

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière

## MEMOIRE DE MASTER

**Domaine :** Sciences de la Matière

**Filière :** Chimie

**Option :** Chimie des molécules et des matériaux inorganiques

**Par :**

**LAGGOUN RIM**

**THEME**

---

**Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre  
par quelques molécules à base d'amine dans un  
milieu acide**

---

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. GHERIB Abed el aziz

M.C.A

Président

Mr. FERHAT Mahmoud

M.C.B

Examineur

Mr. ABDELMOUIZ Ahmed

M.A.B

Examineur

Mr. HAMDY Ahmed

M.A.A

Rapporteur

**Année Universitaire 2014/2015**

## **Remerciements**

Tous d'abord je remercie mon grand DIEU pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de physico-chimie et au laboratoire de physique au centre de recherche à l'université de Laghouat.

Au premier temps je remercie mon encadreur Monsieur HAMDI Ahmed pour l'aide et la facilité des tâches lors de la préparation de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur Dr. SAIDAT Boubakeur pour ces encouragements quotidiens, sa disponibilité, et bien sur son aide.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés aussi à Monsieur le Dr. FERHAT Mahmoud, pour tous ses conseils.

Je souhaite ensuite à remercier tous les membres du jury pour la confiance qu'ils m'ont accordée et l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce travail.

Je ne peux évidemment pas oublier de remercier BEN GUETTACH Meriem et DJEKIDAL Hanane qui m'a beaucoup soutenu dans ce travail.

Je tiens encore à exprimer mes sincères remerciements à tous les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à effectuer ce travail.

Laggoun Rim

## *Dédicaces*

*A mes très chers et  
adorables parents qui sont toujours  
ma source de courage et de réussite.*

*A mon oncle Benghouini Saleh.*

*A mes frères et mes sœurs.*

*A toute ma famille.*

*A tous mes amis.*

## Liste des figures

### Chapitre. I : Bilan bibliographique

Fig.I.1 : Les différentes types de corrosion.....	4
Fig.I.2 : Diagramme de pourbaix de Cu en milieu aqueux à 25 °C .....	5
Fig.I.3 : Diagramme de pourbaix de Cu en milieu chloruré à 25 °C .....	6
Fig.I.4 : Classements des inhibiteurs .....	8
Fig.I.5 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte .....	10

### Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

Fig.II.1 : Courbe de potentiel libre du cuivre dans 0.5 M de HCl obtenue à la température ambiante.....	19
Fig.II.2 : Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel ...	20
Fig.II.3. : Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faible amplitudes autour d'une valeur stationnaire $E_c$ .....	21
Fig.II.4 : Représente diagramme de Nyquist.....	22
Fig.II.5 : Diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte.....	23
Fig.II.6 : Schéma représente l'électrode de travail.....	25
Fig.II.7 : Courbes de polarisation du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante. ....	27
Fig.II.8 : La courbe de $i_{corr} = f(C)$ . ....	29

### Chapitre. III : Etude par les méthodes stationnaires

Fig.III.1 : Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de l'EDTA à température ambiante.....	32
Fig.III.2 : La protonation de la Thiourée en milieu acide .....	33
Fig.III.3 : La forme tautomérie de la Thiourée en milieu acide .....	34
Fig.III.4 : Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de Thiourée à température ambiante.....	34
Fig.III.5 : la protonation de l'urée en milieu acide .....	36

Fig.III.6 : Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations d'urée à température ambiante.....	36
Fig.III.7 : Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de NaSCN à température ambiante.....	38
Fig.III.8 : Spectre IR de Thiourée et Thiourée avec le cuivre. ....	40
Fig.III.9 : Spectre IR de: EDTA et EDTA avec le cuivre. ....	42
Fig.III.10 : Spectre IR de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre de 400 à 500.....	42

#### **Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires**

Fig.IV.1: Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentration de l'EDTA. ....	47
Fig.IV.2: Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentration de la Thiourée. ....	48
Fig.IV.3: Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentration d'urée. ....	50
Fig.IV.4: Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentration du thiocyanate de sodium.....	51
Fig.IV.5: Représente les trois diagrammes d'impédance électrochimique : expérimentale, calculé, et simulé obtenus à la concentration $10^{-3}$ M de l'urée par EIS Spectrum Analyser. ....	53
Fig.IV.6: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface de cuivre/électrolyte. ...	54
Fig.IV.7: Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration de l'EDTA. ....	55
Fig.IV.8 : Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration de la Thiourée. ....	56
Fig.IV.9: Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration de l'urée. ....	57
Fig.IV.10: Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration du thiocyanate de sodium.....	58

## Liste des tableaux

### Chapitre. I : Bilan bibliographique

Tab.I.1 : Classement des quelques inhibiteurs de la corrosion spécifique pour le cuivre ....12

### Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

Tab.II.1 : La forme complexe pour les trois éléments passifs.....23

Tab.II.2 : les propriétés physico-chimiques pour les quatre inhibiteurs utilisés.....26

Tab.II.3 : Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.....27

### Chapitre. III : Etude par les méthodes stationnaires

Tab.III.1 : Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur EDTA à température ambiante.....32

Tab.III.2 : Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur Thiourée à température ambiante.....35

Tab.III.3 : Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur urée à température ambiante.....37

Tab.III.4 : Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur NaSCN à température ambiante.....38

Tab.III.5 : Des photographies à différents agrandissements obtenus après 19 jours d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs suivants : EDTA, Thiourée, Urée.....39

Tab.III.6: Comparaison entre les spectres IR de thiourée et le thiourée avec le cuivre.....41

Tab.III.7: Comparaison entre les spectres IR de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre.....43

### Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires

Tab.IV.1 : Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de l'EDTA.....47

Tab.IV.2 : Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de la Thiourée.....48

Tab.IV.3 : Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence d'urée.....50

Tab.IV.4 : Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de la thiocyanate de sodium.....52

Tab.IV.5 : Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de l'EDTA.....	55
Tab.IV.6 : Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de la Thiourée.....	56
Tab.IV.7 : Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de l'urée.....	57
Tab.IV.8 : Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de la thiocyanate de sodium.....	58



# Sommaire

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

## Chapitre. I : Bilan bibliographique

I. 1. Introduction .....	3
I. 2. Définition de la corrosion .....	3
I. 3. Les différentes types de corrosion .....	3
I. 4. Le milieu agressif.....	5
I. 5. Le comportement électrochimie de cuivre dans un milieu aqueux .....	5
I. 6. Le comportement électrochimie de cuivre dans un milieu chloruré .....	6
I. 7. Lutte contre la corrosion par inhibiteurs .....	7
I.7.1) Définition de l'inhibiteur de corrosion .....	7
I.7.2) Propriété et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion .....	7
I.7.3) Facteurs affectant l'efficacité de l'inhibiteur .....	7
I.7.4) Les classes d'inhibiteurs .....	8
I. 8. Les inhibiteurs utilisés pour le cuivre à différents milieux corrosifs .....	11
I. 9. Conclusion .....	14

## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>16</b>
II.2. Polarisation électrochimique .....	16
II.2.a. Le principe .....	16
II.2.b. L'équation de Butler-Volmer et les approximations de Tafel .....	17
II.2.c. Le potentiel d'abandon .....	18
II.2.d. Courbes de polarisation .....	19
II.2.e. Courbes de Tafel .....	19
II.3. La spectrométrie d'impédance électrochimique.....	20
II.3.a. Principe.....	20
II.3.b. Diagramme de Nyquist .....	21
II.3.c. Diagramme de Bode .....	22
II.3.d. Impédance d'un circuit électrique.....	22
II.3.e. Circuit équivalent d'un système électrochimique .....	23
II.4. Matériau utilisé .....	24
II.5. Dispositifs et protocoles expérimentaux .....	24

II.5.a.	Appareillages .....	24
II.5.b.	Cellule électrochimique .....	24
II.5.c.	Elaboration de l'électrode de travail .....	24
II.5.d.	Electrode de référence et contre-électrode .....	25
II.6.	Les inhibiteurs testés .....	25
II.7.	Le milieu électrolytique .....	27
II.8.	Conclusion .....	29

### **Chapitre. III : Etude par les méthodes stationnaires**

III.1.	Introduction .....	31
III.2.	Etude de l'inhibition par la polarisation électrochimique .....	31
III.2.a.	Les courbes de polarisation en présence et en absence de l'éthylène diamine tétra-acétique .....	31
III.2.b.	Les courbes de polarisation en présence et en absence de la Thiourée .....	33
III.2.c.	Les courbes de polarisation en présence et en absence de l'urée .....	36
III.2.d.	Les courbes de polarisation en présence et en absence du Thiocyanate de sodium ( NaSCN) .....	37
III.3.	La spectroscopie infrarouge et le microscope optique .....	39
III.2.a.	Discussion des photographies de microscope optique .....	39
III.2.b.	Les spectres d'infrarouge de Thiourée et Thiourée avec le cuivre .....	40
III.2.c.	Les spectres d'infrarouge de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre .....	42
<b>III.4.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>44</b>

### **Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires**

IV.1.	Introduction .....	46
IV.2.	Les présentations expérimentales d'impédance électrochimique .....	46
IV.2.a.	Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'éthylène diamine tétra-acétique .....	46
IV.2.b.	Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence de la thiourée .....	48
IV.2.c.	Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'urée .....	49
IV.2.d.	Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique du thiocyanate de sodium .....	51
IV.3.	La simulation des résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique .....	52
IV.3.a.	Le circuit électrique équivalent .....	53

IV.3.b. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'éthylène diamine tétra-acétique.....	55
IV.3.c. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence de la thiourée .....	56
IV.3.d. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'urée .....	57
IV.3.e. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence du thiocynat de sodiu.....	58
IV.4. Conclusion .....	59
Conclusion générale .....	61

### Introduction générale :

Le cuivre est le plus vieux métal au monde puisqu'il est connu depuis environ 9000 ans av. J.C. C'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement après l'aluminium à cause de ses propriétés remarquables. Il connaît de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans les industries chimiques, les centrales thermiques, nucléaires et, récemment dans l'industrie de l'électronique.

Les solutions acides et surtout l'acide chlorhydrique est largement utilisé dans des nombreux secteurs industrielle. L'agressivité de cet acide provoque l'attaque des matériaux métalliques, et ainsi la corrosion qui présente une source de gaspillage de matière.

L'une des méthodes les plus importantes dans la protection contre la corrosion du cuivre est l'utilisation des inhibiteurs, ce sont généralement des molécules qui contiennent les hétéroatomes (l'azote, le soufre, ...ect) dans leur structure.

L'efficacité de ces molécules est évaluée à l'aide de méthodes électrochimiques, tels que : la voltampérométrie, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)...ect.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de quatre inhibiteurs : l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), la thiourée, l'urée, le thiocyanate de sodium, sur la corrosion du cuivre en milieu de 0.5 M d'acide chlorhydrique.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres, le premier consacre à une étude bibliographique sur la corrosion du cuivre de façons générale, et aussi sur les inhibiteurs de corrosion qui sont utilisés pour la protection des métaux. Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques (la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique), le dispositif et les protocoles suivis expérimentalement, et une étude du milieu corrosif.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans deux chapitres (III et IV) : le chapitre trois consiste à l'interprétation des résultats obtenus par la polarisation électrochimique, le microscope optique et la spectroscopie infrarouge. Le dernier chapitre focalise à l'explication des résultats parvenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique, et par la simulation.

---

## **Chapitre. I : Bilan bibliographique**

---

### **I. 1. Introduction :**

La corrosion est un problème plus important dans l'industrie qui menace les matériaux métalliques. De cette raison les inhibiteurs ont été introduits dans le milieu corrosif, pour inhiber la dégradation et augmenter sa résistance contre la corrosion.

Ce chapitre présente une recherche bibliographique générale sur la corrosion, le milieu agressif et les inhibiteurs de la corrosion.

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

La corrosion est définie comme une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, habituellement le métal, et de son environnement qui produit une détérioration du matériau et de ses propriétés [1].

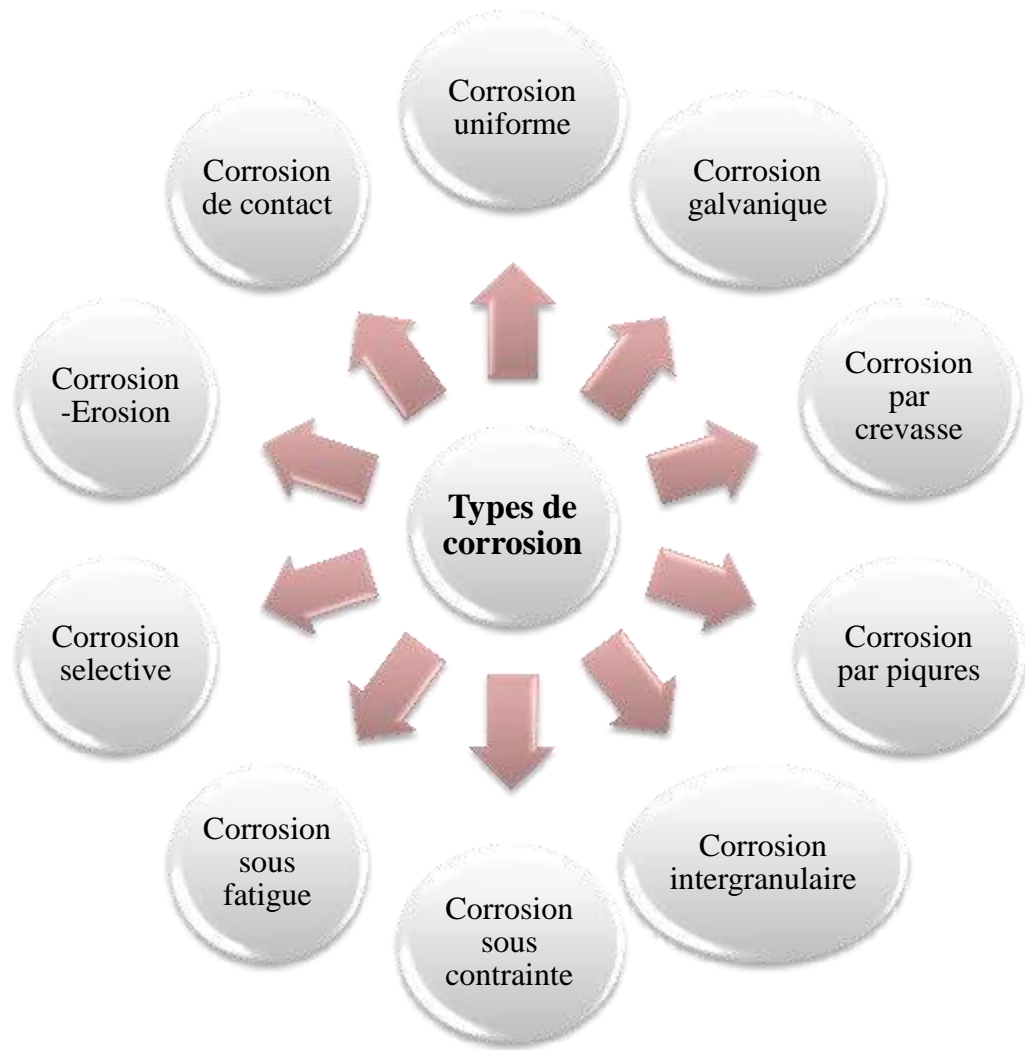
D'autres définitions décrivent que corrosion est la métallurgie extractive en sens inverse qui est attendu puisque les métaux sont thermodynamiquement moins stables dans leurs formes élémentaires que dans leurs formes composées que les minerais [1].

### **I. 3. Les différentes formes de corrosion (les aspects de la corrosion) :**

De nombreux concepts ont été appliqués pour classer la corrosion en catégories, En raison de l'interaction complexe entre un produit et son environnement .Des systèmes ont mis au point pour classer la corrosion par : le type d'attaque, le taux d'attaque, la morphologie de l'attaque, ou les propriétés de l'environnement, qui peut changer dans le processus de corrosion [2].

Les plus importants sont la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse, corrosion intergranulaire, et ceux qui l'accompagne mécanique corrosion sous contrainte et la corrosion sous fatigue. Les deux derniers sont les plus redoutés [2].

La plupart des échecs proviennent de la corrosion par piqûres .la corrosion uniforme se produit presque toujours dans la pratique mais conduit rarement à l'échec, la fig.I.1 représente les différentes types de corrosion qui peuvent exciste [2].



**Fig.I.1** : Les différentes formes de corrosion.

Les dix formes de corrosion peuvent être divisés en trois groupes:

- ◆ **Groupe I** :Ceux facilement identifié par examen visuel
- ◆ **Groupe II** : Ceux qui peuvent nécessiter supplémentaire moyens d'inspection
- ◆ **Groupe III** : Ceux qui devrait habituellement être vérifiée par microscopie électronique à balayage optique ou microscope, même se ils sont parfois apparente à l'oeil nu [2].

### **I.3.a) Corrosion uniforme ou généralisée:**

Il s'agit d'une dissolution uniforme de la surface métallique[3]dans un milieu corrosif par une réaction chimique ou électrochimique[4]. la corrosion uniforme se déroule à la même vitesse sur toute la surface considérée[3].

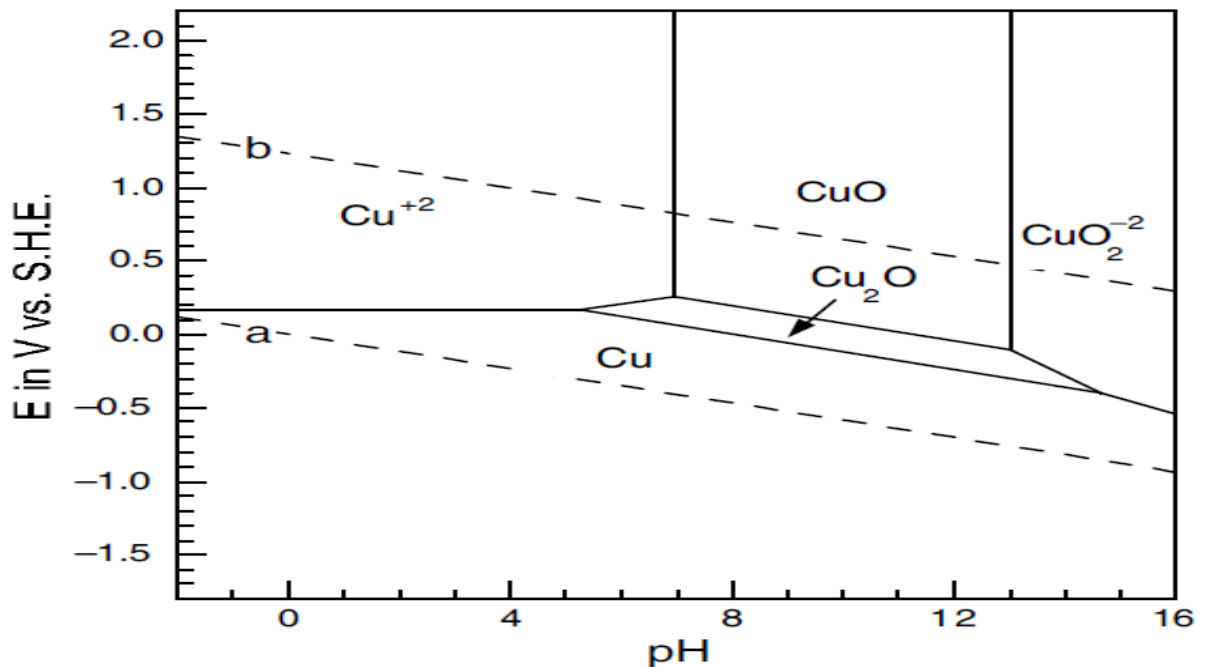
Le taux de corrosion peut être déterminé à partir par la perte de poids moyenne par unité de surface sur une période de l'exposition[2].

### I. 4. Le milieu agressif :

L'acide chlorhydrique HCl est une matière corrosive, liquide toxique, dangereux qui réagit avec la plupart des métaux pour former du gaz d'hydrogène explosif et provoque des brûlures graves, une irritation des yeux et des muqueuses. Elle est faite par absorption du chlorure d'hydrogène dans l'eau. l'acide pur est produit par le chlore et combustion de l'hydrogène [5].

l'acide chlorhydrique est un acide important avec des nombreuses utilisations, y compris dans le décapage de l'acier, le traitement des puits de pétrole, le nettoyage et le traitement chimique, la réduction du minerai, la production de nombreux chlorures, la production de chlore, et la transformation des aliments...etc [5].

### I. 5. Le comportement électrochimie de cuivre dans un milieu aqueux :



**Fig.I.2 :** Diagramme de pourbaix de Cu en milieu aqueux à 25 °C [6].

Pourbaix a pu à partir des données thermodynamiques de tracer les diagrammes potentiel-PH pour la plus part des éléments chimiques, ces diagrammes permettent de classer les composés dans différents domaines de stabilisation, et chaque domaine est défini par une espèce majoritaire stable et observable[7].

Dans le diagramme de cuivre on peut distinguer trois domaines :

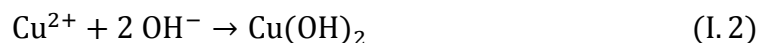
- L'immunité : le cuivre est sous forme métallique Cu(0).
- La passivation : le cuivre précipite sous forme d'un hydroxyde ou d'un oxyde.
- La corrosion : le cuivre passe en solution sous forme ionique.

## Chapitre. I : Bilan bibliographique

Sur le diagramme du cuivre et en milieu acide le métal Cu s'oxyde en  $\text{Cu}^{2+}$  selon la réaction électrochimique suivante [7] :



Lorsque le pH augmente l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est précipité en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  par la réaction chimique (I.2) [7] :

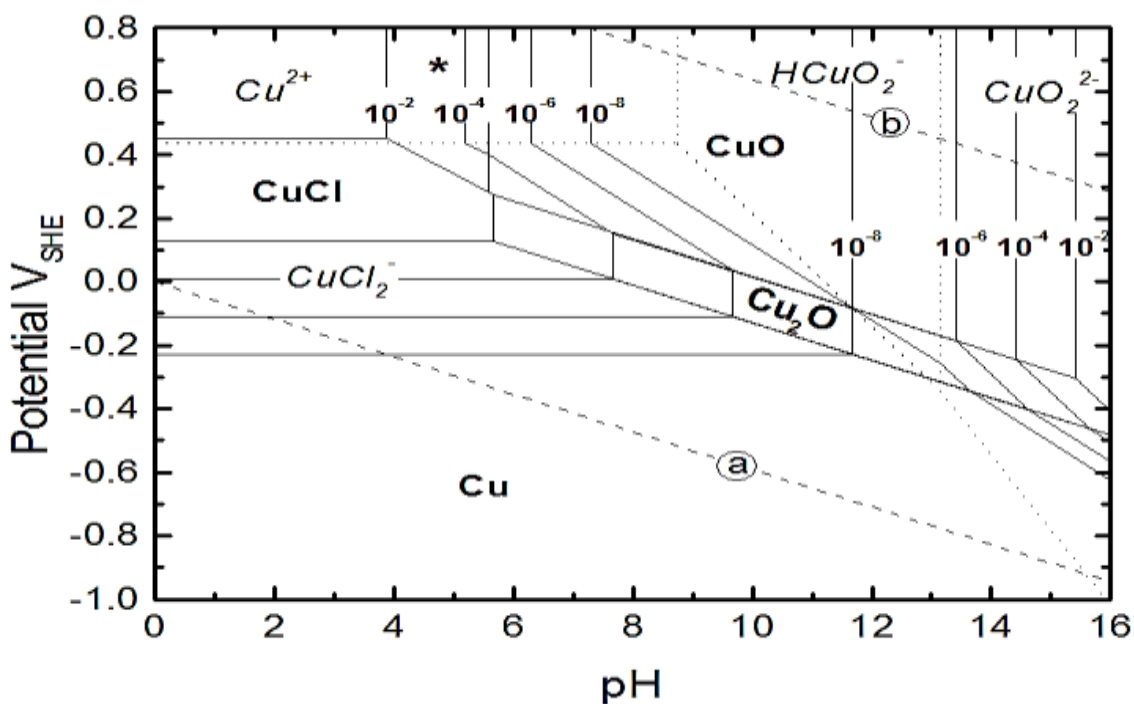


Pratiquement, l'hydroxyde se déshydrate spontanément pour former  $\text{CuO}$  [7].



Quand le pH augmente, les oxydes et les ions hydroxo  $\text{CuO}_2^{2-}$  peuvent se former sous une influence considérable sur le potentiel du métal [7].

### I. 6. Le comportement électrochimie de cuivre dans un milieu chloruré :



**Fig.I.3** : Diagramme de pourbaix de Cu en milieu chloruré à 25 °C [8].

Le mécanisme suivant a été proposé pour illustrer les réaction électrochimique de cuivre dans une solution de 0.5M de HCl [9] :

la réaction (I. 4) représente une dissolution anodique du cuivre et la formation du sel de chlorure cuivreux  $\text{CuCl}$



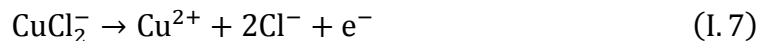
A l'aide d'existence des ions chloruré dans le milieu, le complexe de chlorure cuivreux  $\text{CuCl}_2^-$  est formé par la réaction (1.5)



le produit de corrosion CuCl peut être réduit partiellement comme il décrit dans la réaction (I. 6), puis la concentration de  $\text{Cl}^-$  augmente à la interface du cuivre, ce qui conduit à une dissolution rapide du cuivre par la réaction (I.5),et par conséquent la couche de sel est augmente, ce qui signifie que il existe une concurrence entre la dissolution et la précipitation de cuivre sur le film.



la dissolution du complexe chlorure cuivreux (l'oxidation de Cu(I)) est montré par la réaction (I. 7)



### I. 7. Lutte contre la corrosion par inhibiteurs :

#### I.7.1) Définition de l'inhibiteur de corrosion :

L'inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui augmentent la résistance à la corrosion lorsqu'il est ajouté à une solution (généralement en petites quantités)[6].

#### I.7.2) Propriété et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion :

La proportion d'inhibiteur varie généralement entre 0.1 et 2% en volume de solution d'acide selon les facteurs en jeu et ce pour une protection de l'ordre 95 à 99% [10].

Les inhibiteurs de corrosion diminuent ou empêchent les réactions électrochimiques du métal avec son environnement par leur action interface métal / solution. l'augmentation de la résistance à la corrosion peut être mesurée par divers paramètres. Dans la corrosion uniforme, la vitesse de corrosion diminue à partir de certaines général  $i_0$  de valeur (sans inhibiteurs) une valeur  $i$  inhibée, et pour cent d'inhibition (% I) est donnée par[6]:

$$\% \text{ IE} = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100$$

#### I.7.3) Facteurs affectant l'efficacité de l'inhibiteur :

- L'acide
  - Selon le type d'acide utilisé et sa concentration.
- L'nhibition
  - Une forte solubilité risque d'entraîner une protection réduite alors qu'une solubilité faible exige une dispersion élevée pour obtenir une protection efficace.

## Chapitre. I : Bilan bibliographique

- La protection peut être renforcée en augmentant la concentration de l'inhibiteur par contre, cela risque de provoquer des difficultés dans la formation (mouillabilité à l'huile).
  - Le problème de sa compatibilité se pose avec les solvants mutuels, additifs très courants. Cela conduit à des ajustement, fonction des différents facteurs en jeu : température, solution d'acide, etc.
- Autres
- La température, facteur important, conditionne un seuil de « corrosion acceptable ».
- Le temps de contact accroît les difficultés de protection s'il devient important et ce d'autant plus que la température est élevée.
- Le types de métal à protéger [10].

### I.7.4) Les classes d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs peuvent être classés selon différentes façons. les quatre types suivants sont les courant :

- Selon la nature des molécules d'inhibiteur [11].
- Par réaction électrochimique partielle [12].
- Par mécanisme réactionnel [12].
- Par domaine d'application [12].

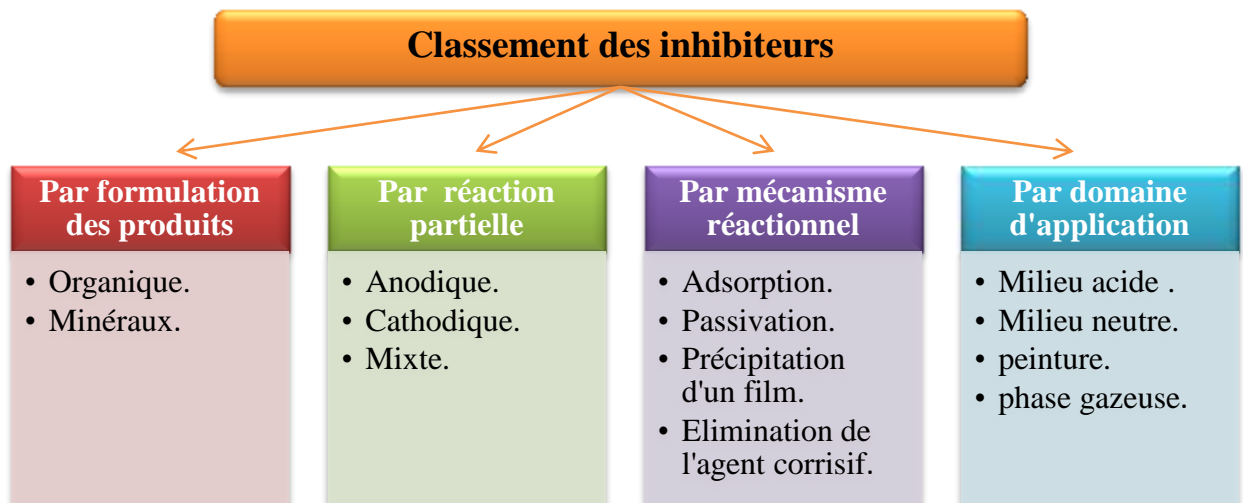


Fig.I.4 : Classement des inhibiteurs [12].

### I.7.4).1. Nature de la molécule d'inhibiteur:

#### ➤ Les inhibiteurs organiques :

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est l'une des méthodes pratiques pour empêcher la dissolution du métal, en particulier en milieu acide. Les propriétés inhibitrices des molécules organiques sur la corrosion des métaux sont souvent associées à leur structure moléculaire. Ainsi, il a été démontré que les composés organiques contenant des hétéroatomes à forte densité électronique (c'est à dire azote, de soufre et d'oxygène) ou ceux contenant des liaisons multiples qui sont considérés comme des centres d'adsorption sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour le cuivre et ses alliages [13], D'après D. Landolt [12] les groupes fonctionnels les plus utilisées sont :

- ✓ Amine (-NH<sub>2</sub>).
- ✓ Mercapto (-SH).
- ✓ Hydroxyle (-OH).
- ✓ Carboxyle (-COOH).

L'action inhibitrice de ces composés est attribuée à leurs interactions avec la surface métallique par adsorption. Il a été montré que certaines molécules contenant à la fois de l'azote et des atomes de soufre dans leur structure fournissent une meilleure efficacité d'inhibition par rapport à différents inhibiteurs organiques ne contenant que le soufre ou l'azote [13].

#### ➤ Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces [12].

- ✓ Les chromates (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).
- ✓ Les nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).
- ✓ Les molybdates (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).
- ✓ Les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

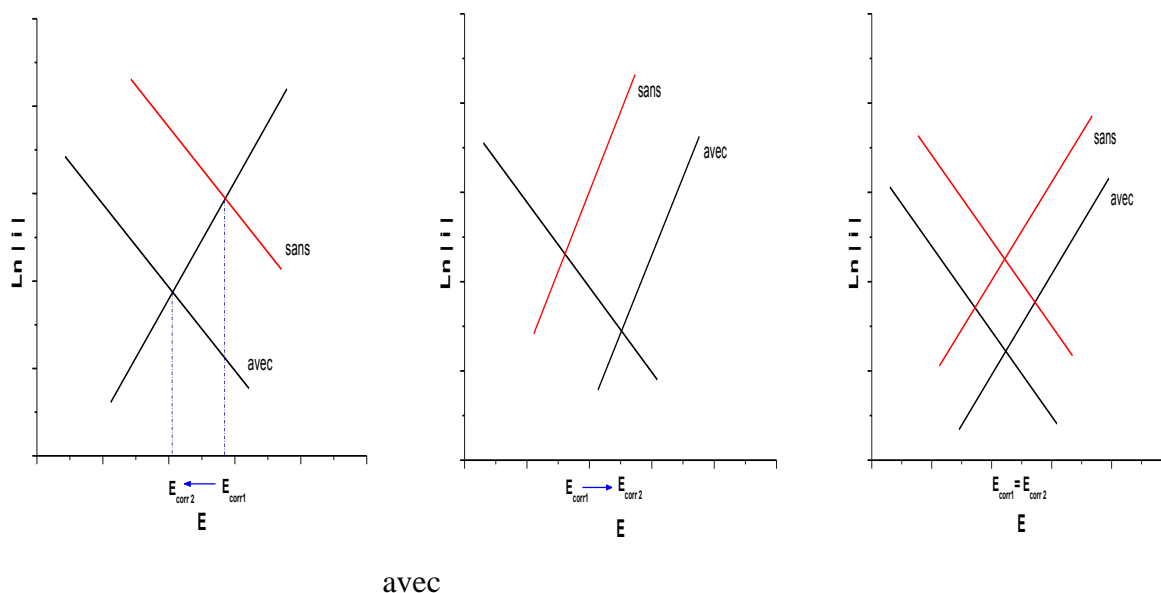
### I.7.4).2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles :

Dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer.

- #### ➤ Un inhibiteurs anodique :
- diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif [12].

- **Un inhibiteur cathodique** : au contraire, il diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [12].
- **Un inhibiteur mixte** : diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [12].

La figure.I.5 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation.



**Fig.I.5** : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [12].

### I.7.4).3. Mécanisme d'inhibition :

La corrosion peut ralentir suite à **l'adsorption** d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide. Certaines inhibiteurs oxydants provoquent **une passivation** spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique de telle manière pour garder le pH constant, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas. D'autres inhibiteurs provoquent la formulation de film superficiels par **précipitation** de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

L'inhibition par **élimination de l'agent corrosif** n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales

thermique. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [12].

### **I.7.4).4. Domaine d'application :**

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application [12].

#### **❖ En milieu aqueux :**

- Les inhibiteurs pour milieux acides : sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique du métal. Exemples : l'attaque de l'acier lors du décapage [12].
- Les inhibiteurs pour milieux neutres : servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement [12].

#### **❖ En milieu organique :**

De grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion [12].

- Les inhibiteurs pour peintures : tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important [12].

#### **❖ En milieu atmosphérique :**

- Les inhibiteurs pour phases gazeuses : sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [12].

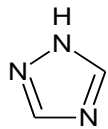
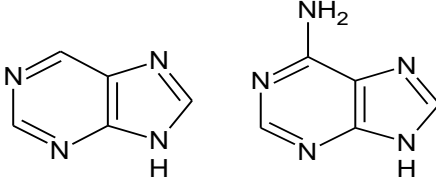
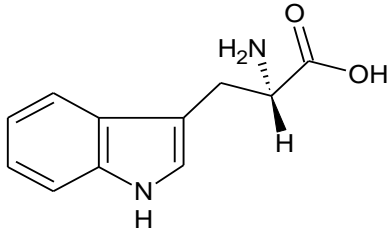
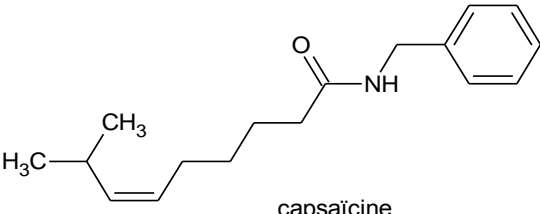
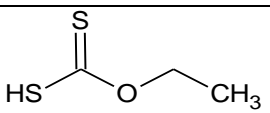
### **I. 8. Les inhibiteurs utilisés pour le cuivre à différents milieux corrosifs :**

D'après une recherche bibliographique -Tableau.I.1- concerne les inhibiteurs étudiés pour le cuivre dans différents milieux corrosifs nous remarquons que tous les inhibiteurs utilisés contiennent des hétéroatomes (N, S, O, P).

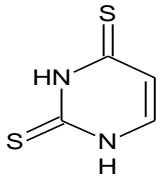
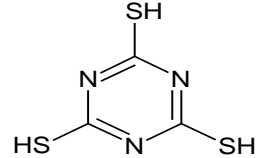
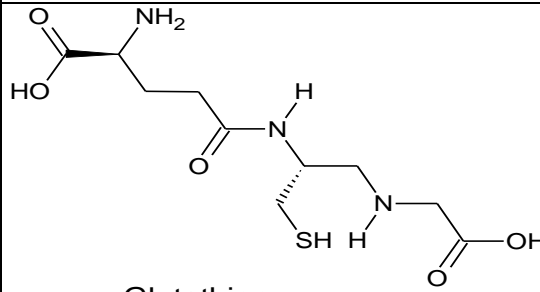
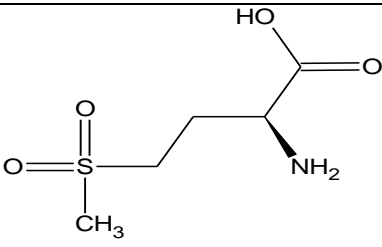
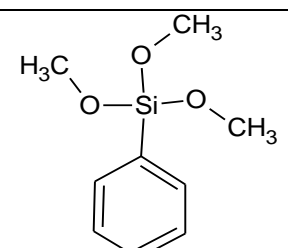
La présence de ces atomes dans la molécule a une relation avec le pouvoir inhibiteur.

## Chapitre. I : Bilan bibliographique

**Tab.I.1 :** Classement des quelques inhibiteurs de la corrosion spécifique pour le cuivre :

Composition élémentaire	L'inhibiteur utilisé	Milieu corrosif	Type de metal utilisé	Références
C, H, N	 1,2,4-triazole.	0.2 M de $\text{NH}_4\text{Cl}$ .	Cuivre pur	[14]
	 Purine et L'adénine	0.5 M de $\text{NaNO}_3$ .	Cuivre pur	[15]
C, H, N, O	 Tryptophane.	0,5 M d'acide sulfurique gazeux.	Cuivre pur	[16]
	 capsaïcine	3.5% $\text{NaCl}$	Cuivre pur	[17]
C, H, S, O	 Xanthate d'éthyle.	1 M de $\text{NaCl}$ .	Cuivre pur	[18]

## Chapitre. I : Bilan bibliographique

C, H, N, S	 <p>Dithiouracil (DTUr).</p>	3% NaCl.	Cuivre pur	[19]
	 <p>L'acide trithiocyanurique.</p>	3% NaCl.	Cuivre pur	[20]
C,H,N,S,O	 <p>Glutathion</p>	0.5M de HCl.	Cuivre pur	[9]
	 <p>L-méthionine sulfone</p>	1 M de HNO <sub>3</sub>	Cuivre pur	[21]
Les inhibiteurs organométallique	<p>Ph<sub>3</sub>SnCl</p>	0.5M d'acide formique(HCOOH) et 0.5M d'acide acétique(CH <sub>3</sub> COOH)	Cuivre pur	[22]
	 <p>phényl-triméthoxy-silane</p>	0.6 M NaCl.	Cuivre pur	[23]

### I. 9. Conclusion :

Nous concluons que la corrosion des métaux est un phénomène qui dépend de la nature du métal ( Cu, Fe, Al,...ect), les conditions environnementales (la température, la concentration et l'acidité du milieu,...ect) et le type des ions présents dans le milieu.

Tous les inhibiteurs utilisés ont des propriétés physico-chimiques variables, qui permettent de les classer dans quatre catégories différentes.

Ces classes permettent d'utiliser l'inhibiteur dans le domaine où il offre une bonne protection au métal.

---

## **Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif**

---

### II.1. Introduction :

La protection des métaux est l'une des objets essentiels de nos jours. c'est pour cela nous constatons des études sur le comportement du milieu corrosif avec des techniques électrochimiques.

ce chapitre présente le dispositif expérimentale de deux méthodes électrochimique utilisées au cour de notre travail : la polarisation chimique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Nous rapportons aussi une étude du milieu corrosif à différentes concentration d'HCl.

### II.2. Polarisation électrochimique :

Une électrode en équilibre avec une solution contenant une espèce réactive acquiert le potentiel d'équilibre  $E_{\text{éq}}$  par rapport à une électrode de référence. Dès que le potentiel appliqué diffère de  $E_{\text{éq}}$ , le courant passe, et le système se trouve hors équilibre. La relation courant-tension est régie par les lois de la cinétique qui décrivent les processus irréversibles.

On appelle **surtension** la différence :

$$\eta = E - E_{\text{éq}}$$

La relation  $i = f(\eta)$  est présentée de manière algébrique. Par définition, un courant de réduction (produit par des électrons) est négatif, un courant d'oxydation est positif. La surtension  $\eta$  a le même signe que le courant.

En fin, dans la présentation du diagramme  $i = f(\eta)$ , l'axe des ordonnées est affecté au courant [7].

#### II.2.a. Le principe :

La méthode électrochimique pour l'étude de la cinétique d'une réaction consiste à construire la courbe courant-tention correspondant à l'état stationnaire. La variation de tention est suffisamment lent pour le courant atteigne une valeur stable pour chacun des potentiels d'électrodes. La cellule qui contient la solution étudiée comporte une électrode de travail T de petite dimension, une contre-électrode C en général de grande surface, et une électrode de référence R, le plus souvent un électrode au calomel saturé avec jonction KCl [7]. Le courant

## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

---

passer entre les électrode T et C, et le potentiel est enregistré entre T et R. L'une des difficultés de la mesure précise de  $\eta$  est d'éliminer la chute ohmique qui se produit au voisinage immédiat de l'électrode en raison précisément de sa faible surface [7]. Pour cela, on utilise souvent un « capillaire de Luggin », fin capillaire rempli de KCl, relié à l'électrode de référence et qui débouche au voisinage immédiat de l'électrode de travail [7].

### II.2.b. L'équation de Butler-Volmer et les approximations de Tafel :

L'expression de la vitesse de Butler-Volmer peut être simplifiée pour les petites et les grandes surfaces de surtensions, elle peut être réécrite sous la forme ci-dessous [24] :

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \quad (\text{II. 1})$$

où :

$i$  : l'intensité du courant qui traverse l'électrode.

$\eta$  : représente la différence ( $E - E_{\text{éq}}$ ) entre le potentiel  $E$  imposé à l'électrode et son d'équilibre  $E_{\text{éq}}$ .

$\alpha$  : est le coefficient de charge (anodique/cathodique) compris entre 0 et 1.

$i_0$  : est l'intensité du courant d'échange.

### b.i. L'approximation de Tafel dans un grand domaine :

Tafel montre que l'approximation la plus facile à utiliser peut être résumée comme suit :

- Si la polarisation anodique  $\eta \gg 0$  V, l'équation devient [25]:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right] \quad (\text{II. 2})$$

$\alpha$  et  $n$  sont constants à une température donnée (généralement la température ambiante). Cette équation peut être réarrangée comme suit [25]:

$$\eta_{\text{anodique}} = b \log i_0 + b \log i_{\text{anodique}} \quad (\text{II. 3})$$

Par un raisonnement, si la polarisation est cathodique avec  $\eta \ll 0$  V,  $i$  est insignifiant, et le rapprochement est facile de montrer [25]:

$$\eta_{\text{cathodique}} = b \log i_0 + b \log i_{\text{cathodique}} \quad (\text{II. 4})$$

## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

---

Les équations (3) et (4) sont généralement combinés en une seule expression :

$$\eta = b \log i_0 \pm b \log i \quad (\text{II. 5})$$

l'équation précédé a été développée empiriquement en 1905 par Tafel, por cette raison elle connu comme l'équation de Tafel. La constante **b** est la pente de Tafel, où [25]:

$$b = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (\text{II. 6})$$

### **b.ii. L'approximation dans un petit domaine :**

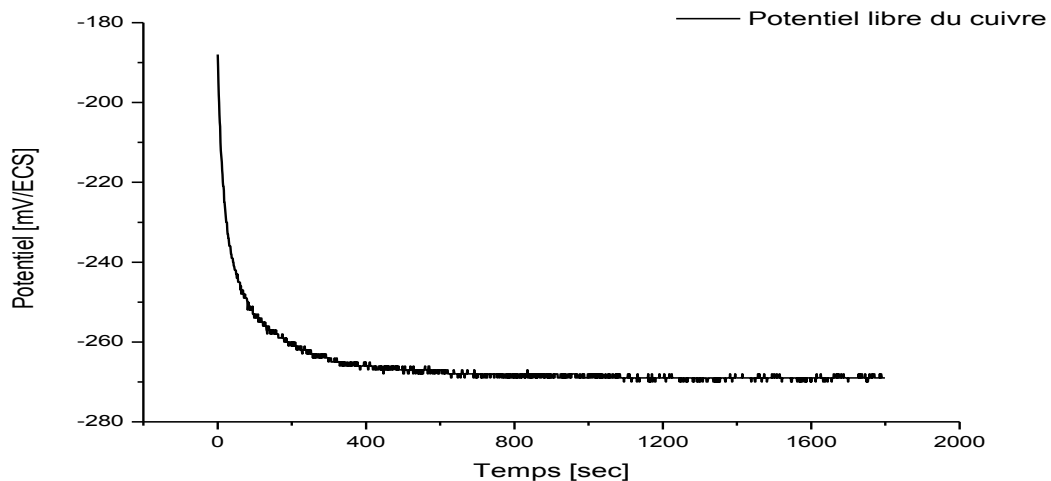
Lorsque la polarisation est très faible au voisinage de zéro, l'équation (1) devient [25]:

$$i = 2i_0 \sinh \frac{nF\eta}{2RT} \approx \frac{i_0 nF\eta}{RT} = \frac{\eta}{R_p} \quad (\text{II. 7})$$

ceci est le rapprochement de petit domaine pour l'équation de Butler-Volmer [25].

### **II.2.c. Le potentiel d'abandon :**

Les réactions de corrosion étant, dans la plupart des cas, de nature électrochimique, les mesure électrochimiques sont idoines pour en déterminer les grandeurs. La mesure la plus immédiate consiste en un suivi dans le temps du potentiel d'abandon (OCP pour Open Current Potential) de l'électrode de travail (l'échantillon comparé ) à une électrode de référence ou de comparaison. L'allure peut ainsi révéler une passivation, une déspassivation, ou une combinaison successive des deux phénomènes[26]. Dans notre cas la courbe de potentiel libre du cuivre qui présente dans la fig.1 montre qu'il y a une déspassivation.



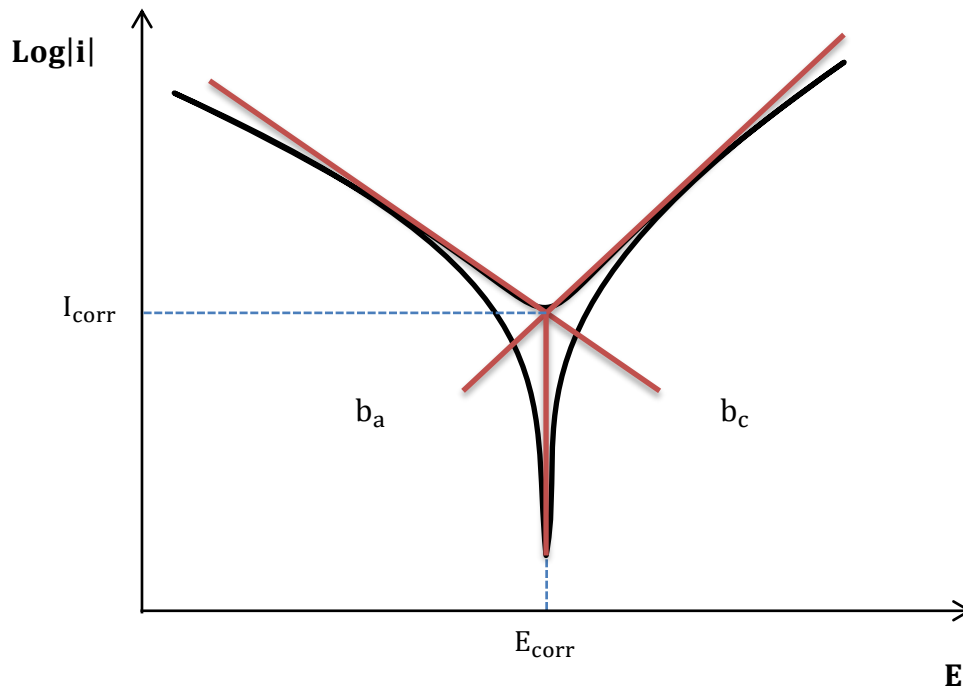
**Fig.II.1 :** Courbe de potentiel libre du cuivre dans 0.5 M de HCl obtenue à la température ambiante.

### II.2.d. Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation figurent le courant (ou la densité de courant) en fonction du potentiel, pour des valeurs croissantes à partir du potentiel d'abandon. Elles sont réalisées pour de très faibles vitesses de balayage pour se trouver à l'état quasi stationnaire. usuellement le tracé permet de déterminer l'existence (ou non), dans des conditions opératoires données, des domaines d'activité, de passivité et de transpassivité. Les grandeurs accessibles sont alors les potentiels d'abandon ( $E_{ab}$ ), d'activité ( $E_a$ ), de transpassivité ( $E_{trans}$ ), ainsi que les courants d'activité ( $i_a$ ) [26].

### II.2.e. Les droites de Tafel :

Les courbes de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon (polarisation :  $\Pi$ ) dans un repère  $\text{Log } j = f(\Pi)$  ou  $\text{Log } i = f(\Pi)$ . Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) [26].



**Fig.II.2 :** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [24].

### II.3. La spectrométrie d'impédance électrochimique:

Le concept d'impédance électrochimique a été introduit par Oliver Heaviside dans les années 1880, pour être par la suite rapidement interprété en termes de diagramme vectoriels et de nombres complexes. De nos jours, la spectroscopie de l'impédance électrochimique (SIE) est une méthode puissante pour caractériser un grand nombre des propriétés électriques des matériaux [27]. Elle est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des métaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtements organiques [28].

#### II.3.a. Principe

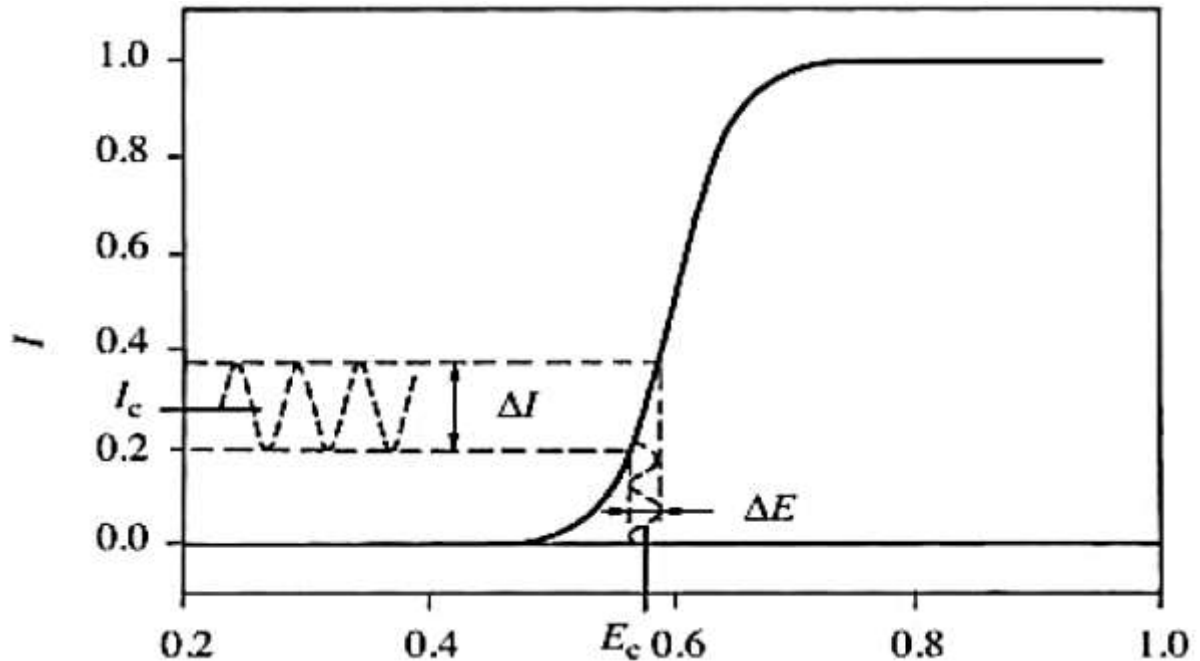
Cette technique consiste à surimposer à la tension de polarisation continue une tension sinusoïdale de faible amplitude  $\Delta E$  (typiquement de 5 à 10 mV) entre l'échantillon et l'électrode de référence, puis à analyser la réponse en courant [29]. Si les deux fonctions ont la même fréquence, le courant peut être déphasé par rapport au potentiel. Ainsi, d'une façon simple, on peut écrire:

$$E = E_c + \Delta E \sin \omega t \quad (\text{II.8})$$

Et

$$I = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.9})$$

Où  $\omega$  représente la vitesse angulaire appelée aussi pulsation et  $\varphi$  le déphasage entre les deux signaux [30].



**Fig.II.3. :** Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faible amplitudes autour d'une valeur stationnaire  $E_c$ [30].

En faisant varier la fréquence, la réponse obtenue à hautes fréquences ne rend compte que des phénomènes rapides et celle à basses, voire très basses fréquences, de l'ensemble du processus (phénomènes rapides et lents). Il est ainsi possible de séparer les diverses contributions d'un mécanisme réactionnel par leur cinétique : étapes de transfert de charges, de diffusion, d'adsorption, de désorption [29].

### II.3.b. Diagramme de Nyquist :

La fonction de transfert dans le domaine de fréquence étant un nombre complexe, il est utile de la représenter en traçant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle

$$Z(\omega) = \text{Re}Z(\omega) + j \text{Im}Z(\omega)$$

## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

En fait en électrochimie, il est coutume de tracer plutôt  $-\text{Im}Z(\omega)$  en fonction de  $\text{Re}Z(\omega)$ . Le graphe ainsi obtenus s'appelle « un diagramme de Nyquist » [30], par exemple le cas d'un régime de transfert de charge et le régime diffusionnel représenté dans la figure suivante.

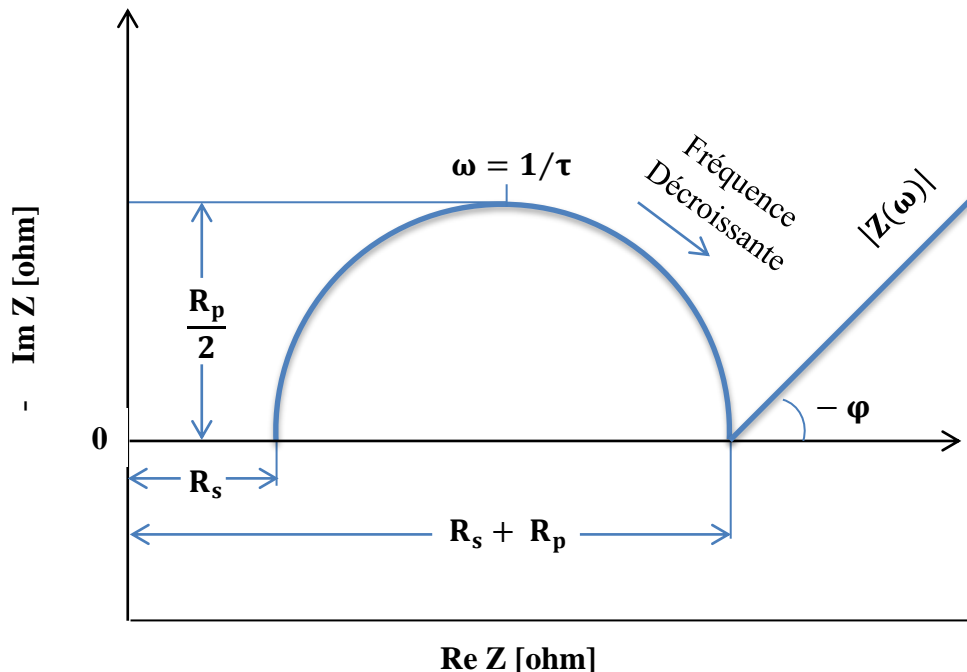


Fig.II.4 : Représente diagramme de Nyquist [30], [31].

### II.3.c. Diagramme de Bode :

Une autre façon de représenter un nombre complexe est de tracer le module en fonction de la fréquence. En électrochimie, il est aussi de coutume de tracer  $\log|Z(\omega)|$  en fonction de  $\log \omega$  et le graphe ainsi obtenus s'appelle « un diagramme de Bode ».[30].

### II.3.d. Impédance d'un circuit électrique:

Pour un courant alternatif. L'impédance électrique joue un rôle similaire que la résistance ohmique d'un courant continu. L'impédance d'un circuit électrique composé à partir des éléments passifs connectés en série ou en parallèle dans le circuit électrique. Trois éléments passifs sont normalement présents dans un circuit électrique [32]:

- La résistance R;
- La capacité C;
- L'inductance L.

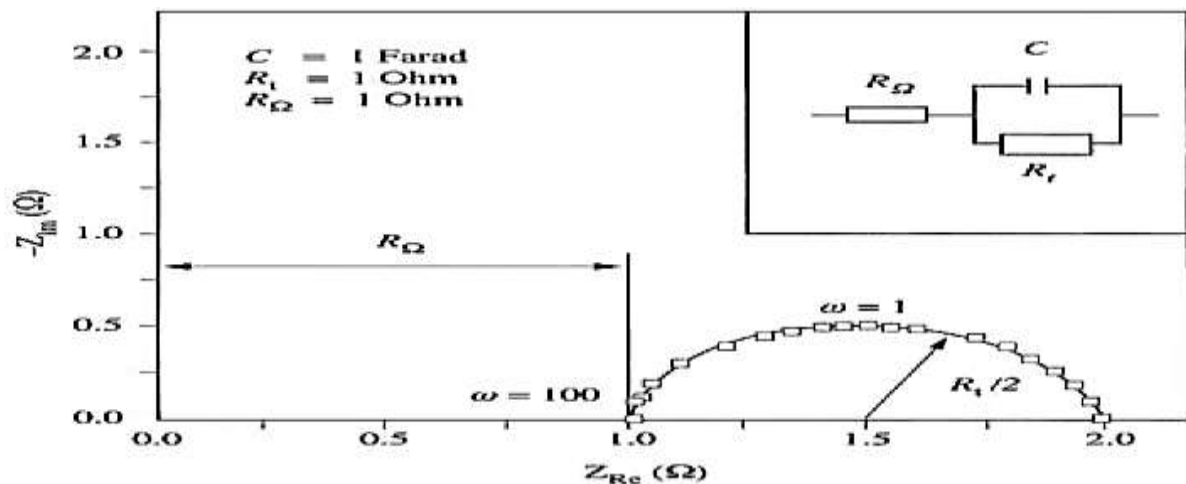
**Tab.II.1 :** La forme complexe pour les trois éléments passifs [32].

Elément	$Z_{Re}$	$Z_{Im}$
Résistance	R	0
Capacité	0	$-\frac{j}{\omega C}$
inductance	0	$j\omega L$

**II.3.e. Circuit équivalent d'un système électrochimique:**

L'interprétation théorique pour mesures l'impédance électrochimique doit être construite par un modèle. Avec les équations du modèle, il est alors possible de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison entre la théorique et l'expérimentale sera alors conduire à la confirmation ou le rejet du modèle. Dans de nombreux cas, il est utile de décrire l'impédance d'un système électrochimique en fonction d'un circuit électrique équivalent constitué des éléments passifs. Un circuit équivalent, bien sûr, ne peut pas remplacer un modèle physique, mais il se révèle être un outil pratique qui nous permet de comprendre la réponse électrique d'une électrode.

Dans le cas le plus simple, le circuit équivalent constitué d'une capacité C et une résistance  $R_t$  connectée en parallèle qui peut décrire le comportement électrique de l'interface électrode-solution. Quand un courant circule, une résistance ohmique  $R_\Omega$  doit être ajouté en série pour tenir compte de la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de travail de l'électrode de référence [32].



**Fig.II.5 :** Diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode-électrolyte [32].

### II.4. Matériau utilisé :

Les électrodes de cuivre ont été préparées à partir de tiges de cuivre avec une pureté élevée utilisés comme conducteurs d'électricité dans les transformateurs de haute tension (HT) chez la société algérienne SONELGAZ. .

### II.5. Dispositifs et protocoles expérimentaux :

#### II.5.a. Appareillages :

Pour notre travail, les mesures sont réalisées par quatre appareils :

- Un Potentiostat Radiometer Copenhagen (PGP 201) qui relié à un ordinateur muni à un logiciel « VoltaMaster 1 » qui permet de convertir les signaux de l'appareil à des courbes de polarisation.
- Un Potentiostat Radiometer Analytical (PGZ 402) qui branché à un ordinateur ce dernier est équipé par un logiciel « VoltaMaster 4 » qui donner les diagrammes d'impédances.
- Un spectromètre de type FT/IR-4200 (Fourier Transform Infrared Spectrometer).
- Un stereomicroscope et un microscope photonique de marque Primo Star pour prendre des photographies, ces microscopes sont liée par un appareil photos (Canon) de 10 miga pixels.

Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées au moins quatre fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais à température ambiante et naturellement aéré

#### II.5.b. Cellule électrochimique :

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre pyrex à trois électrodes d'une contenance de 100 ml, Elle est munie d'une double-parois pour conserver la température.

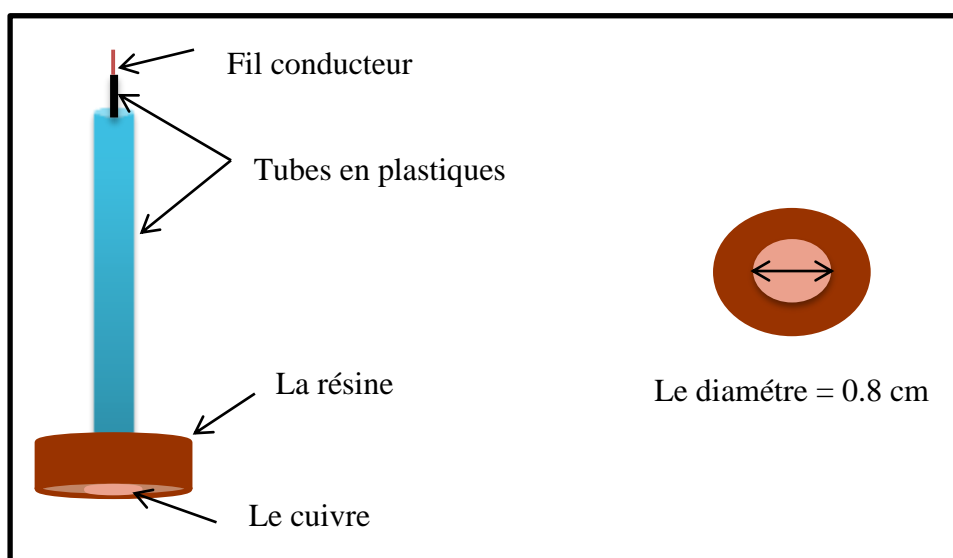
#### II.5.c. Préparation de l'électrode de travail :

Les électrodes de travail fabriquées sont caractérisés par une surface effective de  $0.5 \text{ cm}^2$ , ils sont coupés par la scie et soudés à des fils conducteurs, puis ils sont enrobés par une résine époxy. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour solidifier la résine.

## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

Avant chaque manipe les électrodes soumissent à un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse FORCIPOL<sup>®</sup>2V , au cours de notre travail nous avons utilisé le papier abrasif en carbure de silicium de de granulométrie de plus en plus fine : 800, 1200 et 2000.

Après chaque polissage nous avons passé nos échantillons par 3 étapes : rinçage par l'eau distillée, dégraissage par l'acétone et enfin rinçage par l'eau distillée.



**Fig.II.6** : Schéma représent l'électrode de travail.

### II.5.d. Electrode de référence et contre-électrode :

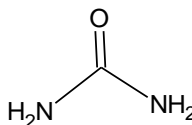
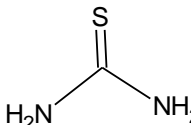
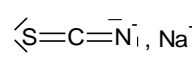
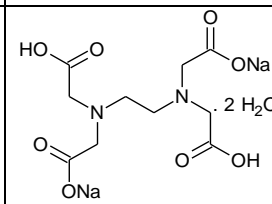



L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) Radiometer analytical, schématisée par la séquence électrochimique  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$ . La contre-électrode ou l'électrode d'auxiliaire est constituée d'une grille de platine, sa surface est  $1 \text{ cm}^2$ .

### II.6. Les inhibiteurs testés :

Dans notre travail nous avons utilisé quatre inhibiteurs : le thiourée, l'urée,, l'éthylène diamine tétra-acétique sont des inhibiteurs organique à base d'amine,et le thiocyanate de sodium est un inhibiteur inorganique. Tableau.II.2 représente les propriétés physico-chimiques de ces inhibiteurs.

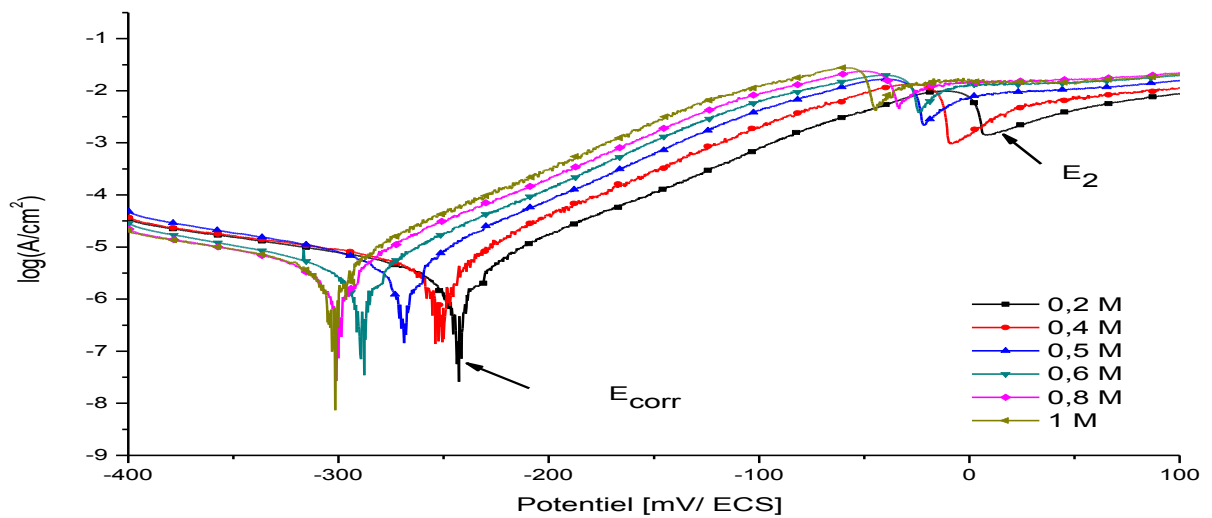
## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

**Tab.II.2** : Les propriétés physico-chimiques pour les quatre inhibiteurs utilisés.

	Urée	Thiourée	le thiocyanate de sodium	l'éthylène diamine tétra-acétique
<b>Formule brute</b>	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	$\text{NaSCN}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<b>Formule développée</b>				
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	60.06	76.12	81.07	372.24
<b>État physique à 25°C et sous 1 bar</b>	Pastilles blanc (perles blanc)	Cristaux blanc	Cristaux blanc	Poudre cristalline blanche
<b>Température de changement d'état (°C)</b>	$\theta_f = 132 \text{ à } 135^\circ$ $\theta_{éb} = \text{décomposition}$	/	$\theta_f = 287 \text{ C}^\circ$	/
<b>Solubilité</b>	480 g.l <sup>-1</sup> (eau, 20 °C)	137 g.l <sup>-1</sup> (eau, 20 °C)	/	/
<b>Toxicité aiguë</b>	8.471 mg/kg	1.750 mg/kg	764 mg/Kg	
<b>La marque de produit</b>	/	/	Fluka	Merck
<b>Symbol de risque</b>	/			
<b>Descriptif de Symbol de Risques</b>	/	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nocif</li> <li>- Effet cancérogène suspecté .</li> <li>- Toxique.</li> </ul>	Nocif	Nocif en cas d'ingestion

**II.7. Le milieu électrolytique :**

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 0.5 molaire obtenue par dilution d'HCl concentré à 32% avec de l'eau distillée. Ce milieu est agressif pour la plus part des métaux d'un part, et d'autre part le cuivre est un métal plus électropositif, c'est pour cela nous avons fait une étude sur l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique. La figure.II.7 présente les courbes de polarisation du cuivre obtenus à différentes concentration : 0.2 M, 0.4 M, 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M, 1M. Elles ont été tracées entre -400 et +100 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 30 mV. min<sup>-1</sup> .



**Fig.II.7 :** Courbes de polarisation du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.

**Tab.II.3 :** Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre immergé dans différentes concentrations de HCl à température ambiante.

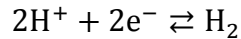
Différente concentration (M)	E (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)
<b>0.2</b>	-244.1	3.29	5.33	59.3	-150.5
<b>0.4</b>	-252.1	3.36	3.92	46.8	-111.5
<b>0.5</b>	-269.8	6.12	3.15	62.2	-167.8
<b>0.6</b>	-290.2	3.92	4.15	58.2	-139.1
<b>0.8</b>	-301.1	3.92	3.66	55.8	-140.0
<b>1</b>	-303.3	4.20	3.33	50.1	-142.4

## Chapitre. II : Mode opératoire et milieu corrosif

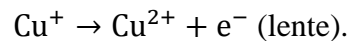
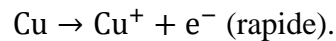
---

D'après les courbes de polarisation de la figure.II.7 et les paramètres électrochimiques du tableau.1, nous observons que la concentration augmente les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et le potentiel de deuxième oxydation du cuivre ( $E_2$ ) déplacent vers des potentiels plus négatifs. Et que les courants anodiques sont augmentés par contre les courants cathodiques restent plus ou moins constants.

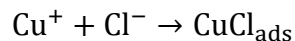
Dans la branche cathodique, nous constatons que la réaction cathodique de cuivre est le dégagement d'hydrogène dans une solution de l'acide chlorhydrique 0.5 M [33]:



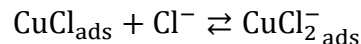
Pour la deuxième branche, la réaction anodique se produit par la dissolution du cuivre sur deux étapes comme suit [33]–[35]:



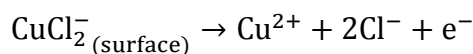
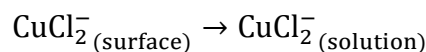
Le  $\text{Cu}^+$  formé réagit plus rapidement que  $\text{Cu}^{2+}$  avec  $\text{Cl}^-$  dans la solution pour former  $\text{CuCl}$  sur la surface de cuivre[33]–[35]:



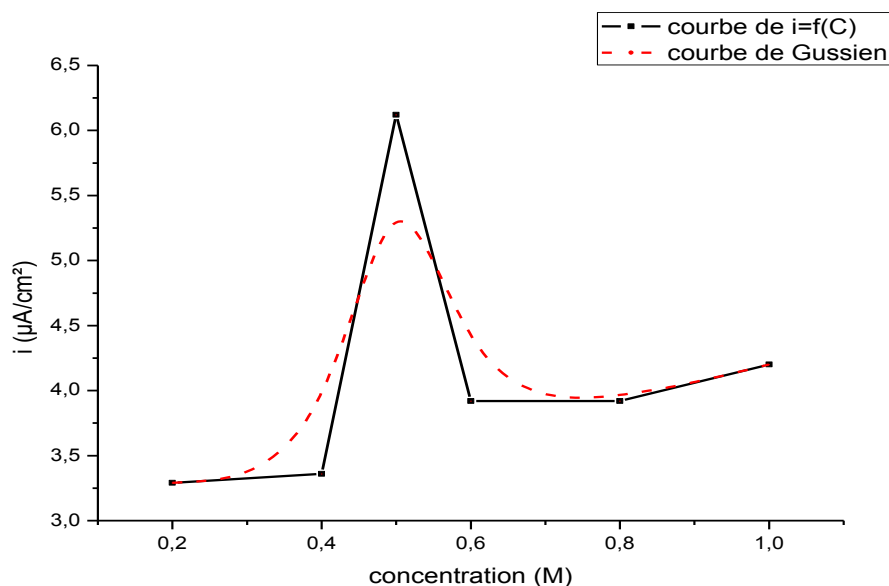
La couche  $\text{CuCl}$  adsorbé a une faible adhérence sur la surface, ce qui présente une protection partielle. Donc elle se transforme en complexe de chlorure cuivreux soluble  $\text{CuCl}_2^-$  [33]–[37]:



Le  $\text{CuCl}_2^-_{\text{ads}}$  à la surface se dissout dans la solution ou il s'oxyde les ions cuivriques comme suit [33]–[36]:



Pour détecter la concentration optimale où notre métal subit la plus forte corrosion, nous avons tracé la courbe  $i_{\text{corr}} = f(C)$  qui représente dans la figure suivante :



**Fig.II.8** : La courbe de  $i_{\text{corr}} = f(C)$ .

Nous constatons le courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration d'HCl jusqu'à la concentration 0,5M où nous obtenons un maximum d'agressivité, après cette valeur le courant de corrosion est diminué malgré que la concentration reste d'augmenter.

D'après ces résultats nous avons choisi la concentration 0,5M par ce que elle est la plus agressive.

### II.8. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons vu le processus de fabrication des électrodes de travail, et le dispositif utilisé. Ces derniers sont présentes une introduction pour le troisième chapitre (III).

Nous avons fait aussi une étude électrochimique pour comprendre le comportement de cuivre à différentes concentration de l'acide chlorhydrique, et à l'aide de cette étude nous pouvons observer la concentration la plus agressive (0,5 M), qui nous la choisissons comme un milieu corrosif.

---

## **Chapitre. III : Etude par les méthodes stationnaires**

---

### III.1. Introduction :

Plusieurs méthodes électrochimiques comme : la voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance, la chronopotentiométrie, ... etc. qui permet d'étudier les efficacités inhibitrices et les effets des inhibiteurs utilisés. Dans ce chapitre nous avons choisi la polarisation électrochimique pour savoir les pouvoirs protecteurs et les influences de nos inhibiteurs sur la surface métallique du cuivre. Nous avons utilisé aussi le microscope optique pour voir l'état de la surface de cuivre, et la technique spectroscopique d'infrarouge pour analyser les dépôts sur la surface du cuivre après l'immersion.

### III.2. Etude de l'inhibition par la polarisation électrochimique :

Les mesures de polarisation pour le cuivre ont été effectuées après 30 min d'immersion dans une solution de 0.5 M d'HCl avec une vitesse de balayage 30 mV/min. Les courbes de polarisation obtenues à des concentrations des inhibiteurs croissantes : 0,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $1.4 \times 10^{-3}$ ,  $1.8 \times 10^{-3}$  M sont montrées dans les figures suivant. À l'aide de l'extrapolation, du potentiel de corrosion, les deux droites de Tafel cathodique et anodique nous pouvons trouver la valeur du courant de corrosion  $I_{CORR}$  qui nous renseignons sur la vitesse de corrosion de cuivre dans ce milieu (0.5 M d'HCl). Les tableaux suivants montrent les paramètres électrochimiques  $E_{CORR}$ ,  $I_{CORR}$ ,  $R_p$ ,  $b_a$ ,  $b_c$  obtenus à partir de droites de Tafel pour l'électrode de cuivre dans une. Solution de 0.5 M d'HCl, Les valeurs d'efficacités de l'inhibition  $IE\%$  ont été calculées à partir des valeurs  $I_{CORR}$  par la relation suivante :

$$IE\% = \frac{i_0 - i}{i_0} \quad (III. 1)$$

Tel que :

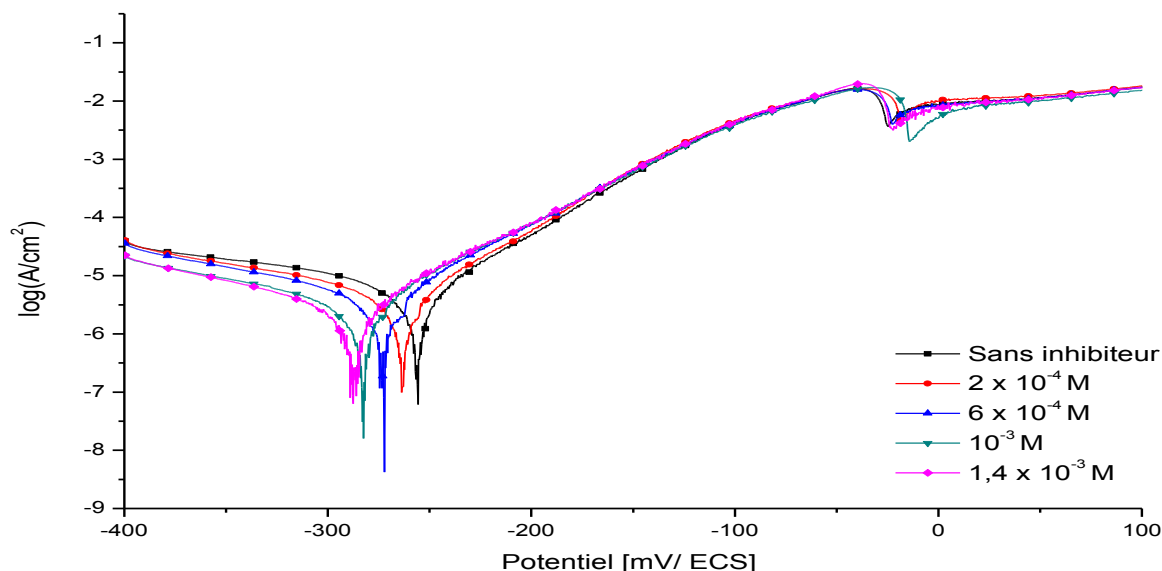
$i_0$  : La valeur de courant sans inhibiteur.

$i$ : La valeur de courant inhibée.

#### III.2.a. Les courbes de polarisation en présence et en absence de l'éthylène diamine tétra-acétique :

A partir de l'examen de la figure III.1, Nous remarquons que l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur EDTA s'accompagne avec une diminution du courant de

corrosion. Ce résultat montre que l'ajout de l'inhibiteur EDTA réduit la dissolution anodique et retarde également la réaction du dégagement d'hydrogène, cet inhibiteur agit comme inhibiteur mixte légèrement cathodique.



**Fig.III.1 :** Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de l'EDTA à température ambiante.

Le tableau III.1. Rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion du cuivre en milieu acide.

**Tab.III.1 :** Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur EDTA à température ambiante.

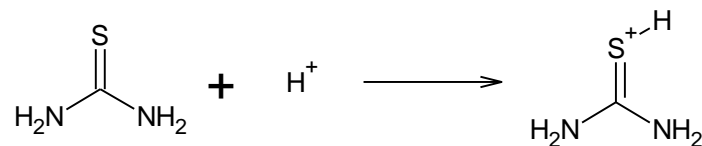
Concentration de l'inhibiteur EDTA (M)	E (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	IE %
0	-256.8	7.80	2.76	56.3	-240.5	-
$2 \times 10^{-4}$	-264.3	4.60	3.47	52.2	-160.2	41.02
$6 \times 10^{-4}$	273.9	4.30	3.58	56.2	-149.1	44.87
$10^{-3}$	-283.6	3.40	5.01	59.0	-162.9	56.41
$1.4 \times 10^{-3}$	-288.0	2.80	5.97	57.6	-133.6	64.10
$1.8 \times 10^{-3}$	-267.8	4.2	4.15	57.5	-157.9	46.15

L'analyse des résultats obtenus montre que la présence de l'inhibiteur EDTA en milieu acide crée plusieurs de phénomènes tel que :

- Le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur croît.
- Déplacement de potentiel de corrosion vers des potentiels négatifs en présence de l'EDTA.
- L'augmentation de la résistance de polarisation proportionnellement avec la diminution du courant de corrosion.
- Formation d'un complexe  $\text{CuCl}_2^-_{\text{ads}}$  à  $E=-25.3$  mV dans tous les courbes de polarisation à différente concentration de l'EDTA.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'EDTA jusqu'à elle atteint une efficacité maximale 64.10 % puis elle diminue. Ce résultat peut être expliqué par l'existence d'adsorption sur la surface du métal des anions de chlorure  $\text{Cl}^-$  et les anions de l'inhibiteur EDTA ( $\text{Y}^{4-}$ ), et puisque l'EDTA est plus volumineux que le chlore donc la mobilité des anions inhibitrices  $\text{Y}^{4-}$  est plus faible que la mobilité des anions chloruré.
- Les pentes de Tafel cathodique et anodique sont variées de -240.5 à -133.6 mV/décade, et de 52.2 à 57.9 mV/décade successivement.

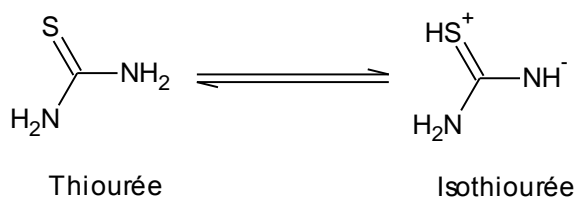
### III.2.b. Les courbes de polarisation en présence et en absence de la Thiourée :

La Thiourée est une molécule plane et polaire qui a été recommandée comme un inhibiteur de corrosion. Dans un milieu très acide, elle existe principalement comme une espèce monoprotoné; la réaction qui se passe et comme suit [38]–[40]:



**Fig.III.2** : La protonation de la Thiourée en milieu acide [38]–[40].

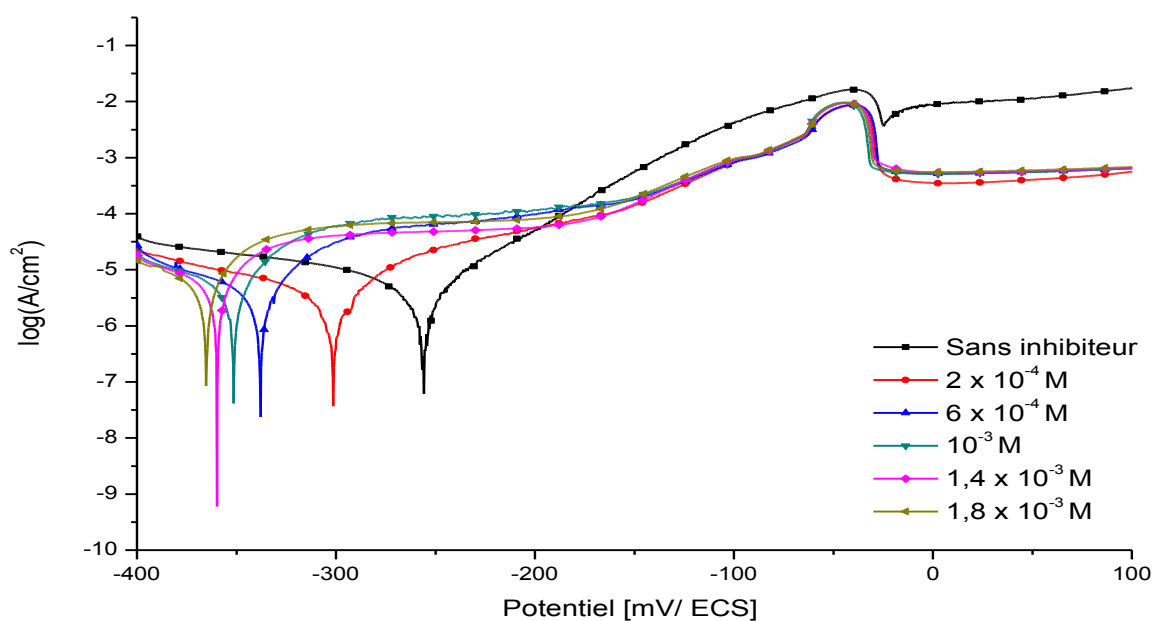
Dans ce milieu à 298 K, la protonation est constante, et la thiourée existe aussi sous forme tautomérie [39]:



**Fig.III.3** : La forme tautomérie de la Thiourée en milieu acide [39].

D'autres chercheurs [40], ont étudié les mécanismes d'adsorption de la thiourée en milieu acide. Ils ont constaté que l'action de la thiourée est due à la chimisorption des atomes de soufre sur la surface du métal.

La figure.III.4 représente les courbes de polarisation du cuivre en absence et en présence de l'inhibiteur Thiourée, parmi ces courbes nous constatons que l'inhibiteur utilisé stabilise le courant anodique de la première oxydation du cuivre, à -46 mV le complexe Cu-Tu est formé sur la surface de l'électrode de cuivre, ce dernier joue un rôle d'une couche protectrice; après la deuxième oxydation l'allure des courbes est changé et il apparaît un grand domaine de passivation anodique. il existe plusieurs formes des complexe Cu-Tu pour déterminer la formule exacte nécessite plusieurs méthodes d'analyse.



**Fig.III.4** : Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de Thiourée à température ambiante.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques : le courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et anodique ( $\beta_a$ ), la résistance de la corrosion ( $R_p$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ( $IE$ ) qui déterminées à partir des courbes de polarisation précédentes.

**Tab.III.2 :** Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur Thiourée à température ambiante.

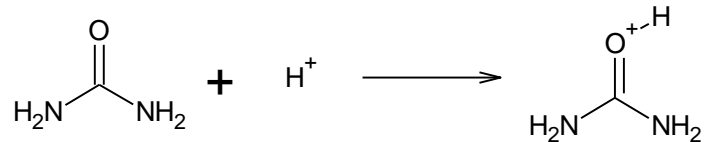
Concentration de l'inhibiteur thiourée (M)	E (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	IE %
0	-256.8	7.80	2.76	56.3	-240.5	-
$2 \times 10^{-4}$	-302.2	2.86	3.40	48.9	-88.7	63.33
$6 \times 10^{-4}$	-338.8	4.13	2.27	39.2	-102	47.05
$10^{-3}$	-352.4	4.59	1.58	31.9	-88.3	41.15
$1.4 \times 10^{-3}$	-360.7	5.54	1.36	37.8	-92.7	28.97
$1.8 \times 10^{-3}$	-366.2	4.38	1.25	26.7	-60.6	43.85

L'analyse de ces résultats montre que :

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur Thiourée conduit à une diminution de la résistance de la corrosion et une croissance au courant de corrosion.
- L'efficacité de cet inhibiteur atteint 63.33 % comme une efficacité maximale à la concentration  $2 \times 10^{-4}$  M, puis elle diminue.
- La présence de l'inhibiteur Thiourée favorise le déplacement de potentiel de corrosion vers les potentiels cathodique, ce qui signifie que la Thiourée est un inhibiteur cathodique.
- à - 46 mV le complexe Cu-Tu est formé sur la surface de l'électrode de cuivre, ce dernier joue un rôle d'une couche protectrice.

**III.2.c. Les courbes de polarisation en présence et en absence de l'urée :**

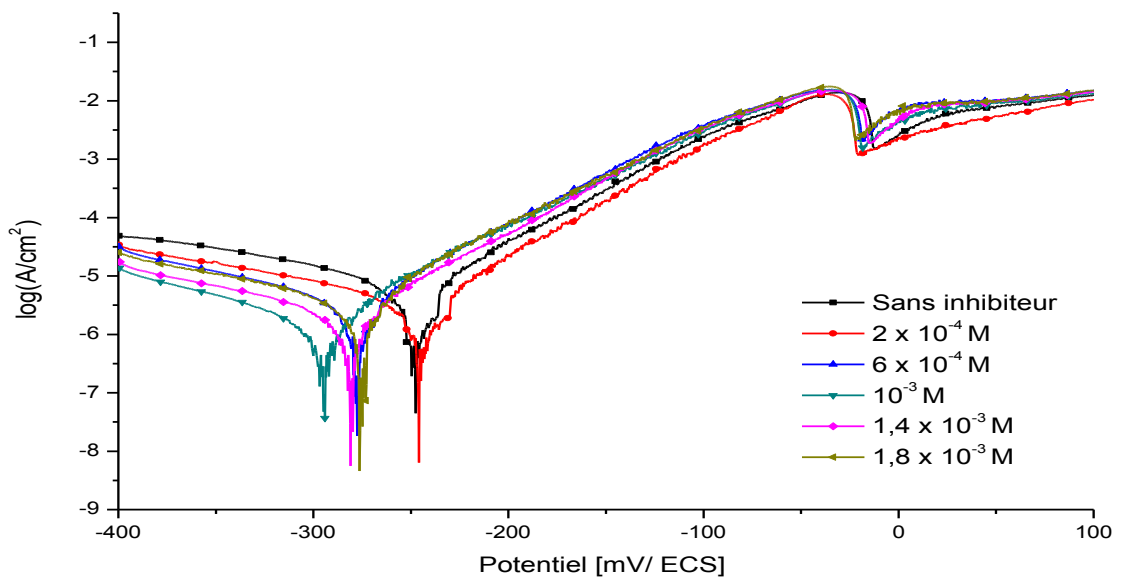
L'urée est une molécule organique plane qui a été utilisée comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre, possède des propriétés acido-basique par exemple dans les solutions acides, l'urée se comportait comme une molécule monoprotone selon le mécanisme suivant [38] :



**Fig.III.5 :** la protonation de l'urée en milieu acide [38].

En présence des anions  $\text{Cl}^-$ , l'urée pourrait former le sel de chlorure  $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$  [38].

Les courbes de polarisation du cuivre obtenues pour l'inhibiteur l'urée sont présentées dans la figure ci-dessous, ces courbes montrent qu'il n'y a aucun effet inhibiteur sur les courants anodiques. Par contre dans la branche cathodique l'urée a diminué les courants cathodiques, ce dernier confirme que l'urée a un effet mixte prédominant cathodique.



**Fig.III.6 :** Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations d'urée à température ambiante.

Les valeurs électrochimiques sont calculées à partir des courbes de polarisation de la figure.III.6 sont présentées dans le tableau suivant :

**Tab.III.3 :** Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur urée à température ambiante.

Concentration de l'inhibiteur urée (M)	E (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	IE %
0	-248.8	7.8	4.02	59.2	-173.7	-
$2 \times 10^{-4}$	-246.8	4.0	5.20	55.5	-173.3	48.72
$6 \times 10^{-4}$	-278.4	3.7	4.51	57.9	-141.4	52.56
$10^{-3}$	-295.4	1.67	8.30	59.5	-123.3	78.59
$1.4 \times 10^{-3}$	-281.6	2.2	6.82	57.4	-148.0	71.79
$1.8 \times 10^{-3}$	-276.1	4.0	4.93	59.2	-170.4	48.72

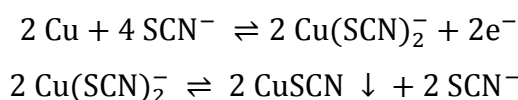
L'interprétation de la figure.III.6 et le tableau.III.3 montre que :

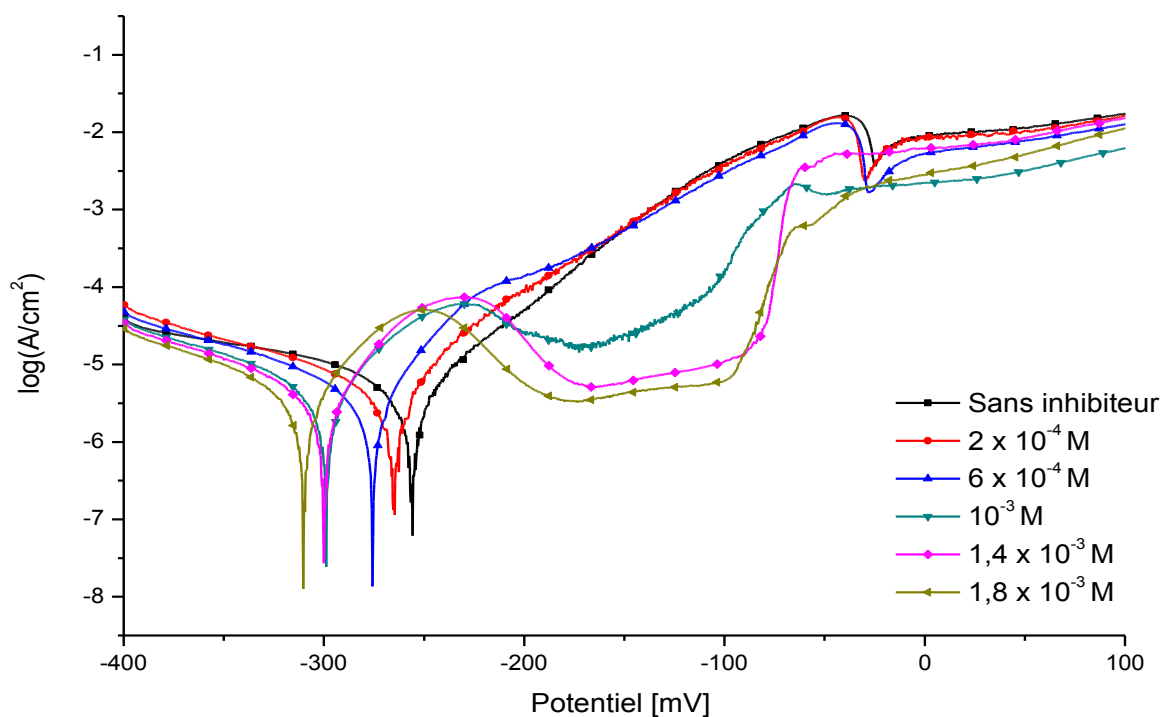
- Le potentiel de corrosion qui correspond au courant de corrosion le plus faible prend une valeur plus négative.
- Le courant de corrosion diminue avec l'augmentation de l'efficacité, jusqu'à elle atteint un maximum puis l'effet est inversé.
- Le pouvoir protecteur de l'inhibiteur urée atteint une valeur maximale à 78.59 %.

#### III.2.d. Les courbes de polarisation de Thiocyanate de sodium ( NaSCN ) :

D'après la figure.III.7 nous observons qu'il n'y a aucun changement sur les allures des courbes de polarisation cathodique.

Dans la partie anodique, nous remarquons que le courant anodique augmente dans l'intervalle de -251.5 mV jusqu'à -249.1 mV, puis à partir de la concentration  $6 \times 10^{-4}$  M et à  $E = -230.8$  mV le courant anodique diminue, ce dernier signifie qu'il y a une formation d'une couche protectrice qui présente un palier de passivation dans le domaine [-187.6,-81.1 mV]. Le mécanisme suivant peuvent être proposées par Dinnappa, Rudresh et Mayanna [41] :





**Fig.III.7 :** Courbes de polarisation du cuivre dans 0.5 M de HCl contenant différentes concentrations de NaSCN à température ambiante.

Le Tableau III.4. Présente les paramètres électrochimiques du cuivre déterminés à partir des courbes de polarisation.

**Tab.III.4 :** Les paramètres électrochimiques relatifs à la corrosion du cuivre dans 0.5 M de HCl à différentes concentrations de l'inhibiteur NaSCN à température ambiante.

Concentration de l'inhibiteur Thiocyanate de sodium (M)	E (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	IE %
0	-256.8	7.80	2.76	56.3	-240.5	-
$2 \times 10^{-4}$	-266	4.88	2.95	49.1	-126.9	37.44
$6 \times 10^{-4}$	-276.6	3.18	3.06	43.1	-91.2	59.23
$10^{-3}$	-299.7	3.03	2.65	35	-77.3	61.15
$1.4 \times 10^{-3}$	-300	2.24	2.97	29.1	-49.3	71.13
$1.8 \times 10^{-3}$	-310.2	1.65	2.93	24.7	-38.5	78.85

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :


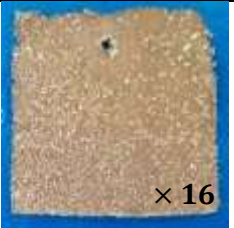

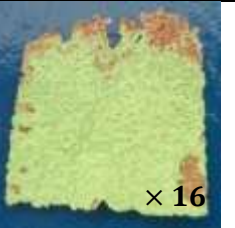



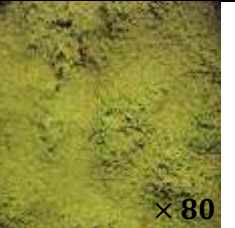
- Le courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  décroît au fur et à mesure que la concentration de thiocyanate de sodium croît.
- L'addition de NaSCN modifie légèrement la valeur de potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .
- L'efficacité inhibitrice (IE %) augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur.
- Le thiocyanate de sodium peut être classé comme un inhibiteur passif.

### III.3. La spectroscopie infrarouge et le microscope optique:

La spectroscopie infrarouge nous permet d'obtenir des informations sur la nature de la couche protectrice qui formée à la surface de notre métal. De cette raison quatre essais ont été réalisés dans quatre bouteilles de verre de 150 ml. les dimensions des plaques de cuivre utilisés sont : 2 cm × 2 cm, les échantillons sont immergés dans 100 ml d'acide chlorhydrique 0.5 M pendant 19 jours à température ambiante, chaque bouteille contient l'un des inhibiteur suivants : l'EDTA, de thiourée, d'urée à des concentrations optimums. Avant l'immersion les bouteilles sont bien nettoyer et les échantillons sont été subits à un polissage mécanique, puis ils ont été rincés par l'eau distillée et l'acétone.

#### III.2.a. Discussion des photographies de microscope optique :

**Tab.III.5 :** Des photographies à différents agrandissements obtenus après 19 jours d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs suivants : EDTA, Thiourée, Urée.

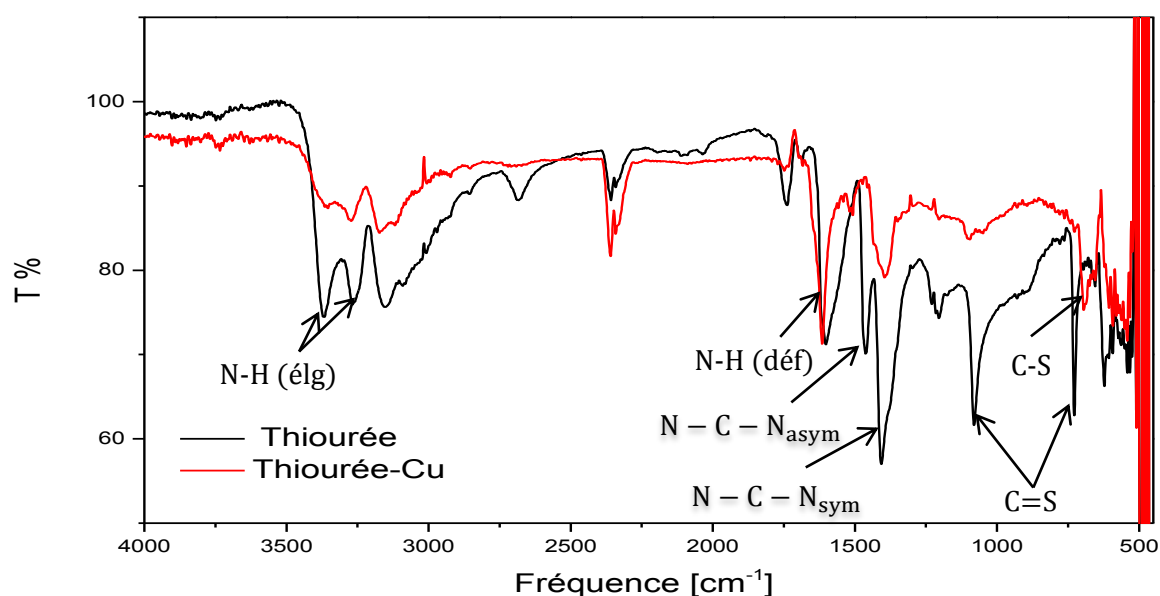
Les inhibiteurs testés.	Mesure à blanc (1)	L'EDTA (2)	Thiourée (3)	Urée (4)
Les plaques de Cu après l'immersion	 × 16	 × 16	 × 16	 × 16
L'agrandissement	 × 80	 × 100	 × 100	 × 80

Le tableau.III.5 présente les photographies de la surface de cuivre obtenues par un appareil photo de 16.1 miga pixels, un stéréomicroscope, et un microscope photonique après une immersion de 19 jours dans les solutions précédées.

Les remarques du tableau précédent sont les suivants :

- La photo (1) et son agrandissement montrent qu'il y a une microcouche de chlorure cuivreux  $\text{CuCl}_2^-$  sur la surface de cuivre.
- Les cristaux de la photo (2) sont formés à partir de la germination des cristaux du complexe Cu-EDTA.
- Dans la photo (3) nous observons des cristaux sous forme des aiguilles sur la surface de plaque, ces derniers sont créés à partir de la germination des cristaux du complexe Cu-Tu.
- D'après la photo (4) nous remarquons qu'il y a une couche d'oxyde de cuivre (II), qui est déposée sur la plaque corrodée.

### III.2.b. Les spectres d'infrarouge de Thiourée et Thiourée avec le cuivre :



**Fig.III.8** : Spectre IR de Thiourée et Thiourée avec le cuivre.

Une étude comparative entre le spectre infrarouge de thiourée et le spectre de la couche formée sur la plaque de cuivre a été représenté dans le tableau suivant

**Tab.III.6:** Comparaison entre les spectres IR de thiourée et le thiourée avec le cuivre.

Thiourée		Thiourée avec le cuivre		
liaison	Pics observés (cm <sup>-1</sup> )	liaison	Pics observés (cm <sup>-1</sup> )	Pics théorique (cm <sup>-1</sup> )
N-H (NH <sub>2</sub> élong)	3367.10	N-H (NH <sub>2</sub> élong)	3366.27	3380[42]
	3267.79		3272.61	3260[42]
N-H (NH <sub>2</sub> déf)	1603.52	N-H (NH <sub>2</sub> déf)	1615.09	1650–1590[43], [44]
N – C – N <sub>asym</sub>	1461.78	N – C – N <sub>asym</sub>	1428.03	1470[42]
N – C – N <sub>sym</sub>	1406.82	N – C – N <sub>sym</sub>	1395.25	1400–1000[43], [44]
C=S	1080.91	C=S	/	1080[42]
	726.06			730[42]
C – S <sub>élong</sub>	/	C – S <sub>élong</sub>	693.28	710–570[43], [44]

➤ **Interprétation des spectres infrarouge de thiourée et le thiourée avec le cuivre:**

Les pics communs entre les deux spectres infrarouges montrent comme suit : une double bande dans l'intervalle de 3870 à 3260 cm<sup>-1</sup> correspondants à l'élongation de la liaison N-H et une bande à 1603.52, 1615.09 cm<sup>-1</sup> caractérisant la déformation de la liaison N-H. L'apparition de deux bandes l'une asymétrique à 1461.78, 1428.03 cm<sup>-1</sup> et l'autre symétrique à 1406.82, 1395.25 cm<sup>-1</sup>.

Les trois pics non communs sont : deux pics de C=S à 1080.91 et 726.06 cm<sup>-1</sup> pour le spectre de thiourée, et l'élongation de la liaison C-S à 693.28 cm<sup>-1</sup> qui apparait dans le spectre de thiourée et le cuivre, ce dernier confirme la formation du complexe Cu-Tu.

III.2.c. Les spectres d'infrarouge de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre :

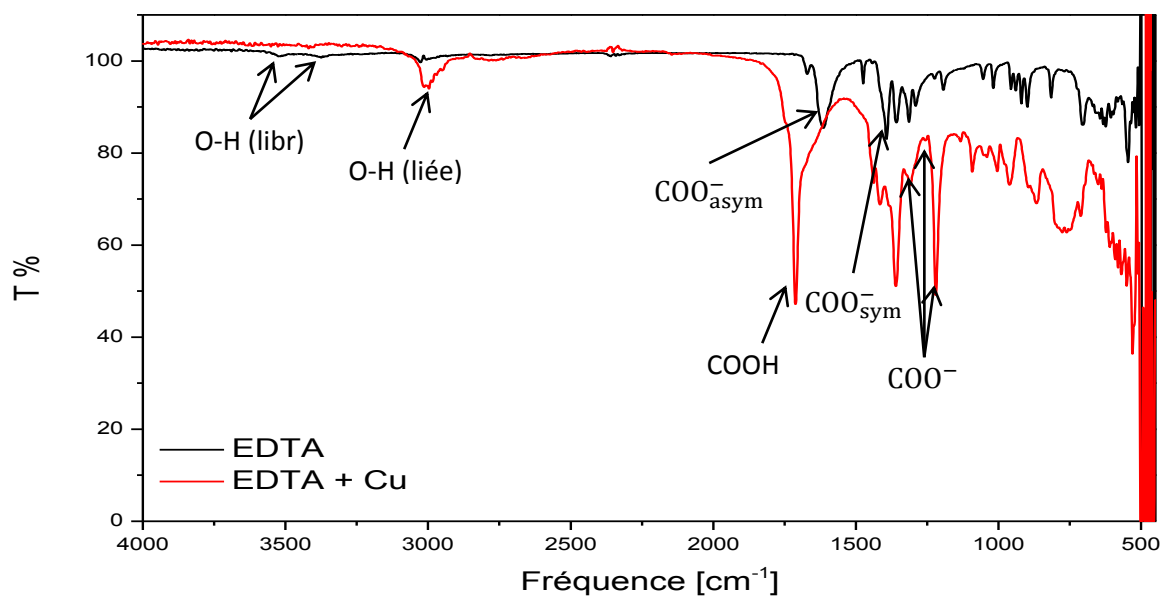


Fig.III.9 : Spectre IR de: EDTA et EDTA avec le cuivre.

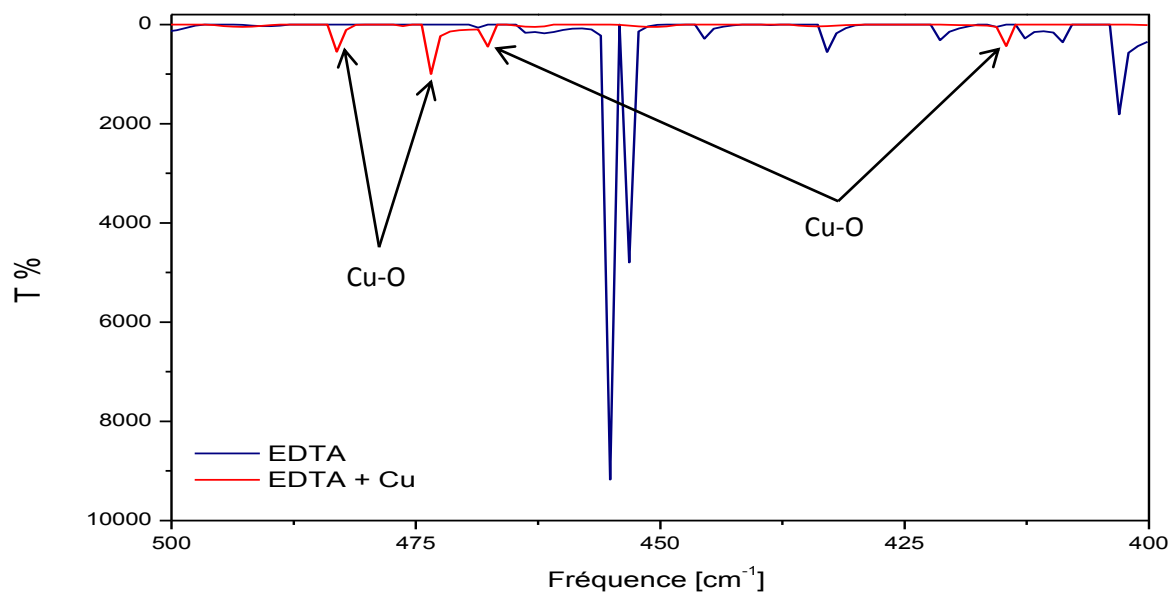


Fig.III.10 : Spectre IR de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre de 400 à 500.

Le tableau suivant représente une comparaison entre les pics des deux spectres infrarouges qui sont indiqués dans la figure.III.9.et III.10

**Tab.III.7:** Comparaison entre les spectres IR de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre.

EDTA		EDTA avec le cuivre		Pics théorique (cm <sup>-1</sup> )
liaison	Pics observés (cm <sup>-1</sup> )	liaison	Pics observés (cm <sup>-1</sup> )	
O – H <sub>libre</sub>	3516.56 3374.82	O – H <sub>libre</sub>	/	3550-3350 [44]
O – H <sub>liée</sub>	3026.73	O – H <sub>liée</sub>	3014.19	3300-2500 [44]
COOH	1617.02	COOH	1711.51	1740–1650 [44]
COO <sup>-</sup> <sub>as</sub>	1615.09	COO <sup>-</sup> <sub>as</sub>	/	1628 [44]
COO <sup>-</sup> <sub>sym</sub>	1392.35	COO <sup>-</sup> <sub>sym</sub>	/	1396 [44]
COO <sup>-</sup>	1314.25	COO <sup>-</sup>	1309.43	1317 [44]
	1290.14		1256.4	1292 [44]
	1224.58		1219.76	1224 [44]
NH <sup>+</sup> <sub>déf</sub>	1357.64	NH <sup>+</sup> <sub>déf</sub>	1360.53	1361[44]
C – H (CH <sub>2</sub> ) <sub>déf</sub>	1474.31	C – H (CH <sub>2</sub> ) <sub>déf</sub>	1415.49	1475 – 1425 [44]
O – H hors plan de vib	956.53- 898.66	O – H hors plan de vib	961.31- 866.84	≈ 920 [44]
Cu-N	/	Cu-N	483.08 473.44	500-450 [45]
Cu-O	/	Cu-O	467.65	473 [45]
			414.62	418 [45]

➤ **Interprétation des spectres infrarouge de l'EDTA et l'EDTA avec le cuivre :**

D'après les figure.III.9, III.10 et le tableau.III.7 nous remarquons l'absence de deux bonds à 3516.56 et 3374.82 cm<sup>-1</sup> correspondants à la liaison O-H libre dans le spectre de l'EDTA avec le cuivre, une autre bonde apparait dans les deux spectres à 3026.73, 3014.19 cm<sup>-1</sup> caractérise la liaison O-H liée.

Un petit déplacement du groupement COOH de 1617.02 à 1711.51 cm<sup>-1</sup> et la disparition des fréquences asymétrique (1615.09 cm<sup>-1</sup>) et symétrique (1392.35 cm<sup>-1</sup>) de COO<sup>-</sup> dans le spectre de L'EDTA + Cu indique que une réaction chimique est déroulée.

Le groupement  $\text{COO}^-$  apparait dans la région  $1314.25\text{-}121.76\text{ cm}^{-1}$ , et la déformation de la liaison  $\text{NH}^+$  se présente à  $1357.64$  et  $1360.53$ , Une bande caractéristique à  $1474.31$  et  $1415.49\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison C-H, toutes ces liaisons sont montrées dans les deux spectres.

L'intervalle de  $956.53$  à  $866.84\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux O-H qui sont hors plan de vibration.

Des nouvelles bandes apparaissent dans le spectre de l'EDTA avec le cuivre, deux bandes se présentent à  $483.08$  et  $473.44\text{ cm}^{-1}$  concordant la liaison Cu-N, et les deux autres bandes sont signalées à  $467.65$  et  $414.62\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison Cu-O, ce dernier est peut être indiqué qu'il y a une réaction entre l'EDTA et le cuivre, mais la présence de la liaison Cu-N confirme qu'il y a une formation d'un complexe Cu-EDTA.

### III.4. Conclusion :

La polarisation électrochimique est une technique qui permet de classer les inhibiteurs testés selon leurs mécanismes, et de sélectionner l'inhibiteur le plus efficace.

Les inhibiteurs étudiés sont des inhibiteurs cathodiques, bloquant la réduction de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique.

Les courbes de polarisation nous donne des informations très importante sur les potentiels de dissociation de différents complexes : Cu-Tu, Cu-EDTA...

Le microscope photonique et le stéréomicroscope ont révélé l'importance morphologique des films après 19 jours d'immersion.

La spectroscopie infrarouge est permet de caractériser les composé organique et surtout les liaisons formées après les réactions électrochimiques, pour confirmer les phénomènes d'adsorption des inhibiteurs utilisés.

---

## **Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires**

---

### IV.1. Introduction :

Ce chapitre a pour but de confirmer les résultats de chapitre III par l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) qui permet de déterminer les différents processus comme le transfert de charge, la diffusion, ...etc, qu'ils se déroulent au niveau de la surface du cuivre / électrolyte.

Et puis l'analyse des résultats simulés aux phénomènes de l'interface de notre métal par un circuit électrique.

### IV.2. Les présentations expérimentales d'impédance électrochimique :

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été tracés sur la gamme de fréquence entre 100 KHz à 10 mHz, avec une perturbation du potentiel de 10 mV, Ils ont obtenues au potentiel de corrosion après 4 h d'immersion dans un milieu de 0.5 M du chlorhydrique HCl à différentes concentrations des inhibiteurs suivants : l'EDTA, la thiourée, l'urée, le thiocyanate de sodium. Les paramètres impédancemétrique :  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $C$  sont déterminés à l'aide de logiciel « Voltmaster 4 », et les valeurs d'efficacités de l'inhibition  $IE\%$  ont été calculées par la relation suivante :

$$IE\% = \frac{R_p - R_{p_0}}{R_p}$$

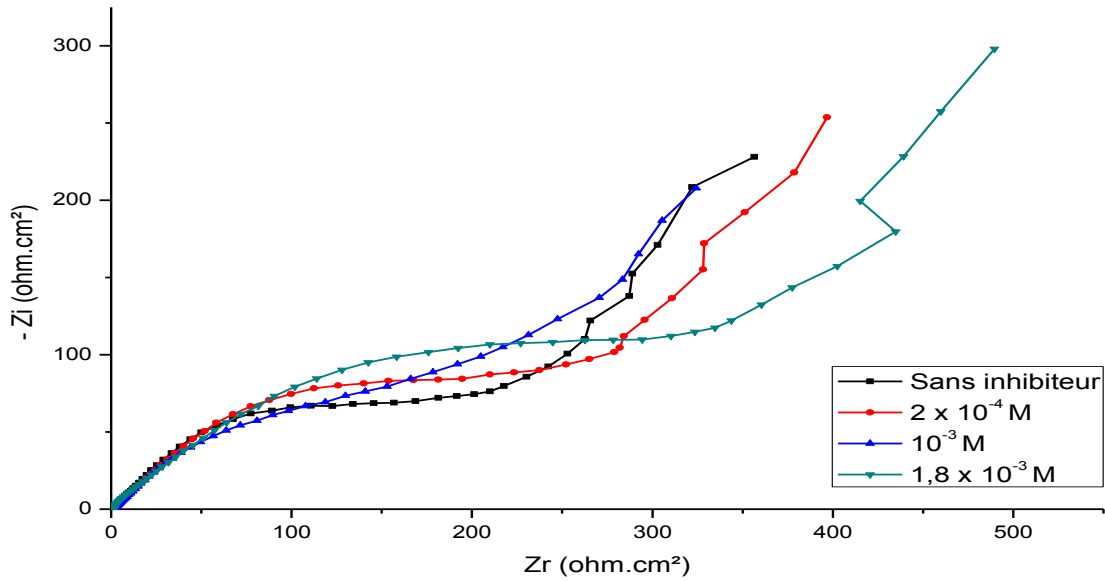
Tel que :

$R_{p_0}$  : La valeur de la résistance de polarisation en absence de l'inhibiteur.

$R_p$ : La valeur de la résistance de polarisation inhibée.

#### IV.2.a. Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'éthylène diamine tétra-acétique :

Les diagrammes de Nyquist de la figure.IV.1 apparaissent deux boucles capacitives bien séparées. La première boucle observée aux hautes fréquences est attribuée à la relaxation de la double couche après sa charge-décharge qui est un processus très rapide. A basse fréquence, la deuxième boucle semble démarrer avec une allure caractéristique d'une impédance de Warburg qui attribue à la diffusion des produits de corrosion solubles vers la solution.



**Fig.IV.1:** Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentration de l'EDTA.

Les valeurs des paramètres impédancemétrique et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de l'EDTA pour la corrosion du cuivre en 0.5 M de HCl obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont données dans le tableau.IV.1.

**Tab.IV.1 :** Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de l'EDTA.

Concentration de l'inhibiteur EDTA (M)	$R_s$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (μF/cm <sup>2</sup> )	IE %
0	1.819	239.2	838	-
$2 \times 10^{-4}$	1.884	314.7	798.8	23.99
$10^{-3}$	1.667	299	2128	20
$1.8 \times 10^{-3}$	0.941	461.9	689.1	48.21

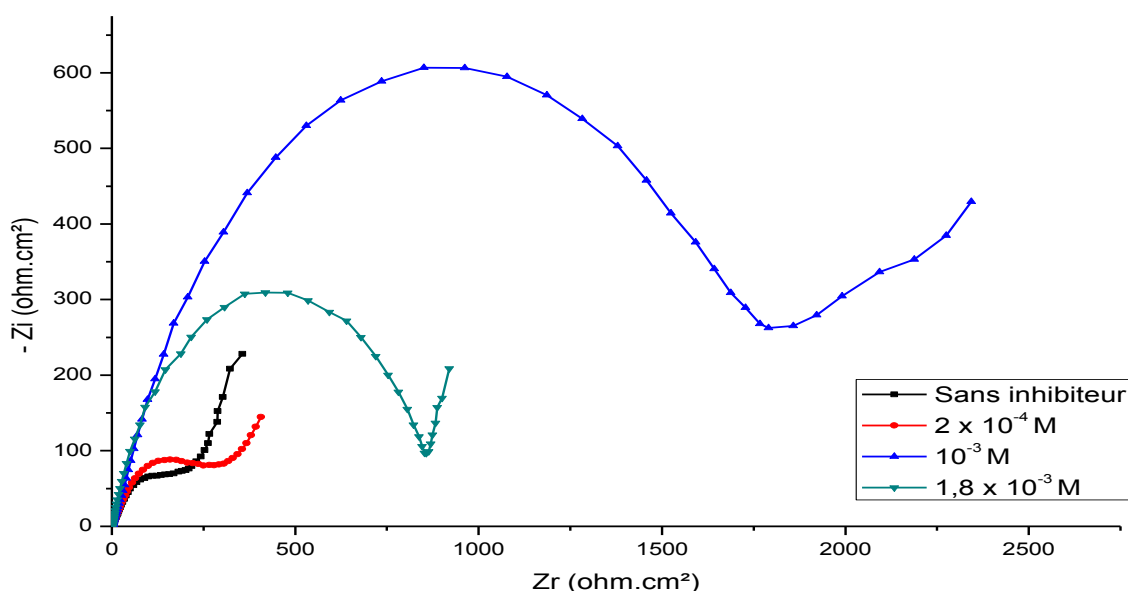
L'analyse des résultats précédents permet de faire les remarques suivantes :

- La variation de la résistance de transfert de charge est faible pour les petites concentrations :  $2 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  M.

- à la concentration optimum la résistance  $R_t$  augmente et la capacité de la double couche diminue grâce à l'adsorption de l'EDTA sur la surface cuivre.
- L'efficacité inhibitrice devient peu importante pour la concentration maximale  $1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

### IV.2.b. Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence de la thiourée:

La figure.IV.2 montre qu'il y a deux boucles capacitives remarquables, la première à hautes fréquences caractérise le transfert de charge, et la deuxième à basse fréquence présente l'impédance de Warburg.



**Fig.IV.2:** Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentrations de la Thiourée.

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance pour le cuivre sont regroupés dans le tableau.IV.2. Ces derniers sont tracés à différentes concentrations de l'inhibiteur de la thiourée en 0.5 M de HCl.

**Tab.IV.2 :** Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de la Thiourée.

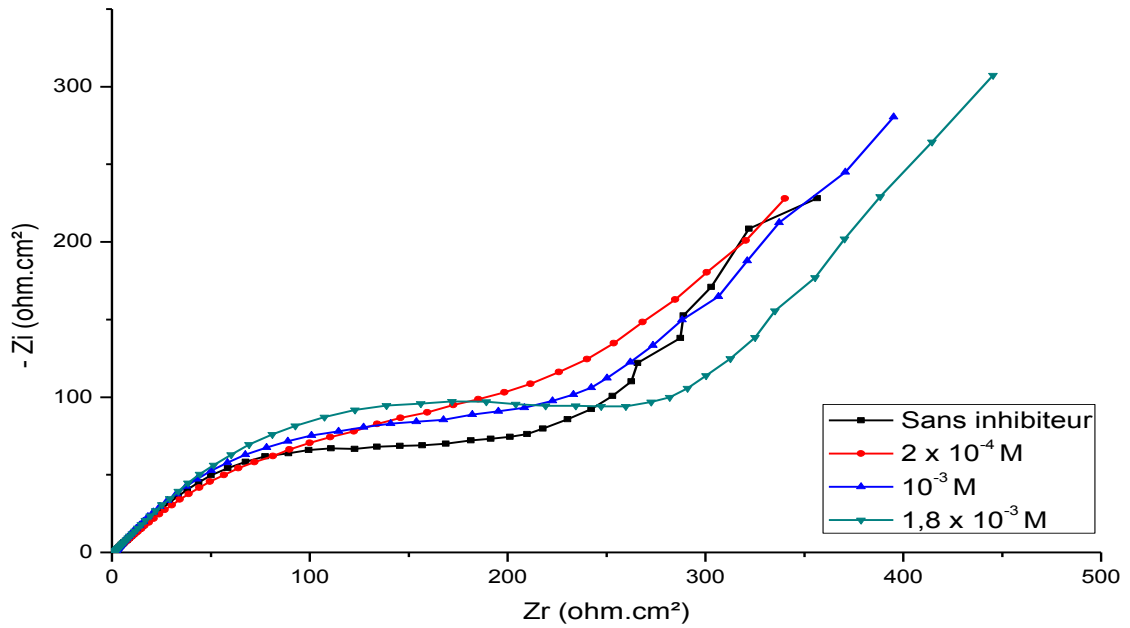
Concentration de l'inhibiteur thiourée (M)	$R_s$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	C (μF/cm <sup>2</sup> )	IE %
0	1.819	239.2	838	-
$2 \times 10^{-4}$	1.809	315.3	797.4	24.14
$10^{-3}$	3.833	1844	108.7	87.03
$1.8 \times 10^{-3}$	0.814	889.4	176.9	73.40

L'analyse des résultats de la figure.IV.2 et du tableau.IV.2 montre que :

- La résistance de transfert de charge et l'efficacité augmentent de la concentration de la Thiourée, jusqu'à elles atteignent des maximums : 1844 ohm.cm<sup>2</sup> et 87.03 % respectivement à  $10^{-3}$ M, puis elles commencent à diminuer.
- La capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la concentration est croit, puis elle augment à la concentration  $1.8 \times 10^{-3}$  M .
- Formation d'une couche protectrice bloquante à la surface de notre métal.
- Les tailles des boucles à hautes fréquences sont variées en fonction de l'efficacité.
- Les valeurs élevées de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode de cuivre pendant l'immersion.

### IV.2.c. Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'urée :

L'examen des diagrammes de Nyquist de la figure.IV.3 enseigne que le phénomène de transfert de charge est attribué par les boucles à hautes fréquences, et le phénomène de diffusion des ions de cuivre (II) à travers le film d'inhibiteur de l'EDTA vers l'électrolyte apparait à basse fréquence sous forme d'une droite formant un angle de  $\approx 45^\circ$  avec l'axe des abscisses.



**Fig.IV.3:** Diagrammes expérimentales de Nyquist obtenus à différentes concentration d'urée.

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques du cuivre en milieu de 0.5 M d'HCl en absence et en présence d'urée sont regroupés dans le tableau.IV.3 :

**Tab.IV.3 :** Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence d'urée.

Concentration de l'inhibiteur l'urée (M)	$R_s$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	C (μF/cm <sup>2</sup> )	IE %
0	1.819	239.2	838	-
$2 \times 10^{-4}$	1.399	331.0	961.3	27.73
$10^{-3}$	1.477	294.9	1348	18.89
$1.8 \times 10^{-3}$	1.825	343.8	731.3	30.42

L'analyse des résultats obtenus d'après nos tests sur l'effet de l'urée à la corrosion de cuivre en milieu acide (0.5 M d'HCl) montre que :

- Les valeurs de l'efficacité sont variées entre 18.89 % et 30.42 %, ces derniers indiquent que nous n'attentions pas à la concentration la plus efficace.

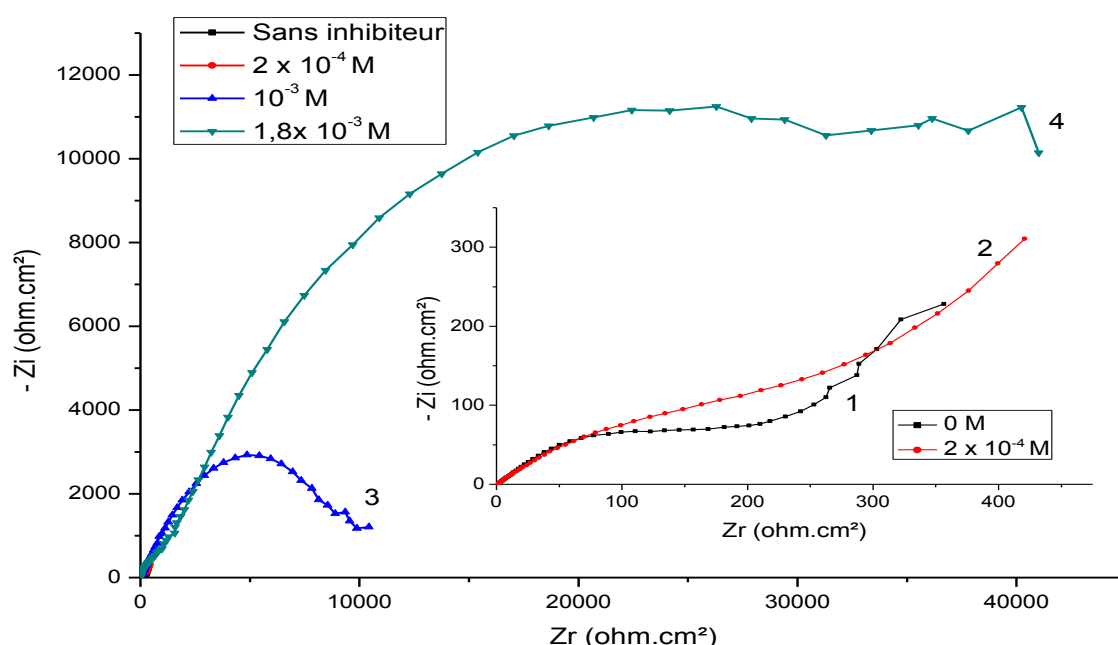
- La résistance de la couche protectrice  $R_t$  est faible, ce qui signifie que la couche a une épaisseur très faible, ou elle ne recouvre pas toute la surface.
- La valeur de la capacité  $C_{dl}$  de la concentration de  $10^{-3}$  M est la plus élevée car le film protecteur est poreux.

### IV.2.d. Les diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique en présence et en absence du thiocyanate de sodium :

A l'aide de la figure.IV.4 nous constatons que les diagrammes à faibles concentrations : 0 M et  $2 \times 10^{-4}$  M représentent deux boucles capacitives, l'une à haute fréquences apparait le transfert de charge, et l'autre à basse fréquences montre le phénomène de diffusion des espèces vers l'électrolyte.

Le diagramme (3) obtenu à la concentration  $10^{-3}$  M représente une seule boucle sous forme d'un demi-cercle tordu indiquant à un transfert de charge pur.

Le diagramme (4) de la concentration optimum montre qu'il y a deux boucles capacitives sous forme des demi-circles, la première pour le transfert de charge est l'autre pour la résistance de la couche protectrice.



**Fig.IV.4:** Diagrammes expérimentaux de Nyquist obtenus à différentes concentrations du thiocyanate de sodium.

## Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires

Le tableau.IV.4 résume les valeurs de  $R_s$ ,  $R_t$ ,  $C_{dl}$ , IE % de cuivre en milieu de 0.5 M de HCl obtenus par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimiques (SIE).

**Tab.IV.4 :** Paramètres électrochimiques expérimentales pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence du thiocyanate de sodium.

Concentration de l'inhibiteur NaSCN (M)	$R_s$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	C (μF/cm <sup>2</sup> )	IE %
0	1.819	239.2	838	-
$2 \times 10^{-4}$	1.316	401.5	499.4	40.42
$10^{-3}$	33.03	10110	78.65	97.63
$1.8 \times 10^{-3}$	193.3	46130	27.59	99.48

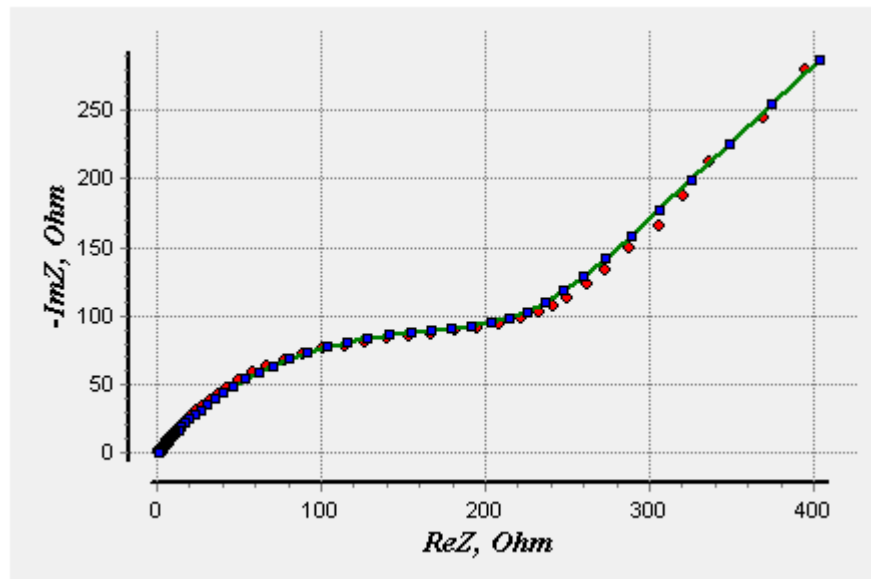
D'après l'analyse des résultats de la figure.IV.4 et le tableau.IV.4 nous remarquons :

- Les valeurs de la résistance  $R_t$  et l'efficacité IE % deviennent plus importantes : 46130 ohm. cm<sup>2</sup> et 99.48 % respectivement, avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur NaSCN.
- Une diminution remarquable dans les valeurs de la capacité  $C_{dl}$  au cours de la croissance de la concentration de le thiocyanate de sodium.
- Le complexe du thiocyanate de cuivre insoluble forme une barrière très bloquante à la surface de notre métal qui offre une protection presque parfaite.
- Le thiocyanate de sodium donne un très bon résultat dans le milieu de 0.5 M de l'acide chlorhydrique.

### IV.3. La simulation des résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Dans cette partie nous avons proposé un circuit électrique équivalent à notre système électrochimique pour permettre de simuler les diagrammes de Nyquist expérimentaux.

Les diagrammes simulés et le circuit électrique sont été réalisé à l'aide de logiciel « EIS Spectrum Analyser ».



**Fig.IV.5 :** Représente les trois diagrammes d'impédance électrochimique : expérimentale, calculé, et simulé obtenus à la concentration  $10^{-3}$  M de l'urée par EIS Spectrum Analyser.

- ✓ Les points en rouge : le diagramme expérimental.
- ✓ Les points en bleu : le diagramme simulé.
- ✓ L'allure en vert : le diagramme calculé.

### IV.3.a. Le circuit électrique équivalent :

L'analyse des diagrammes d'impédances expérimentaux conduit à construire un circuit électrique équivalent pour traduire le comportement de l'interface cuivre/électrolyte.

Dans notre cas le circuit équivalent de la figure.IV.5 constitué d'un élément de la constante de phase  $Q_1$  pour évoluer l'épaisseur du film inhibiteur, il lié en parallèle avec une résistance  $R_p$  mesure le pouvoir protecteur du film. Un autre élément de la constante de phase  $Q_2$  évolue la constante diélectrique du film, il est reliée en série avec  $R_p$  et en parallèle avec  $R_p'$  et  $W$ ; Ces derniers sont attribuées les phénomènes suivants :

$R_p'$  : évolue le phénomène de transfert de charge.

$W$  : caractérise le phénomène de diffusion.

L'ensemble est en série avec d'une résistance de faibles valeurs correspondantes à la résistance d'électrolyte  $R_s$ .

## Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires

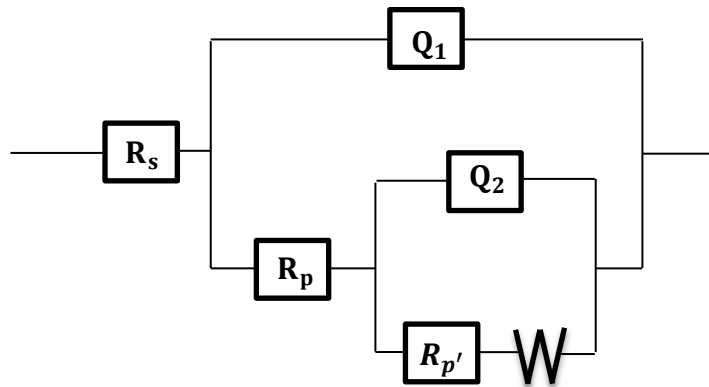
---

L'impédance de Warburg forme un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels  $Z_R$ , elle définit par la relation suivante :

$$Z(\omega) = \frac{RT}{(nF)^2 C A \sqrt{j\omega D}}$$

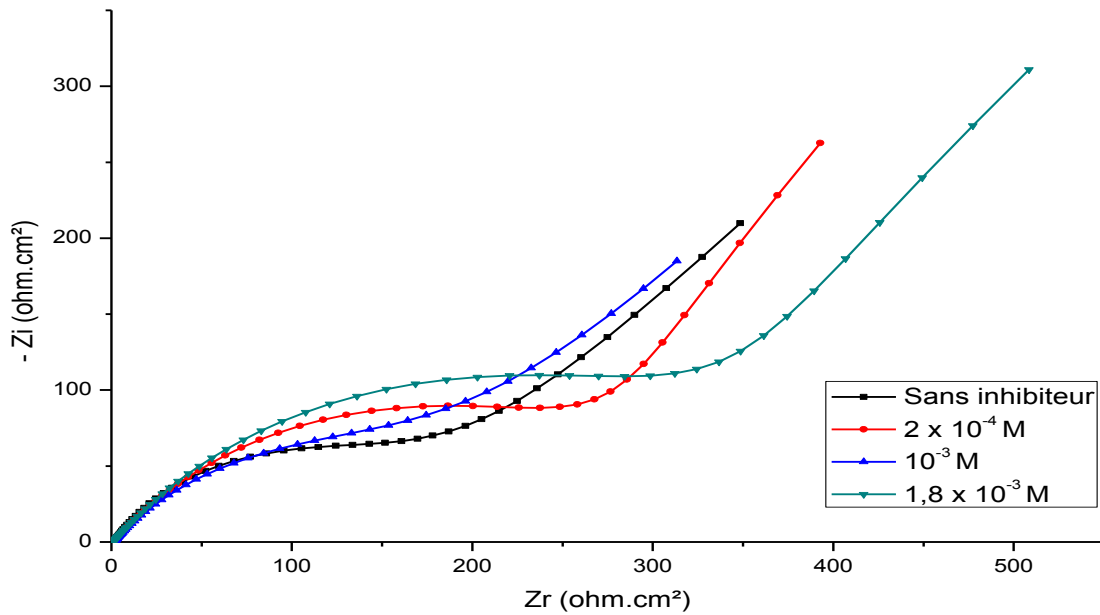
Avec :

- $R$  : constante des gaz ( $J. mol^{-1}. K^{-1}$ ),
- $T$  : température (K),
- $C$  : concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution ( $mol. cm^{-3}$ ),
- $n$  : nombre d'électrons échangés dans la réaction,
- $F$  : constante de Faraday ( $F = 96500 C/mol$ ),
- $A$  : surface active ( $cm^2$ ),
- $D$  : coefficient de diffusion de l'espèce ( $cm^2. S^{-1}$ ),
- $j$  : est un nombre complexe tel que  $j^2 = -1$ .



**Fig.IV.6** : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface de cuivre/électrolyte.

**IV.3.b. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'éthylène diamine tétra-acétique:**



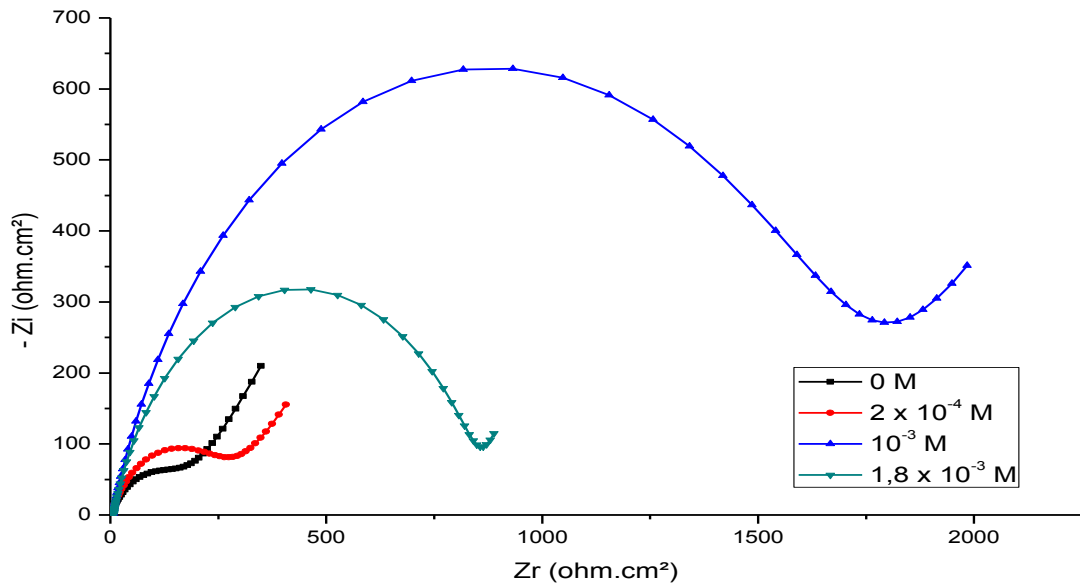
**Fig.IV.7:** Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration de l'EDTA.

Les paramètres obtenus à partir des ajustements des courbes expérimentales sont présentés dans le tableau.IV.5.

**Tab.IV.5 :** Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de l'EDTA.

<b>Concentration de l'inhibiteur EDTA (M)</b>	<b>0 (M)</b>	<b><math>2 \times 10^{-4}</math>(M)</b>	<b><math>10^{-3}</math>(M)</b>	<b><math>1.8 \times 10^{-3}</math>(M)</b>
<b><math>R_s</math> (Ohm. cm<sup>2</sup>)</b>	1.164	1.230	1.617	1.087
<b><math>Q_1</math>(<math>\mu</math>F/cm<sup>2</sup>)</b>	$1,495 \times 10^{-3}$	$1.389 \times 10^{-3}$	$2.688 \times 10^{-3}$	$1.071 \times 10^{-3}$
<b><math>n_1</math></b>	0.670	0.604	0.600	0.601
<b><math>R_p</math>(Ohm. cm<sup>2</sup>)</b>	239.37	318.66	299.41	463.78
<b><math>Q_2</math>(<math>\mu</math>F/cm<sup>2</sup>)</b>	$2.211 \times 10^{-2}$	$3.483 \times 10^{-2}$	$2.067 \times 10^{-2}$	$2.903 \times 10^{-2}$
<b><math>n_2</math></b>	0.744	0.848	0.796	0.965
<b><math>R_{p'}</math>(Ohm. cm<sup>2</sup>)</b>	438.11	411.44	292.15	503.46
<b>W</b>	80.661	94.665	97.068	85.114
<b>IE (<math>R_p</math>)%</b>	-	24.88	20.05	48.39

**IV.3.c. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence de la thiourée :**



**Fig.IV.8 :** Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration de la Thiourée.

**Tab.IV.6 :** Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de la Thiourée.

<b>Concentration de l'inhibiteur thiourée (M)</b>	<b>0 (M)</b>	<b><math>2 \times 10^{-4}</math>(M)</b>	<b><math>10^{-3}</math>(M)</b>	<b><math>1.8 \times 10^{-3}</math>(M)</b>
<b><math>R_s</math> (Ohm. <math>cm^2</math>)</b>	1.164	1.455	5.0	7.0
<b><math>Q_1</math> (<math>\mu F/cm^2</math>)</b>	$1,495 \times 10^{-3}$	$1.170 \times 10^{-3}$	$1.184 \times 10^{-4}$	$3.494 \times 10^{-4}$
<b><math>n_1</math></b>	0.670	0.659	0.8	0.809
<b><math>R_p</math> (Ohm. <math>cm^2</math>)</b>	239.37	315.88	1704.4	860.94
<b><math>Q_2</math> (<math>\mu F/cm^2</math>)</b>	$2.211 \times 10^{-2}$	$2.526 \times 10^{-2}$	$6.656 \times 10^{-4}$	$9.891 \times 10^{-2}$
<b><math>n_2</math></b>	0.744	0.605	0.74	0.825
<b><math>R_{p'}</math> (Ohm. <math>cm^2</math>)</b>	438.11	547.33	183.85	882.62
<b>W</b>	80.661	95.527	90.387	$2.077 \times 10^{-4}$
<b>IE (<math>R_p</math>) %</b>	-	24.22	85.95	72.19

IV.3.d. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence de l'urée :

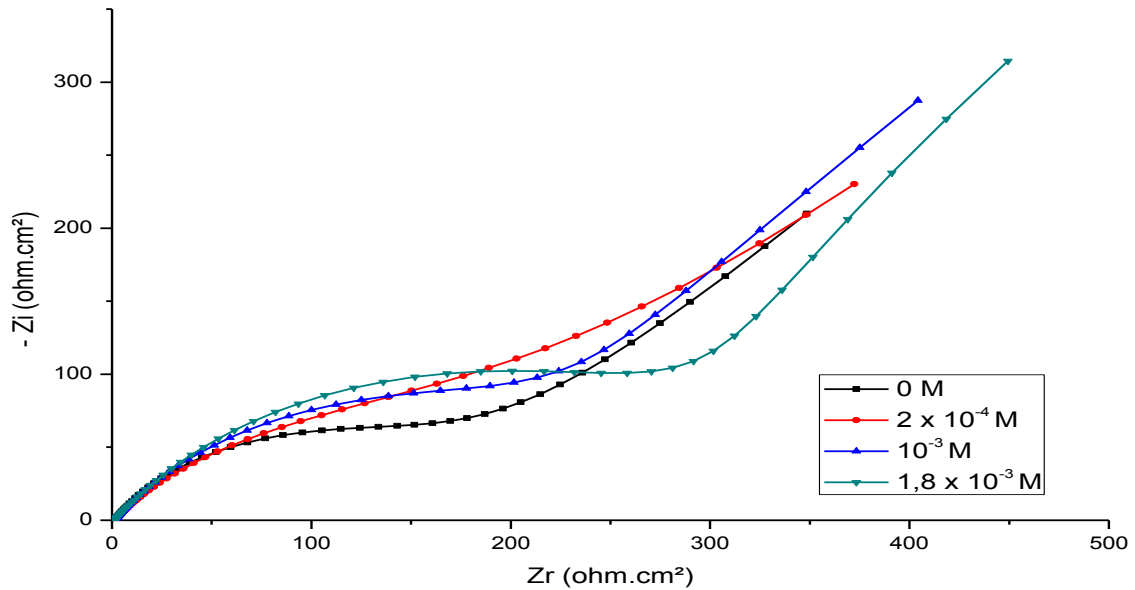


Fig.IV.9: Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration de l'urée.

Tab.IV.7 : Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de l'urée.

Concentration de l'inhibiteur urée (M)	0 (M)	$2 \times 10^{-4}$ (M)	$10^{-3}$ (M)	$1.8 \times 10^{-3}$ (M)
$R_s$ (Ohm. $cm^2$ )	1.164	1.424	1.339	1.269
$Q_1$ ( $\mu F/cm^2$ )	$1,495 \times 10^{-3}$	$2.828 \times 10^{-3}$	$1.708 \times 10^{-3}$	$1.244 \times 10^{-3}$
$n_1$	0.670	0.601	0.649	0.632
$R_p$ (Ohm. $cm^2$ )	239.37	339.92	294.97	344.46
$Q_2$ ( $\mu F/cm^2$ )	$2.211 \times 10^{-2}$	$1.896 \times 10^{-2}$	$2.886 \times 10^{-2}$	$2.427 \times 10^{-2}$
$n_2$	0.744	0.798	0.870	0.900
$R_{p'}$ (Ohm. $cm^2$ )	438.11	584.42	577.64	403.15
W	80.661	93.709	86.851	97.045
IE ( $R_p$ )%	-	29.58	18.84	30.50

IV.3.e. Les diagrammes simulés d'impédance électrochimique en présence et en absence du thiocyanate de sodium :

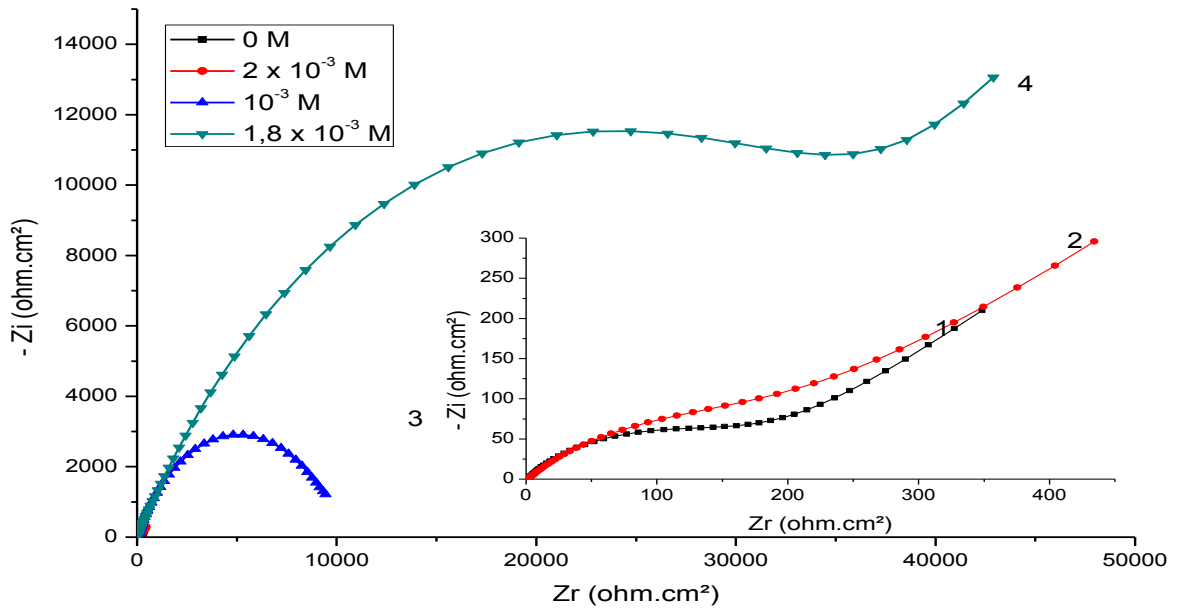


Fig.IV.10: Diagrammes simulés de Nyquist obtenus à différentes concentration du thiocyanate de sodium.

Tab.IV.8 : Paramètres électrochimiques simulés pour les diagrammes de Nyquist en absence et en présence de le thiocyanate de sodium.

Concentration de l'inhibiteur NaSCN (M)	0 (M)	$2 \times 10^{-4}$ (M)	$10^{-3}$ (M)	$1.8 \times 10^{-3}$ (M)
$R_s$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	1.164	1.942	1.035	1.552
$Q_1$ ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	$1,495 \times 10^{-3}$	$2.997 \times 10^{-3}$	$7.868 \times 10^{-5}$	$1.829 \times 10^{-5}$
$n_1$	0.670	0.627	0.663	0.600
$R_p$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	239.37	402.61	10139	46441
$Q_2$ ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	$2.211 \times 10^{-2}$	$3.693 \times 10^{-2}$	$3.373 \times 10^{-2}$	$6.182 \times 10^{-4}$
$n_2$	0.744	0.965	0.810	0.726
$R_{p'}$ (Ohm. cm <sup>2</sup> )	438.11	442.51	24724	69564
W	80.661	95.189	94.063	93.146
IE ( $R_p$ )%	-	40.54	97.64	99.48

## Chapitre. IV : Etude par les méthodes transitoires

---

L'interprétation des figures et des tableaux de simulation précédentes indique que le circuit électrique choisi est le meilleur choix car les diagrammes simulés sont semblables aux diagrammes expérimentaux.

Nous remarquons aussi que les valeurs de la résistance  $R_t$  et les efficacités calculées sont identiques avec les paramètres simulés.

### IV.4. Conclusion :

A la fin de ce chapitre nous concluons que la spectroscopie d'impédance permet de savoir le comportement des films des inhibiteurs sur la surface de cuivre, et les différents processus chimiques ou électrochimiques à partir de ce niveau.

La présentation de Nyquist montre que la boucle capacitive en demi-cercle présente une formation d'une couche protectrice bloquante, mais l'apparition d'une droite de  $\approx 45^\circ$  angle avec l'axe des abscisses signifie que la couche protectrice est poreuse, et elle favorise la diffusion des ions Cu (II) à l'électrolyte.

Tous les inhibiteurs utilisés forment des films poreux au niveau de la surface de notre métal; Sauf le thiocyanate de sodium à  $10^{-3}$  M et  $1.8 \times 10^{-3}$  M forme d'une barrière très bloquante.

D'après la simulation nous avons pu de trouver le circuit électrique, qu'il permet d'obtenir la meilleur simulation des courbes expérimentaux.

---

## **Conclusion générale**

---

### Conclusion générale :

L'objectif de ce travail est muni d'étudier le comportement inhibiteur des molécules suivants : l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), la thiourée, l'urée, le thiocyanate de sodium sur la corrosion du cuivre en milieu de 0.5 M de l'acide chlorhydrique.

L'étude électrochimique du milieu agressif montre que le cuivre est un métal résistant à la corrosion dans le milieu d'HCl.

D'après l'expérimental nous pouvons prendre plusieurs remarques :

- Tous les inhibiteurs testés ont un effet mixte prédominance cathodique.
- Pour les quatre composés les pentes de Tafel cathodique et anodique sont variées de -240.5 à -38.5 mV/décade, et de 24.7 à 59.2 mV/décade successivement.
- Les faibles valeurs d'efficacité de l'inhibiteur d'urée peut être signifié que nous n'ont pas atteint à la concentration optimum ou l'électrolyte utilisée n'est pas le milieu favorisé par l'urée pour donner des bon résultats.
- Les tailles des boucles des diagrammes de Nyquistelient avec les valeurs de l'efficacité.
- Presque tous les concentrations utilisés dans la spectroscopie d'impédance électrochimique possèdent des films poreux, ce dernier ne permet pas d'obtenir des très bon résultats.
- Les efficacités des inhibiteurs obtenus par les deux méthodes électrochimiques (la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) ne sont pas identique, vue que le changement des conditions expérimentaux comme : l'utilisation de deux appareil, variation au temps d'immersion,...etc.

La simulation permet de modéliser le système électrochimique par un circuit électrique qui simplifie l'étude.

Le thiocyanate de sodium a donné le meilleur résultat par rapport aux autres.

Et enfin nous proposons comme perspective l'utilisation de la synergie pour améliorer l'efficacité des inhibiteurs : l'EDTA, l'urée, et la thiourée, avec une faible concentration du thiocyanate de sodium, ou avec d'autres composés.

## Références:

- [1] V. Cicek and B. Al-Numan, *Corrosion Chemistry*, vol. 29. John Wiley & Sons, 2011.
- [2] C. Horst, S. Tetsuya, and S. Leslie, "Corrosion," in *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer, 2006, pp. 611–684.
- [3] B. Robert, *Corrosion Tests and Standards*. ASTM International, 2005.
- [4] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2004.
- [5] *Handbook of Corrosion Data*, 2 nd Editi. ASM International, 1997.
- [6] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Spring New. 2010.
- [7] G. M.L.Dumas and R. I.Ben-Aim, *L'indispensable en Electrochimie*, Lsabelle 1. Editions Bréal, 2001.
- [8] G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media--a critical review," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 109–135, 2004.
- [9] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, and G. S. Kim, "The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 10, pp. 2349–2354, Oct. 2009.
- [10] D. Veillon, *La liaison couche-trou*. Editions TECHNIP, 2001.
- [11] S. L. Chawla, *Materials Selection for Corrosion Control*. ASM International, 1993.
- [12] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux, traité des matériaux 12*. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [13] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, and L. M. Mureșan, "Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution," *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 275–286, Oct. 2012.
- [14] P. G. Fox and P. A. Bradley, "2: 4-triazole as a corrosion inhibitor for copper," *Corros. Sci.*, vol. 20, pp. 643–649, 1980.
- [15] M. Scendo, "Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 6, pp. 1584–1592, Jun. 2008.
- [16] G. Moretti and F. Guidi, "Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 2002, pp. 1995–2011, 2002.
- [17] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, Y. Wan, and J. Wu, "Green approach to fabrication of a super-hydrophobic film on copper and the consequent corrosion resistance," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 366–373, Mar. 2014.

- [18] M. Scendo, "Potassium ethyl xanthate as corrosion inhibitor for copper in acidic chloride solutions," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 7, pp. 1738–1749, Jul. 2005.
- [19] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, and S. Kertit, "Substituted uracils as corrosion inhibitors for copper in 3% NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1619–1630, Aug. 2003.
- [20] S. Hong, W. Chen, Y. Zhang, H. Q. Luo, M. Li, and N. B. Li, "Investigation of the inhibition effect of trithiocyanuric acid on corrosion of copper in 3.0wt.% NaCl," *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 308–314, Jan. 2013.
- [21] K. F. Khaled, "Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – A combined experimental and theoretical study," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 10, pp. 3225–3234, Oct. 2010.
- [22] V. B. Singh, "CORROSION AND INHIBITION STUDIES OF COPPER IN AQUEOUS SOLUTIONS OF FORMIC ACID AND ACETIC ACID The illustrations," vol. 37, no. 9, pp. 1399–1410, 1995.
- [23] F. Zucchi, V. Grassi, a. Frignani, and G. TrabANELLI, "Inhibition of copper corrosion by silane coatings," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 2853–2865, Nov. 2004.
- [24] *Albright's Chemical Engineering Handbook*, vol. 20. CRC Press, 2008.
- [25] D. E. J. Talbot and J. D. R. Talbot, *Corrosion Science and Technology*. CRC Press, 2010.
- [26] V. Ghetta and J. Fouletier, *Sels fondus à haute température*. PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [27] *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [28] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [29] S. Audisio, G. Béranger, and F. Derrien, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [30] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [31] B. D. Craig, *Fundamental Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science*. Springer Science & Business Media, 1991.
- [32] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. CRC Press, 2007.
- [33] E. M. Sherif and S. M. Park, "Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 22, pp. 4665–4673, 2006.

- [34] E. S. M. Sherif, R. M. Erasmus, and J. D. Comins, "Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, no. 1, pp. 144–151, 2007.
- [35] E.-S. M. Sherif, R. M. Erasmus, and J. D. Comins, "Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3439–3445, Dec. 2008.
- [36] A. Dandia, S. L. Gupta, Sudheer, and M. a. Quraishi, "Microwave assisted economic synthesis of 4-amino-3-alkyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole derivatives as green corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 993–1000, 2012.
- [37] M. Itagaki, M. Tagaki, T. Mori, and K. Watanabe, "Active dissolution mechanisms of copper in acidic solutions containing sodium fluoride," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 601–610, 1996.
- [38] S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E. E. Abd El Aal, and a. Farouk, "Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 1–13, 2013.
- [39] L. M. Gassa, J. N. Lambi, a E. Bolza, and a J. Ar, "Electrochemical impedance spectroscopy of thiourea electro-oxidation on copper electrodes in aqueous 0.5 M sulphuric acid," *Electroanal. Chem.*, vol. 475, no. 2, pp. 181–189, 1999.
- [40] M. J. Janssen, "The structure of protonated amides and ureas and their thio analogues," *Spectrochimica Acta*, vol. 17, no. 5, pp. 475–485, 1961.
- [41] R. K. Dinnappa, H. B. Rudresh, and S. M. Mayanna, "The effect of thiocyanate ions on the corrosion of copper in perchloric acid," *Surf. Technol.*, vol. 10, no. 5, pp. 363–369, 1980.
- [42] M. W. Cooke, C. a. Murphy, T. S. Cameron, E. J. Beck, G. Vamvounis, and M. a S. Aquino, "Synthesis and crystal structures of urea and thiourea derivatives of diruthenium(II,III) tetraacetate," *Polyhedron*, vol. 21, no. 12–13, pp. 1235–1244, 2002.
- [43] K. J. D. Silverstein M. Robert, Webster X. Francis, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 2005.
- [44] E. Pretsch, P. Bühlmann, and M. Badertscher, *Structure determination of organic compounds*, Fourth, Re. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [45] M. Roza, "Synthèse et caractérisation de complexes de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées," MOULOUDE MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2012.

---

## Résumé

Ce travail décrit le comportement de la corrosion du cuivre dans l'acide chlorhydrique, et évalue le pouvoir protecteur d'une série de composés à base d'amines tel que : l'éthylène diamine tétra-acétique, la thiourée, l'urée, le thiocyanate de sodium.

L'étude a été réalisée par des méthodes électrochimiques : la polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimiques, la simulation ; et par une méthode de caractérisation chimique : la spectroscopie infrarouge.

Les résultats obtenus montrent que le courant de corrosion de cuivre une valeur plus élevée ( $6.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) à 0.5 M d'HCl par rapport aux différentes testes de concentrations, et le thiocyanate de sodium est le meilleur inhibiteur avec une efficacité de plus de 78.85 % à la concentration  $1.8 \times 10^{-3}\text{M}$ .

**Mots clés :** Corrosion, Inhibition, Cuivre, Molécules à base d'amine.

## Abstract

This work describes the behavior of copper corrosion in hydrochloric acid medium, and evaluates the inhibitor efficiency of a series of compounds based on amines such as: ethylene diamine tetra-acetic acid, thiourea, urea, sodium thiocyanate.

The study was realized by electrochemical methods: the electrochemical polarization, the spectroscopy of impedance, the simulation; and by a method of chemical characterization: the infrared spectroscopy.

The results obtained demonstrate that the current copper corrosion a higher value ( $6.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 0.5 M HCl compared with different concentrations tests, and thiocyanate sodium is the best inhibitor with an efficiency of more than 78.85% in the concentration  $1.8 \times 10^{-3}$

**Keywords:** Corrosion, Inhibition, Copper, molecules based on amines.

## ملخص

يصف هذا العمل دراسة سلوك تآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك ، وتقييم قوة حمايته بواسطة سلسلة من المركبات الأمينية مثل: الاثيلين ديامين رباعي حمض الخل، تيوريا، اليوريا، تيوسيانات الصوديوم. وقد أجريت هذه الدراسة بطرق كهروكيميائية : كالاستقطاب الكهروكيميائي ، تقنيات التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية ، والمحاكاة؛ وبطريقة كيميائية: مطياف الأشعة تحت الحمراء.

أظهرت النتائج أن تيار تآكل النحاس بلغ أعلى قيمة ( $6.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) في وسط 0.5 M من HCl بالنسبة لعدة اوساط متعددة التراكيز، وتيوسيانات الصوديوم هو أفضل مثبط حيث بلغت فعاليته أكثر من 78.85٪ في تركيز  $1.8 \times 10^{-3}\text{M}$ .

**كلمات البحث:** التآكل، التثبيط، النحاس، الجزينات الأمينية.

---