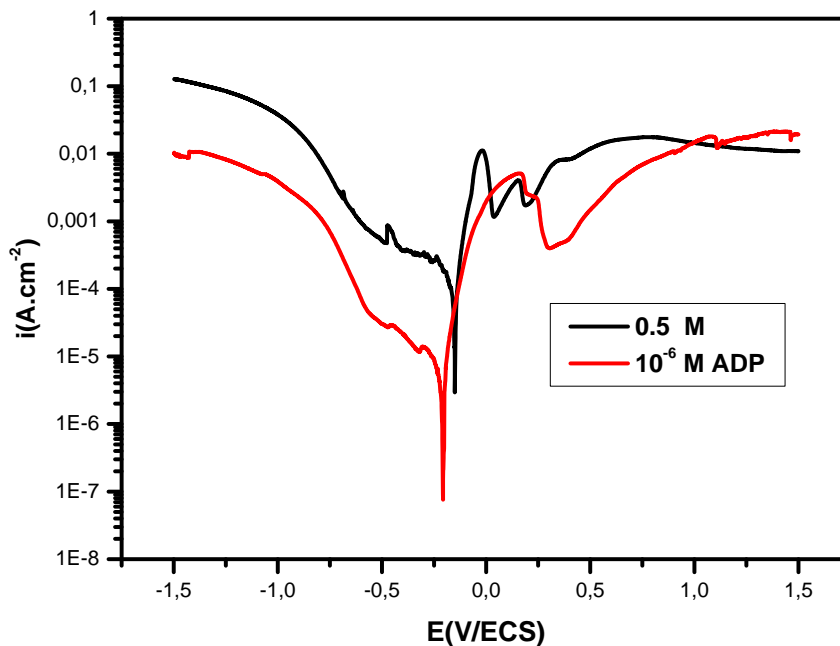


Figure V.9 : Courbes I-E du cuivre dans 0.5M HCl et 10^{-6} M l'inhibiteur à 25°C.

V.3.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'approfondir notre étude, nous avons fait appel à la méthode des impédances électrochimiques. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdale d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 0.01Hz. L'étude de l'action inhibitrice de 10^{-6} M de l'ADP sur la corrosion du cuivre en milieu 0,5M HCl est effectuée à 25°C, par spectroscopie d'impédance après une durée d'immersion de 30min. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagramme de Nyquist (fig. V.10). Comme indiqué dans la bibliographie [11, 12], en l'absence de l'inhibiteur, on distingue deux boucles plus ou moins bien définies, une boucle capacitive aux hautes fréquences et une deuxième boucle aux faibles valeurs de la fréquence. La première boucle est représentative du transfert de charge et la deuxième est attribuée au transport de matière à travers la couche de produits de corrosion. Les paramètres cinétiques déduits de ces digrammes sont regroupés dans le tableau V.3.

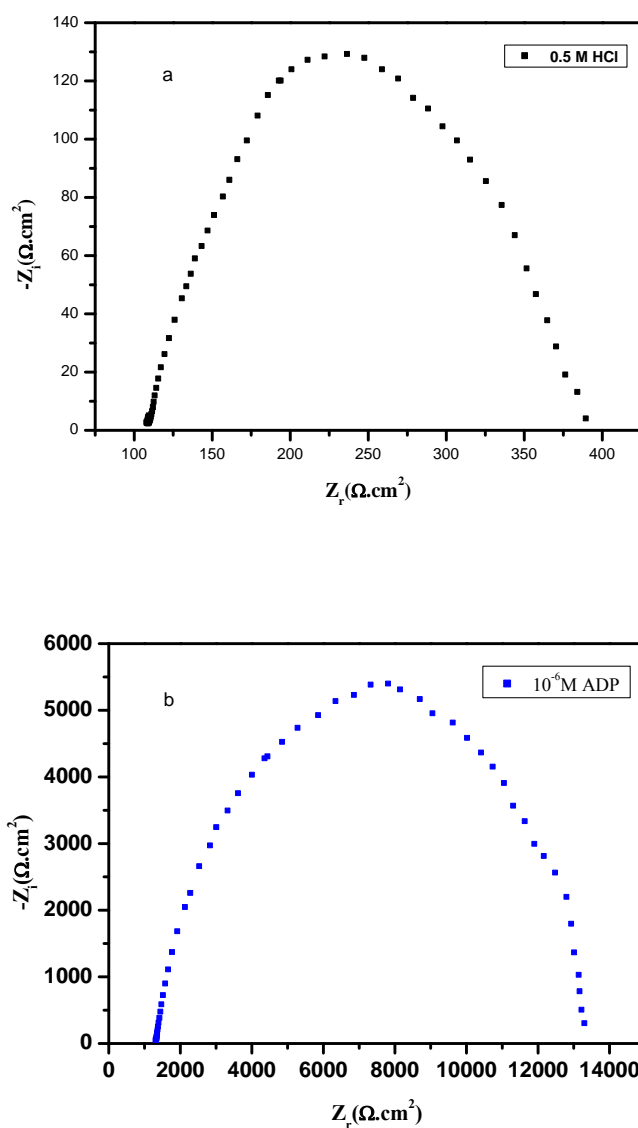


Figure V.10 : Diagrammes individuelle de Nyquist du cuivre dans 0,5 M HCl (a) et avec 10^{-6} M ADP (b) à 25°C.

Tableau V.3: Paramètres d'impédance électrochimique du cuivre immergé dans 0.5 M HCl sans et avec différentes concentrations de l'inhibiteur

[ADP] M	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	EI (%)
0	391,45	3,14	/
10^{-6}	13309,24	0,0022	97,0.5

La capacité de la double couche est calculé selon la relation suivantes :

$$C_{dc} = \frac{1}{2 \times \pi \times f \times RT}$$

D'après les paramètres obtenus nous remarquons que :

- ✓ Les valeurs de R_{tc} et de l'efficacité inhibitrice $EI(\%)$ deviennent plus importantes à 10^{-6} M d'ADP. La résistance de transfert de charge passe de 391,45 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) pour l'acide seul à 13309,24 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) pour 10^{-6} M en ADP.
- ✓ on constate que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité de la double couche C_{dc} . Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du cuivre formant une couche protectrice [13].
- ✓ La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface du cuivre, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [14].
- ✓ Les mesures d'impédance confirment les résultats obtenus par polarisation potentiodynamiques.

V.4. Isothermes d'adsorption

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement θ relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit donc être préalablement connu. Ainsi, la vitesse apparente de corrosion de cuivre inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte θ .

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ (tableau: V. 2) ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption (Fig. V.11). Pour parvenir, les différentes isothermes citées ci-dessus ont été testées.

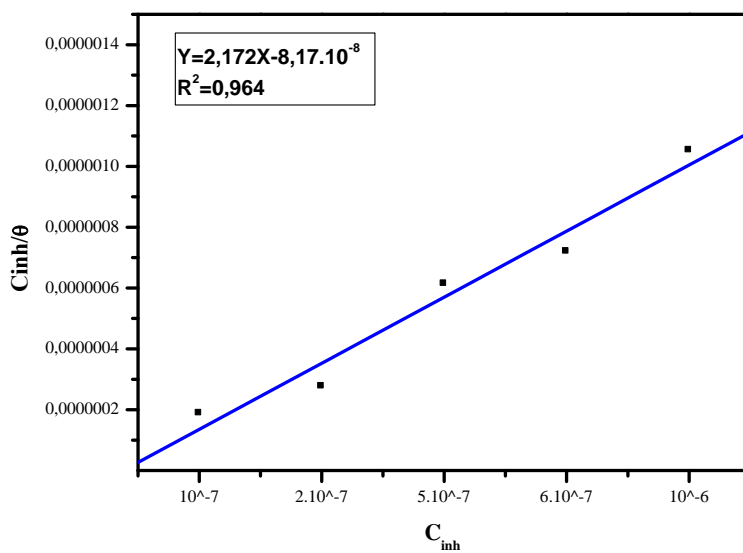


Figure V.11 : Isotherme d'adsorption de languir du cuivre dans HCl 0.5M en présence de l'ADP à différentes concentrations à 25°C.

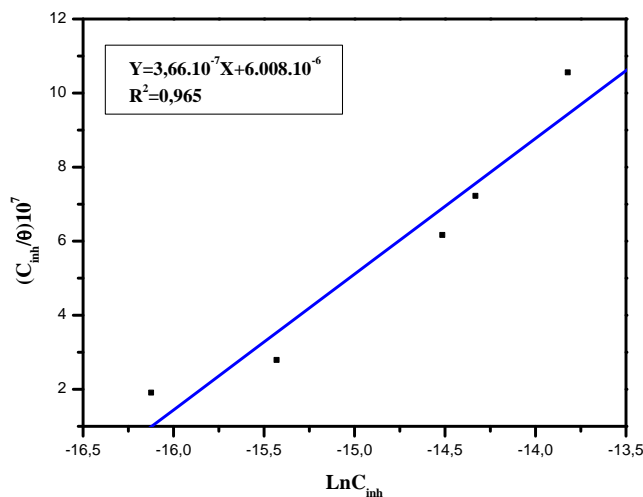


Figure V.12 : Isotherme d'adsorption de Temkin du cuivre dans HCl 0.5M en présence de l'ADP à différentes concentrations à 25°C

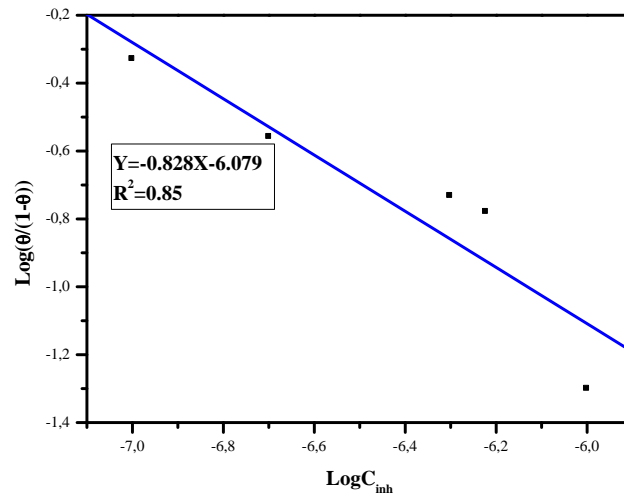


Figure V.13 : Isotherme d'adsorption de El-Alwado du cuivre dans HCl 0.5M en présence de l'ADP à différentes concentrations à 25°C.

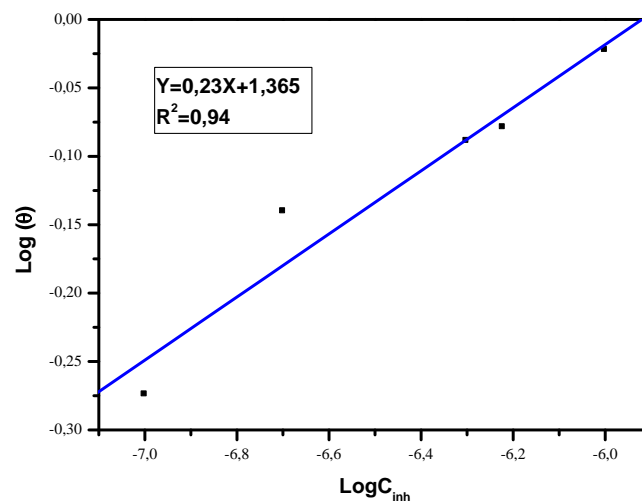


Figure V.14: Isotherme d'adsorptions Freundlich respectivement, du cuivre dans HCl 0.5M en présence de l'ADP à différentes concentrations à 25 °C.

D'après les courbes des isothermes d'adsorptions (Fig. V.11.12.13.14), le modèle retenu est celui qui correspond au modèle de Langmuir. Toutefois en analysant les équations des droites expérimentales obtenues nous remarquons que les pentes sont légèrement différentes de l'unité, pour le modèle de Langmuir $R^2=0.964$. Ce résultat met en évidence la formation de plusieurs molécules des phosphonates sur la surface du métal (pente inférieure à l'unité) et montre que l'inhibiteur occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à l'unité). Ainsi les paramètres thermodynamiques ont été calculés à partir du modèle de Langmuir [15].

La valeur de la constante d'équilibre (K_{ads}) a été calculée. K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -2.303 RT \log(55.5K_{ads}) \quad (V.12)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}). Les valeurs de K_{ads} et l'énergie libre ΔG_{ads}° , calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont respectivement égales à 10^7L mol^{-1} et -12 kJ/mole . La valeur négative de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

V.5. Effet de la température

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique du cuivre dans une solution de 0.5M HCl en absence et en présence d'inhibiteur étudié à une concentration de 10^{-6} M à différentes températures comprises entre 20 à 60 °C (Fig. V. 15).

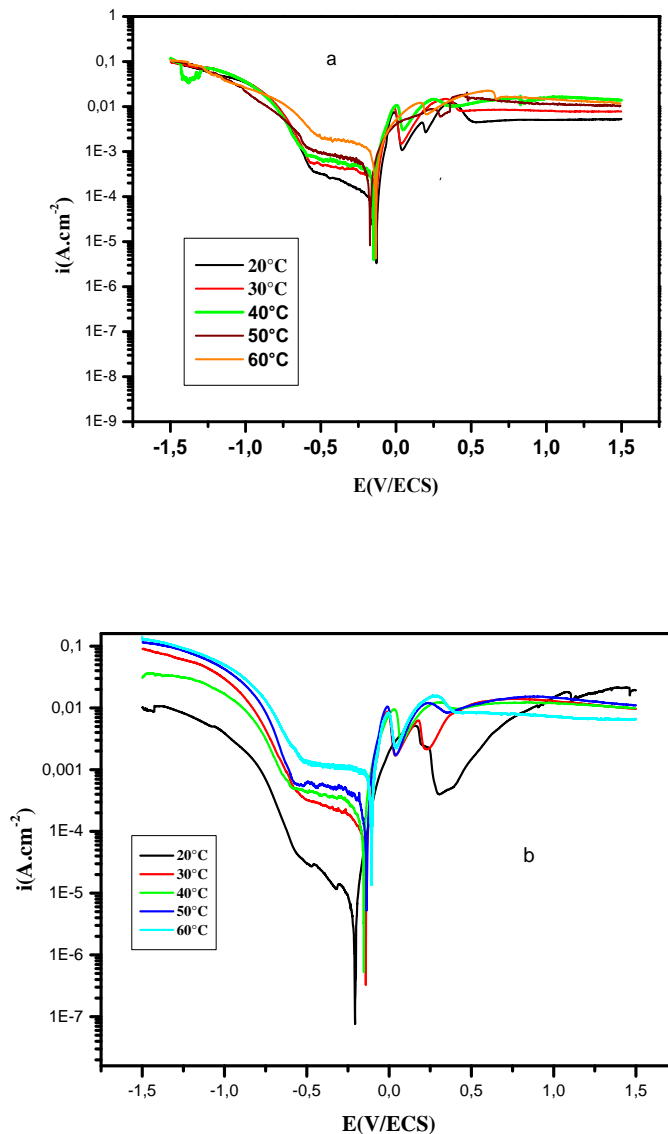


Figure V.15: Courbes de polarisation du cuivre en milieu 0.5MHCl (a) contenant 10^{-6} M de l'inhibiteur (b) à différentes températures.

D'après ces courbes, nous constatons que :

- Les densités de courant anodiques augmentent avec l'accroissement de la température de 20 à 60°C, les courbes dans la partie cathodique sont pratiquement bien séparées, indiquant

que la réduction de l'hydrogène à la surface de cuivre se fait selon le même mécanisme dans tout le domaine de température étudié.

➤ Le potentiel de corrosion est peut modifier par l'accroissement de la température de 20 à 60°C.

Les valeurs des densités du courant de corrosion (i_{corr}), potentiels de corrosion (E_{corr}), sont données dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Influence de la température sur les paramètres électrochimiques du cuivre en milieu HCl 0.5 M sans et avec addition de différents températures à 10^{-6} M d'ADP

T (°C)	à blanc		10^{-6} M d'ADP		EI (%)
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (A/cm ²)	
20°C	-159	0.208	-216	0.008	94
30°C	-140	0.316	-165	0.159	49
40°C	-159	0.433	-178	0.207	38
50°C	-140	0.5866	-153	0.385	33
60°C	-134	1.25	-102	0.951	24

D'une manière générale, les valeurs de i_{corr} augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution (tableau V.4). L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Ainsi, l'efficacité inhibitrice diminue quand la température augmente

V.6. Calcul de l'énergie d'activation

Les phénomènes d'adsorption peuvent être expliqués en utilisant les paramètres thermodynamiques. Deux principaux types d'interaction décrivent souvent l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface des métaux à savoir: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Il a été suggéré [16] que les molécules physisorbées se joignent à la partie cathodique et retardent la dissolution du métal en inhibant la réaction cathodique alors que celles chimisorbées protègent les zones anodiques et réduisent la réactivité du métal.

Les classements des inhibiteurs reposent sur la comparaison des énergies d'activation obtenue en leurs présence (E_a^i) ou non E_a [17].

- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatiques (liaisons faibles). Ce type de liaison est sensible à la température et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$ quant à eux, engendrent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma [18] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. Putilova et coll[19] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption.

Ainsi à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

- les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion: la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [19]. Pour élucider les propriétés inhibitrices du composé, le modèle cinétique est employé. La dépendance entre le courant de corrosion et l'inverse de la température est de type Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de l'équation suivante :

$$i_{\text{corr}} = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{V.13})$$

Où

i_{corr} : Densité du courant de corrosion.

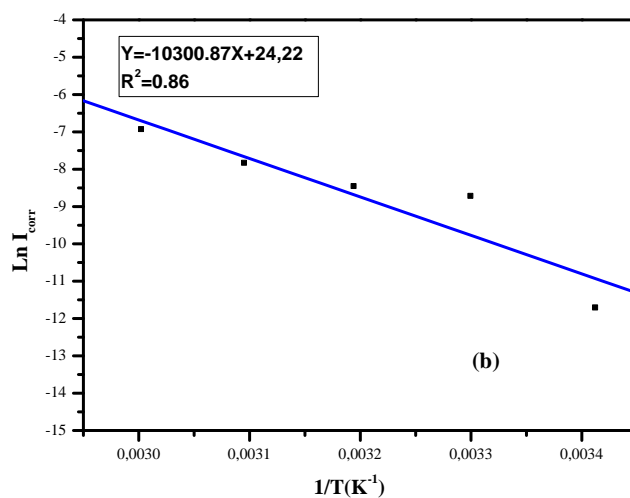
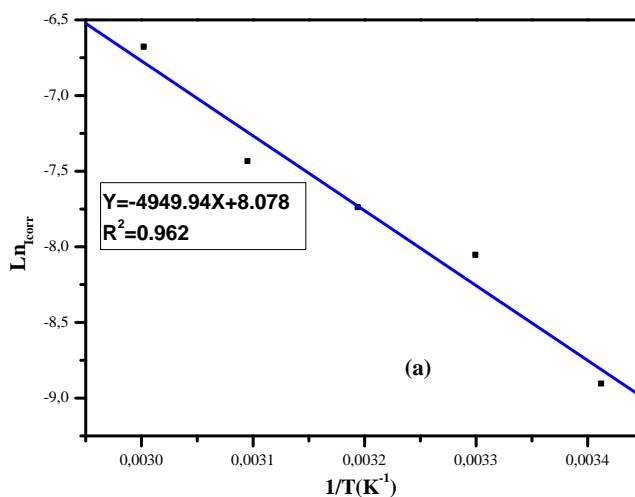
A: Constante de fréquence.

E_a : Énergie d'activation.

T : Température absolue en K.

R: Constante des gaz parfaits.

La variation de $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de $(1/T)$ en absence et en présence d'ADP sont données, à la concentration 10^{-6}M sur la figure V.16. Les courbes obtenues sont linéaires et permettent d'estimer les énergies d'activation et les facteurs de fréquence à partir des pentes. Les paramètres cinétiques sont reportés dans le tableau V.5.



Figures V.16: Variation de $\text{Ln}(I_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$ pour la solution de HCl à 0.5 M

Sans (a) et avec inhibiteur ADP à 10^{-6} M (b).

Tableau V.5 : Valeurs des énergies d'activation et des facteurs de fréquences en présence et en absence de l'inhibiteur.

[ADP] (M)	A	E_a (kJ/mol)	Facteur de corrélacion
0	3222,78	43,65	0,963
10^{-6}	$3,3 \cdot 10^{10}$	85,574	0,858

L'inspection des données du tableau V. 5 montre que :

- ✓ l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'inhibiteur ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique dans ces conditions. Cette augmentation de E_a suggère que la vitesse de formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieure à sa destruction et la dissolution du cuivre n'a pas lieu à la surface du métal.
- ✓ L'augmentation de E_a en présence de l'ADP indique un processus de physisorption ou une faible interaction chimique entre les molécules d'ADP et la surface du cuivre (chimisorption) [20,21].
- ✓ Il faut cependant remarquer que le processus de physisorption est très sensible à l'augmentation de la température alors que nous avons enregistré des rendements satisfaisant même à haute température ce qui indique l'interaction de la chimisorption.

Références

- [1]: K. Zoulikh, « inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole », docteur de l'université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [2]: N. Aliouane, « synthèse, caractérisation de nouveaux complexes des molécules des phosphonates et étude de leurs propriétés électrochimiques », Doctorat science, université Ferhat Abbas-ufas (Algerie), 2010.
- [3]: El-Sayed M. Sherif, A. El-Danaf, Mahmoud, S. Soliman, A.A. Almajid, « Corrosion Passivation in Natural Seawater of Aluminum », Alloy 1050 Processed by Equal-Channel-Angular Press, Int. J. Electrochem. Sci, 7 (2012) In Press.
- [4]: El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Corros. Sci., 50 (2008) 3439.
- [5]: N. Aliouane, « Synthèse, Caractérisation de nouveaux complexes des molécules des phosphonates et étude de leurs propriétés électrochimiques », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Setif, 2010.
- [6]: Zenasni Choukria, « étude de l'inhibiteur de corrosion de l'acier doux par des copolymères à base du Poly(4-vinylpyridine) », mémoire de master en chimie, université Abou-bakr Belkaid-Tlemcen.
- [7]: H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [8]: I. Ichochou, « Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 », Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2011.
- [9]: N. Pujol, « Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton », thèse de doctorat, Université de Paris, 2004.
- [10]: M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [11]: M. Duprat, thèse de docteur d'état INP, 1981.
- [12]: D. You, N. Pebere, F. Dabosi, Corros. Sci. 34 (1993).
- [13]: M. Faustin; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [14]: E. Luminița, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, 2005.

[15]: R.F.V.Villamil, I.P. Corio, J. C. Rubin, S.M.L. Agostinho, *Electronal. Chem.* 472 (1999) 112.

[16]: N. Hackermen, E.L. Cook, *J.Electrochem. Soc.*, 97 (1950) 2.

[17]: O.Radovici, Proc. 7 th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330.

[18]: G.K. Gomma. « Mecanism of corrosion behavior of carbon steel in tarttric and malic acid in the presence of Fe^{+2} ion », *Mater. Chem. Phys.*, 52(1998) 1379.

[19]: L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik , *Metal. Corros.Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, (1960) 196

[20]: A. Popova, E. Socolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45(2003)33.

[21]: A.S. Algaber, E.M. EL-Nemna, M.M. Saleh, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 26.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail a porté sur l'inhibition de la corrosion de cuivre en présence d'une nouvelle molécule organique acide diphosphonique (ADP) dans un milieu acide chlorhydrique 0,5M. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse «gravimétrie » et pour les méthodes électrochimiques « stationnaire et transitoire ».

Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- ❖ L'étude gravimétrique montre que l'addition de composé étudié provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion. La présence de l'acide diphosphonique (ADP) présente une meilleure efficacité inhibitrice de 96% à 10^{-6} M.
- ❖ La méthode électrochimique stationnaire révèle que dans le domaine anodique et cathodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de cuivre avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs dans le domaine cathodique. Et montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique de cuivre et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ .
- ❖ La méthode électrochimique transitoire montre que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité double couche C_{dc} et augmente celle de la résistance de transfert de charge. La diminution de C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de cuivre formant une couche protectrice.
- ❖ L'adsorption de l'acide diphosphonique a été modélisée et suit l'isotherme de Langmuir.
- ❖ La valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- ❖ L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice de la molécule a été faite dans l'intervalle 20 à 60°C. Le pouvoir inhibiteur de cette molécule décroît avec l'accroissement de la température.
- ❖ l'énergie d'activation est faible comparé à celle en présence de l'inhibiteur ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique dans ces conditions. Cette augmentation de E_a suggère que la vitesse de formation et d'adsorption du film inhibiteur est supérieure à sa destruction et la dissolution du cuivre n'a pas lieu à la surface du métal.

Conclusion générale

Sur la base des résultats obtenus on peut dire que cette molécule à base de phosphonate est un bon inhibiteur de la corrosion du cuivre dans un milieu HCl 0.5M même à très faible concentration .

Résumé :

Le présent travail est consacré à l'étude d'inhibition de corrosion de cuivre dans une solution de 0.5 M HCl au présence de composé organique disphophonique , au moyen de différentes techniques électrochimiques comme courbe de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimie. Les résultats obtenus montrent que le composé inhibe efficacement la corrosion de cuivre lorsque celui-ci est immergé directement dans la solution corrosive contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec sa concentration. Le inhibiteur présente une meilleure efficacité inhibitrice de 95 % à 10^{-6} M d'ADP. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de cuivre . L'étude a montré que l'adsorption du disphophonate réalisé l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Abstract

The present work is devoted to the study of corrosion inhibition of copper in a solution of 0.5 M HCl in the presence of disphosphonic organic compound, using different electrochemical techniques such as polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained show that the compound effectively inhibits copper corrosion when it is immersed directly in the corrosive solution containing the dissolved molecules of the inhibitor. The inhibitory efficacy of this compound increases with its concentration. The inhibitor has a better inhibitory efficacy of (95%) at 10^{-6} M. This inhibitor has a mixed inhibition character and acts by simple adsorption by blocking the active sites of the copper surface. The study showed that the adsorption of the disphosphonic achieved the Langmuir adsorption isotherm.