

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : SCIENCES
DEPARTEMENT CHIMIE

N° :



DOMAINE : SCIENCES DE LA
MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : Chimie des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Dechoucha Fatiha
Betka Marwa Mebarka

Intitulé

**L'inhibition de la corrosion du cuivre
par le *5-chloro benzotriazole* dans
une solution de pluie acide**

Soutenu devant le jury composé de:

Lebid Mahmoud	MC (B) Université de M'sila....	Président
Berarma Khadidja	MC (B) Université de M'sila....	Rapporteur
Gharnout Zhia	MA (A) Université de M'sila....	Examinatrice

Année universitaire : 2019 /2020

Remerciements

Nos remerciements vont premièrement à Allah pour tous qu'il nous donne de la volonté et la santé durant toutes ces années d'étude

Le grand merci à notre encadreur madame Berarma khadidja maître de conférence à l'université de M'sila département de chimie pour le suivi sérieux les encouragements et ses conseils.

Nous sommes très honorés par la présence, dans le jury, monsieur Lebid Mahmoud, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila. Nous la remercions d'avoir accepté et d'en être le président. Qu'il trouve ici l'expression de nos respectueuse reconnaissance.

Nous tenons également à remercier le membre du jury, Madame Gharnout zaahia, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepté de participer et de juger ce travail.

Dédicace

A mes chers parents qui ont été mon ombre durant toutes ces années d'études et qui ont sacrifié pour mon bonheur et ma réussite TAOUIS et SELAIMANE.

Merci pour vos sacrifices.

A ma cher ami et mon charmant mari khaled . A mes sœurs Ardjouna et Rafika.

A mes anges Yousef et Raid, Wasime, Chaima, Nour Elhouda et Hiba.

A mes meilleures copines Marwa et Miss.Asma Djaijaa.

A toute ma grande famille et surtout Mr.Rabah Djaijaa et Nour Eddine et mon oncle Achour.

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu, ceux qui m'ont donné un coup de main, ceux qui m'ont fait confiance, ceux qui comptent sur moi et ceux qui croient en moi,...

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

A tous ceux qui me sont chers.

Dechoucha.Fatiha.

Dédicace

À mes chers parents qui ont été mon ombre durant toutes ces années d'études et qui ont sacrifié pour mon bonheur et ma réussite MALIKA et DAOUDI.

Merci pour vos sacrifices.

À ma cher ami et mon mari WALID . À mes sœurs ZAHRA et BOUCHRA.

À mes anges MARYAM et LOUAY.

À MES Frères Rafik et Mouhamed

À ceux qui m'ont encouragé et soutenu, ceux qui m'ont donné un coup de main, ceux qui m'ont fait confiance, ceux qui comptent sur moi et ceux qui croient en moi,...

À tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

À tous ceux qui me sont chers.

Betka marwa mebarka.

Sommaire

CHAPITRE I : La corrosion

INTRODUCTION.....	1
I.1.Définition de la corrosion.....	3
I.1.1.Cause de la corrosion.....	4
I.1.2.Mécanismes de la corrosion.....	4
I.1.3. Facteurs de la corrosion.....	4
I.1.4. Nature électrochimique de la corrosion	6
I.2.les différents formes de la corrosion.....	8
✓ Corrosion uniforme.....	8
✓ <i>Corrosion galvanique</i>.....	8
✓ Corrosion filiforme	9
✓ Corrosion caverneuse.....	9
✓ Corrosion par piqûres.....	10
❖ Moyens pour éliminer ou réduire la corrosion par piqûres.....	10
I.3.L'importance de la corrosion.....	11
I.4.Protection des métaux contre la corrosion.....	11
I.4.1.Protection par revêtements.....	11
I.4.1.1.Protection par revêtements métalliques.....	11
I.4.1.2.Protection par revêtements inorganique non métalliques.....	12
I.4.1.3.Protection par revêtements organiques.....	12
I.4.2.Protection par modification du milieu corrosif(les inhibiteurs).....	13
I.4.2.1.Protection par inhibiteur de corrosion.....	13
I.4.2.2.Classification des inhibiteurs.....	13
I.4.2.3.Clasement par domaine d'application.....	14

✓ Les inhibiteurs organiques.....	14
✓ Les inhibiteurs minéraux.....	15
I.4.2.4. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique.....	15
✓ Inhibiteur anodique.....	15
✓ Inhibiteur cathodique.....	16
✓ Inhibiteur mixtes.....	16
Références	17

CHAPITRE II : Le Cuivre

II.1. Généralités.....	19
II.2. Les propriétés de cuivre.....	21
II.2.1. Propriétés électrochimiques.....	21
II.2.2. Propriétés physiques.....	22
II.3. Utilisation du cuivre.....	23
II.3.1. En architecture.....	23
II.3.2. En l'industrie.....	23
II.3.3. Une utilisation aussi domestique.....	24
II.3.4. Usage médical.....	24
II.4. Effet du cuivre sur l'environnement.....	24
II.5. Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion.....	25
II.5.1. Nature des espèces en solution chlorure neutre.....	25
II.5.2. Réactions cathodique de cuivre en milieu chlorure.....	25
II.5.3. Corrosion du cuivre en milieu sulfate.....	26
Références.....	27

**CHAPITRE III : Influence du 5-chlorobenzotriazole sur l'inhibition
de la Corrosion du cuivre dans une solution de pluies acides.**

III.1.Introduction.....	28
III.2.Partie expérimentale	28
III.3. Résultats et discussions.....	29
III.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP)	29
III.3.2.Étude par voltamétrie cyclique.....	31
III.3.3. Courbes de polarisation	33
III.3.4.La Spectroscopie d'impédance électrochimique.	36
III.3.5.Microstructure électronique	38
Références... ..	41
Conclusion.....	43

Liste des figures:

Chapitre I : la corrosion

- Figure I.1** Représentation schématique de la localisation des réactions anodique et cathodique dans l'expérience de la pile d'Evans*.....7
- Figure I.2** *Corrosion uniforme d'une chicane en acier*.....8
- Figure I.3** Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....9
- Figure I.4** Corrosion Caverneuse.....9
- Figure I.5** *Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable*.....10
- Figure I.6** Classement des inhibiteurs de corrosion.....14
- Figure I.7** Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).....16
- Figure I.8** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....17
- ### Chapitre II: Le cuivre
- Figure II.1** le métal de cuivre.....21
- Figure II.2** Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Cu-H₂O à 25 0°C.....22
- ### Chapitre III: Influence du 5-chlorobenzotriazole sur l'inhibition de la Corrosion du cuivre dans une solution de pluies acides
- Figure III.1** OCP d'une électrode de cuivre (a) dans une solution de pluie acide (pH 2,42) avec et sans 5-chlorobenzotriazole et (b) avec addition de 0,05mol / dm³ NaCl dans une solution de pluie acide et la plus forte concentration de 5-chlorobenzotriazole, pendant 30 min.....33
- Figure III.2** Voltamogrammes cycliques de l'électrode de cuivre: (a) dans une solution de pluie acide et avec l'addition de différentes concentrations de 5-chlorobenzotriazole (b) et avec addition de 0,05 mol / dm³ de NaCl dans une solution de pluie acide et la concentration la plus élevée de 5-chlorobenzotriazole, vitesse de balayage 10 mV / s...36
- Figure III.3** Courbes de polarisation du cuivre (a) dans une solution de pluies acides et en présence de diverses concentrations de 5-chlorobenzotriazole,(b) dans une solution de pluie acide en présence de 5-chlorobenzotriazole et avec addition de 0,05 mol / dm³ de NaCl, vitesse de balayage 1 mV / s.....37
- Figure III.4** Diagrammes de Nyquist pour le cuivre dans une solution de pluies acides et dans le présence de 5Cl-benzotriazole40

Figure III.5 Image MEB et spectre EDS de la surface du cuivre après 48 h dans une solution de pluies acides.....	42
Figure III.6 Image MEB et spectre EDS de la surface du cuivre après 48 h dans une solution de pluie acide avec addition de 0,05 mol / dm ³ NaCl	42
Figure III.7 Image MEB et spectre EDS de la surface du cuivre après 48 h dans une solution de 5-chlorobenzotriazole 1 × 10 ⁻³ mol / dm ³ avec addition de 0,05 mol / dm ³ NaCl	42

Liste des tableaux:

Chapitre I : la corrosion

Tableau I.1 Regroupe les principaux facteurs de corrosion.....5

Chapitre II: le cuivre

Tableau II.1 Les principales caractéristiques physiques du cuivre.....23

Chapitre III : Influence du 5-chlorobenzotriazole sur l'inhibition

Tableau III.1 Paramètres électrochimiques et inhibition Efficacité de l'électrode en cuivre dans une solution de pluie acide et avec l'ajout de différentes concentrations de Inhibiteur et avec NaCl.....38

Tableau III.2 Paramètres d'impédance dérivés de tracés pour le cuivre dans la solution des pluies acides et avec l'ajout de 1×10^{-3} mol / dm³ 5Cl-BTA.....40

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux qui fait appel aussi bien à des notions de chimie que de physique (physico-chimie). La corrosion est un problème industriel important car elle peut être la cause d'accidents suite à la rupture d'une pièce ou d'une structure corrodée. D'autre part, la corrosion représente un coût économique très important.

Par conséquent, l'étude des phénomènes de corrosion et les moyens de protection qui permettent au moins de réduire ses effets à défaut de pouvoir complètement l'éliminer représente un intérêt certain pour les industriels aussi bien du point de vue de la sécurité industrielle qu'économique.

La haute conductivité électrique, combinée à sa ductilité et sa robustesse, font du cuivre un matériau de choix dans le transport d'électricité. De par ses excellentes propriétés bactéricides, le cuivre est également largement employé au niveau des canalisations pour le transport de fluide et de chaleur. Le domaine de l'automobile, avec le développement de nouvelles technologies, occupe également une place importante dans la consommation de cuivre. Celui-ci intervient essentiellement dans le développement des systèmes électriques et électroniques mais également dans les moteurs et batteries de véhicules hybrides.

Dans certains environnements, comme en présence d'ions Cl^- , le cuivre et ses alliages deviennent très sensibles à la corrosion localisée. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est alors l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection contre la corrosion.

En effet, l'utilisation d'inhibiteurs constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement.

Par conséquent, l'étude des phénomènes de corrosion et les moyens de protection qui permettent au moins de réduire ses effets à défaut de pouvoir complètement l'éliminer.

Dans ce contexte, l'objet de notre travail consiste particulièrement à étudier le comportement électrochimiques du cuivre vis-à-vis de la corrosion dans différents milieux électrolytiques à en présence d'inhibiteurs organiques et inorganique

Le plan du présent travail est le suivant :

- Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur la corrosion et la protection par les inhibiteurs.
- Dans le deuxième chapitre, on s'intéresse au le cuivre, ses propriétés et ses applications.
- Dans le troisième chapitre, une étude bibliographique sur les travaux de recherches expérimentales concernant l'inhibition de corrosion du cuivre par le 5-chlorobenzotriazole dans une solution de pluies acides.
- On terminera notre travail par une conclusion

CHAPITRE I

La corrosion

I.1.Définition de la corrosion:

La corrosion, du latin ‘corrodere’, signifie ronger, attaquer et connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de Delerive, à l’université de Grenoble, et ceux de Faraday sur l’électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

En service les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux, cette définition admet que la corrosion est un vaste domaine qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). Elle désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence d'agents oxydants (effet d'un environnement agressif). Elle correspond au retour des métaux ou des alliages à leurs états naturels qui sont plus stables du point de vue thermodynamique. En effet, dans la nature, on les découvre sous forme de minerais, c'est-à-dire des composés tels que les oxydes, les sulfures, les carbonates [1].

L'importance économique de la corrosion dans notre vie quotidienne, domestique ou industrielle, n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars et sans méthodes de prévention et protection ces chiffres peuvent être plus élevés [2]. De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente une nouvelle définition pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux.

I.1.1. Cause de la corrosion:

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournit pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant.

I.1.2. Mécanismes de la corrosion:

La corrosion peut être définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [3]:

Electrolyte : Milieu électriquement conducteur (eau, sol...), car elle contient des ions mobiles [3].

Agent corrosif/oxydant : Élément qui, mis au contact d'un métal donné, réagit avec ce dernier et contribue à sa corrosion. Il peut être contenu dans l'électrolyte (oxygène contenu dans l'eau par exemple).

A chaque couple oxydant/réducteur « *Ox / Red* » est associé une énergie potentiel [3].

Oxydant: capte des électrons $Ox \rightarrow n e^- + red$

Réducteur: cède des électrons $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par:

- l'atmosphère
- les milieux liquides (solution aqueuse organique métaux fondus, etc.....).
- les gaz
- les sels,....etc.

I.1.3. Facteurs de la corrosion:

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

- ✓ facteurs définissant les modes d'attaque : tels que la concentration du réactif, la teneur en oxygène, le pH du milieu, les additions d'inhibiteurs, la température et la pression.

- ✓ facteurs métallurgiques : la composition de l’alliage, le procédé d’élaboration, les impuretés, les traitements thermiques, les traitements mécaniques et les additions protectrices.
- ✓ facteurs définissant les conditions d'emploi : l’état de surface, les formes des pièces, les sollicitations mécaniques, l’emploi d’inhibiteurs et les procédés d’assemblage.
- ✓ facteurs dépendant du temps : le vieillissement, la tension mécaniques, la température et la modification des revêtements protecteurs.

Tableau I.1 Regroupe les principaux facteurs de corrosion [4].

Facteurs relatifs au milieu et définissant les modes d'attaque.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S) • Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité • Température, pression • Présence de bactéries
Facteurs Métallurgique	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines • Procédés d'élaboration • Impuretés dans l'alliage, inclusions • Traitements thermiques, mécaniques • Additions protectrices
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défaut de fabrication • Forme de pièces • Sollicitation mécanique • Emploi d'inhibiteurs • Procédés d'assemblage (couple galvanique, soudures...) • Croutes d'oxydes superficielles • Force électromotrice extérieure (électrolyse)
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillissement • Tensions mécaniques internes ou externes • Température- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous • Modification des revêtements protecteurs

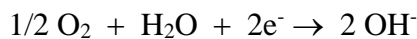
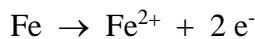
- | | |
|--|--|
| | <ul style="list-style-type: none">• Apparition d'un dépôt (calcaïque ou autre) |
|--|--|

1.1.4. Nature électrochimique de la corrosion:

La corrosion résulte d'un processus physicochimique à l'interface matériau / milieu. A quelques exceptions près (corrosion par le gaz secs ou les métaux fondus par exemple), ce processus est de nature électrochimique en solution. En effet, le matériau susceptible de se corroder est un conducteur électronique (il conduit l'électricité par déplacement d'électrons " libre") et sa corrosion résulte de l'oxydation irréversible d'un de ses éléments constitutifs.

A cette réaction d'oxydation correspond une réaction de réduction telle que les échanges électroniques soient équilibrés et, le milieu étant généralement électrolytique (conducteur ionique de l'électricité), c'est un élément contenu dans le milieu qui se réduit, c'est donc un oxydant.

Ceci s'écrit formellement, considérant par exemple la corrosion du fer en milieu salin neutre aéré (l'oxydant est alors le dioxygène dissous):



Le fer s'oxyde (il y a libération d'électrons et dissolution du fer) et les électrons apparus sont consommés par la réduction du dioxygène(O_2) dissous. Les ions ferreux Fe^{2+} formés peuvent ensuite réagir pour donner des oxydes - hydroxydes de fer plus ou moins solubles. Le dioxygène dissous dans le milieu se réduit au niveau du métal, donnant l'ion hydroxyle OH^{-} . Ces deux réactions sont concomitantes et il n'y a pas accumulation d'électrons: tous les électrons apparus sont instantanément consommés.

Il n'y a donc possibilité de corrosion d'un métal que s'il y a présence d'une espèce oxydante susceptible de capter, pour être réduite, les électrons libérés. En corrosion humide, les deux principaux oxydants à considérer sont principalement l'oxygène dissous (en milieu aéré) et les protons solvates H_3O^{+} (en milieu acide). Mais d'autres oxydants sont également possibles: les ions Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^{-} , MnO_4^{-} , par exemple. En corrosion à haute température, on pourra rencontrer une corrosion par O_2 , par H_2O vapeur, par les composés du soufre...

Les des demi-réactions écrites précédemment ne font que rendre compte de la réaction globale, aucune d'elles ne pouvant exister individuellement. Mais cette écriture permet de bien distinguer les deux types de réactions:

- une réaction d'oxydation, dite anodique, et à laquelle correspond un courant anodique (électrons libérés) noté positif par convention.
- Une réaction de réduction, dite cathodique, et pour laquelle le courant (électrons consommés) est noté négativement.

Ces deux courants sont donc de signes contraires, mais d'égale importance (puisque les flux d'électrons apparaissant et disparaissant sont égaux). Le courant global est donc nul.

Ainsi, interpréter électro chimiquement les phénomènes de corrosion humide des métaux et alliages, ce n'est pas simplement faire appel à une théorie explicative, c'est réellement rendre compte des mécanismes réactionnels tels qu'ils ont pu être expérimentalement mis en évidence. L'expérience de la goutte d'eau d'Evans (fig. 1), par exemple, permet de bien visualiser à l'aide de l'emploi d'indicateurs colorés, chers au chimiste, les zones anodiques et cathodiques.

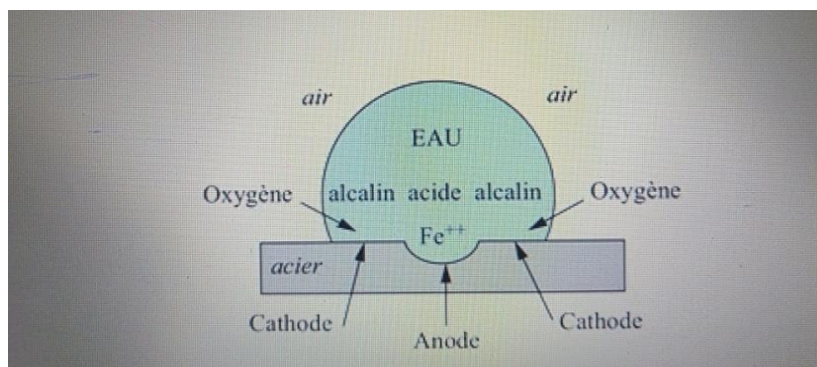


Figure I.1 Représentation schématique de la localisation des réactions anodique et cathodique dans l'expérience de la pile d'Evans*.

*Noté l'évolution chimique du milieu qui devient acide au centre de la goutte (par hydrolyse du cation métallique) et basique en périphérie (réaction cathodique).

Comme le note J.Talbot [5], les métaux même très purs et les alliages contiennent des hétérogénéités, qui peuvent être de différentes natures, physique ou chimique, et qui, lorsque le métal est en contact totalement ou partiellement avec un électrolyte, "forment avec la matrice des piles de très petite dimension dites micro piles".

Les techniques électrochimiques sont donc indispensables pour comprendre, étudier et expliquer les processus de corrosion, ainsi que pour mieux déterminer les moyens de prévention [6].

I.2.les différentes formes de la corrosion:

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [7, 8]. Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire.

D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

Il existe différents types de corrosion:

✓ **Corrosion uniforme:**

La perte du métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu corrosif. Elle se caractérise par une réaction d'oxydoréduction sur la totalité de la surface, et se manifeste par la même vitesse [9].

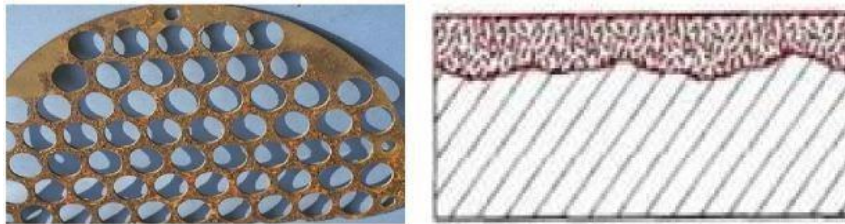


Figure I.2 Corrosion uniforme d'une chicane en acier [9].

✓ **Corrosion galvanique:**

La corrosion galvanique appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif, subit une corrosion accélérée provoquée par l'autre métal [10].

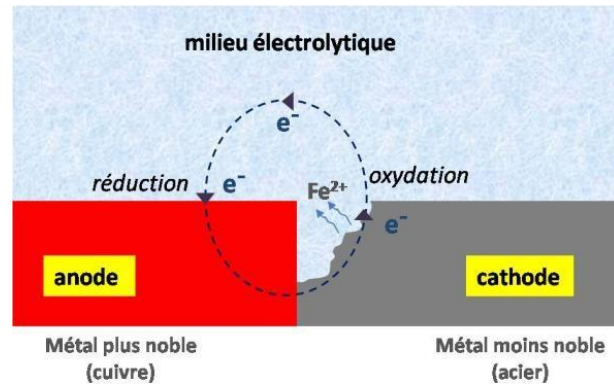


Figure I.3 Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé[11].

✓ **corrosion filiforme :**

Ce type particulier de corrosion par crevasse se produit sous des films protecteurs isolants; celle qui se développe sous le vernis ou la laque de tôles revêtues, exposées en atmosphère humide, en est l'exemple le plus classique.

Elle se présente sous forme d'enchevêtrements de filaments plus ou moins colorés correspondant à une propagation rapide et souvent rectiligne de la crevasse. Cette corrosion ne met pas nécessairement en cause l'intégrité chimique ou mécanique du matériau mais rend son aspect inesthétique. On peut l'éliminer en maintenant, si on le peut, une atmosphère sèche (cette forme de corrosion ne se développe que si l'humidité relative est supérieure à 65%) ou en employant des laques imperméables à l'eau [6].

✓ **Corrosion caverneuse:**

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [12].

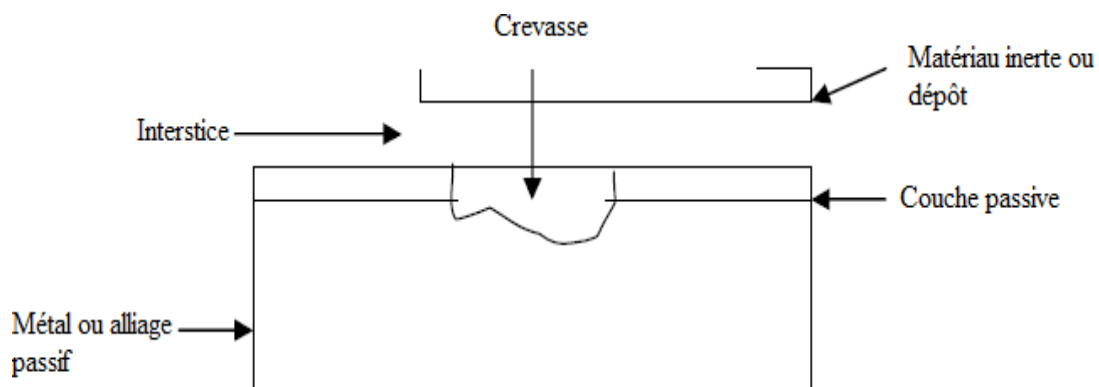


Figure I.4 Corrosion Caverneuse [13].

✓ **Corrosion par piqûres:**

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif.

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse [11].

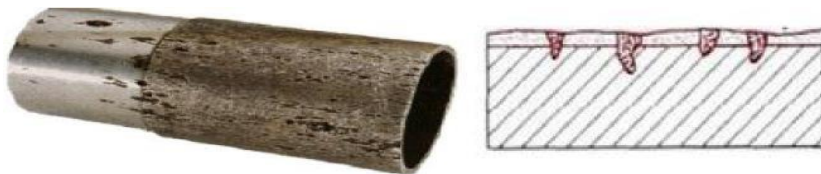


Figure I.5 *Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable* [9].

❖ **Moyens pour éliminer ou réduire la corrosion par piqûres:**

Les meilleurs moyens de prévenir et lutter contre la corrosion par piqûres consistent à :

- Choisir le matériau selon les conditions d'emploi. Certains matériaux sont plus résistants à la corrosion par pique que d'autres. Dans le cas des aciers inoxydables par exemple, la résistance à la pique peut être améliorée par l'addition d'éléments d'alliage (Cr, Mo, Cu ...). Dans le cas de l'aluminium et de ses alliages, certains éléments d'addition sont connus pour avoir un rôle défavorable conduisant à des précipités, soit moins noble que la matrice et donc des sites de germination possibles, soit plus noble, constituant alors d'efficaces cathodes ponctuelles susceptibles d'accélérer localement le processus.
- Eviter, lors de la mise en œuvre d'une installation, les zones stagnantes et les dépôts. Un bon décapage suivi d'un polissage permet de diminuer les contaminations et les défauts superficiels (rayures, crevasse). Les soudures doivent être bien pénétrantes et aussi lisser que possible. Un post-traitement complémentaire de passivation est recommandé pour les aciers inoxydables.
- Agir éventuellement sur le milieu:
 - En travaillant aux températures les plus faibles possible.
 - En réduisant ou éliminant les ions agressifs (Cl⁻).
 - En ajoutant des inhibiteurs (NO₃⁻, OH⁻); certaines additions sont dangereuses (chromates, carbonates...) si elles sont faites en trop faibles quantités car, si elle diminue bien le nombre de piqûres, elles augmentent leur vitesse de propagation.
- Utiliser la protection cathodique: elle peut être effectuée par courant imposé ou dans le cas de solutions très conductrices (par exemple l'eau de mer), par couplage avec des matériaux moins nobles [6].

I.3.L'importance de la corrosion:

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

- ☞ La première est économique, elle concerne de nombreuses installations: tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ...etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- ☞ La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.
- ❖ **Pertes directes:** les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs...etc.
- ☞ **Pertes de produits:** à la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
- ☞ **Pertes de production:** diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.
- ☞ **Pertes par contamination des produits:** dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.
- ❖ **Pertes indirectes:** elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.

I.4.Protection des métaux contre la corrosion:

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu.

I.4.1.Protection par revêtement:

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

I.4.1.1. Protection par revêtements métalliques:

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtement métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat.
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle d'anode et se détériore, alors que le substrat « cathode », reste protégé [14].

I.4.1.2. Protection par Revêtements inorganiques non métalliques:

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

A. Les couches de conversion:

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de :

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration,
- La chromatation.

B. Les couches étrangères au substrat:

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangères au substrat, il y a :

- ❖ Ceux plus noble que le substrat.
- ❖ Les émaux,
- ❖ Les ciments,
- ❖ Les ciments réfractaires.

I.4.1.3. Protection par revêtements organiques:

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [15].

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

Les revêtements polymériques sont appliqués par différents procédés : par poudre, par pistolet, par laminage, par immersion ...etc. Leur efficacité dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts.

Les peintures constituent des liquides biphasés opaques. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Ils protègent le substrat par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, inhibition des réactions électrochimiques... etc.

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plus par des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures.

1.4.2. Protection par modification du milieu corrosif(les inhibiteurs):

1.4.2.1. Protection par inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [16]. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et de concentrations utilisées pour qu'un inhibiteur soit efficace il doit satisfaire un certain nombre de critères:

- 1) Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- 2) Etre stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.
- 3) Etre efficaces à faible concentration.
- 4) Respecter les normes de non toxicité.
- 5) Etre peu oneros.

1.4.2.2. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant Les unes des autres de divers manières. La formulation des produits (inhibiteur organiques ou inorganiques), les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteur cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

*** leur composition chimique :**

- inhibiteurs organiques.
- inhibiteurs inorganiques (minéraux).

*** leur mode d'action :**

- inhibiteurs d'adsorption.
- inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation)

* la nature électrochimique du processus :

- inhibiteurs anodiques.
- inhibiteurs cathodiques.
- inhibiteurs mixtes.

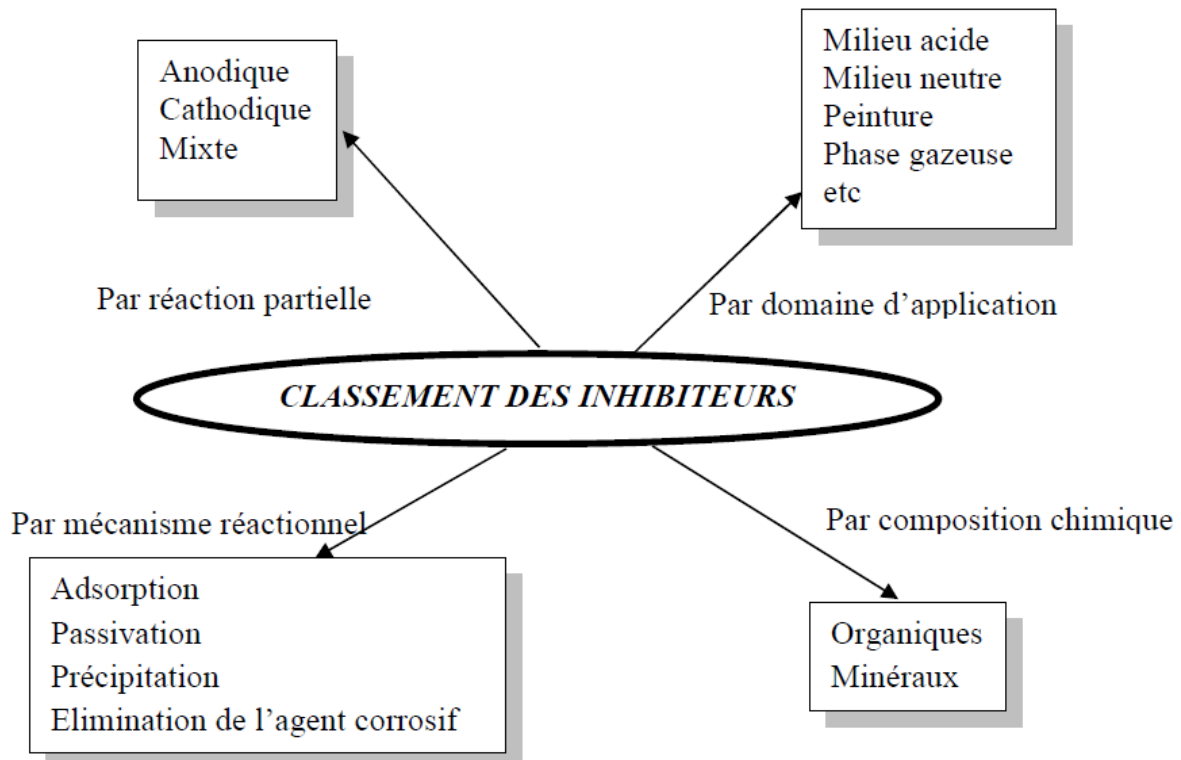


Figure I.6 Classement des inhibiteurs de corrosion [15].

1.4.2.3. Classement par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu: en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [8].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

✓ **Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

✓ **Les inhibiteurs minéraux**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [8, 17, 18].

1.4.2.4. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique (fig I.7), qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide).

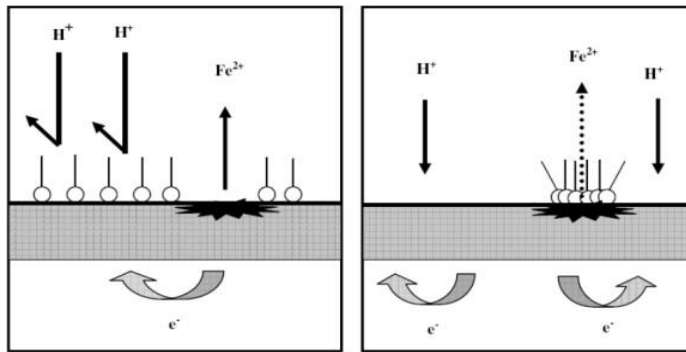


Figure I.7 Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).

✓ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [19].

✓ Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [20].

✓ Les inhibiteurs mixtes

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

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

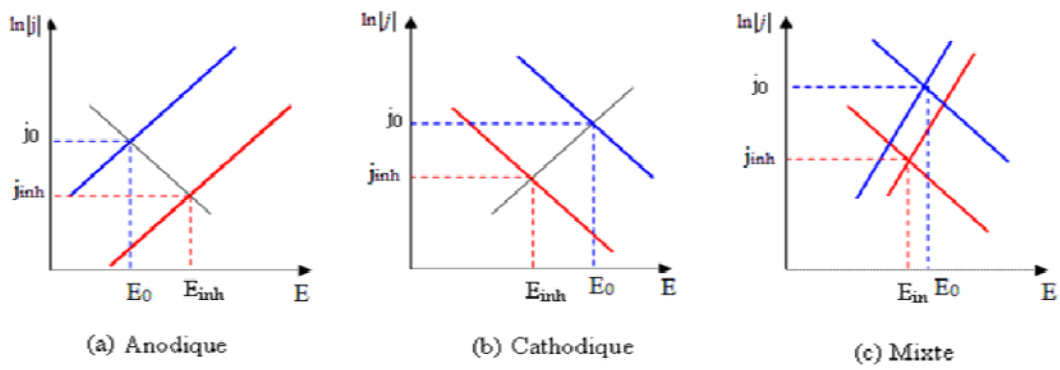


Figure I.8 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [15].

Référence

- [1] M.H. Khireddine, Cours « Corrosion électrochimique des métaux et alliages », Université Mentouri, Constantine.
- [2] Hussin, M. H., Kassim, M. J., *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 461–468.
- [3] La corrosion, lifelong learning program, 2017.
- [4] H. BOULEMCHE, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel, Univ. Skikda(2006).
- [5] J. Talbot in « Chimie » de C. Duboc-Chabanon, J. Lemerie, Y. Le Roux Colin collection U, Paris, 1987.
- [6] S.Audisio,G.Béranger, Anticorrosion et durabilité, Presses Poly.Univers.Romandes, 27-50pp, ISBN 978-2-88074-833-3, (2010).
- [7] B.R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 879.
- [8] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [9] **K. Taliouine**, Effets des Paramètres d'Electrodéposition sur les Dépôts de Chrome, Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.
- [10] Fontana M, *Corrosion Engineering* 3^{ème} édition, Mc Graw Hill international Edition, New York (1987), 556 p.
- [11] Dr. Hakim BENSABRA. Cours de Corrosion et Protection des Métaux. Université de JIJEL, (Algérie), (2016).
- [12] **I. Anoune**, Résistance à la Corrosion des Revêtements Composites Nickel-Alumine sur Différents Substrats, Mémoire Magistère, Université Hadj Lakhder Batna, 2014.
- [13] **W. Harzellah**, Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodéposés en Présence d’Inhibiteurs Organiques, Mémoire Magistère, Université Mohamed Khider Biskra, 2006.
- [14] E. W. Skerray, L. L. Shreir. *Corrosion* Newnes Butterworth, Landon (1976).
- [15] D. Landolt, – Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5, (1993).
- [16] Christian FIAUD , Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990/07/10).

- [17] G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [18] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed. by C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).
- [19] F. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refoulement », thèse de doctorat, Université de Lyon, 2011.
- [20] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », thèse de doctorat, Université de Constantine, 2014.

CHAPITRE II

Le Cuivre

II.1.Généralités

Le cuivre est un métal de transition de numéro atomique 29, de configuration électronique à l'état fondamental $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ et de masse molaire $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$. Le cuivre existe sous trois degrés d'oxydation: 0, +1 et +2. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus et utilisé par l'homme. Sa malléabilité, la fiabilité des contacts qu'il permet ainsi que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre dans l'industrie électrique et chimique. C'est un métal rougeâtre, il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) et le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, et dérivés organique) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour le traitement chimique de surface, la fabrication de peintures et de céramique.

D'un point de vue économique, en 2004, la production mondiale de cuivre était de 16,015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37,3 %), les États-Unis (8 %), le Pérou (7,1 %) et l'Indonésie (5,7 %). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 tonnes/an. La production mondiale de cuivre secondaire à partir du recyclage s'est élevée à 2 Mt en 2005, soit 13 % de la production totale de ce métal [1].

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures. L'un des principaux avantages du cuivre et des alliages est la corrosion au contact de l'air et des liquides. Il s'agit d'une importante raison pour laquelle ces matériaux sont choisis pour de nombreuses applications bien que cet avantage ne puisse pas être quantifié aussi facilement que de nombreuses autres propriétés mécaniques. Cette caractéristique influence également fortement les coûts sur la durée de vie de la matière et la bonne résistance à la corrosion.

La figure II.1 présente le cuivre:

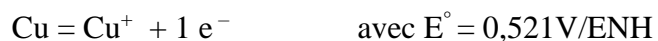


Figure II.1 le métal de cuivre.

II.2. Les propriétés de cuivre:

II.2.1. Propriétés électrochimiques:

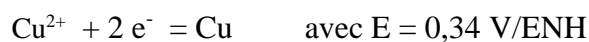
Le cuivre en solution aqueuse est en équilibre avec les espèces Cu^+ (degré d'oxydation + I) et Cu^{2+} (degré d'oxydation +II) selon les équilibres suivants :



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



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



Sa couleur fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. L'air sec et l'eau pure sont sans action sur le cuivre. Tout cela confirme le caractère relativement noble de ce métal.

Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants ; par contre, les solutions acides ou alcalines, renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique). En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passivera par formation superficielle d'oxydes [2].

Les domaines d'existence de ces différents composés peuvent être déterminés à partir des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques. La figure qui représente le diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H₂O :

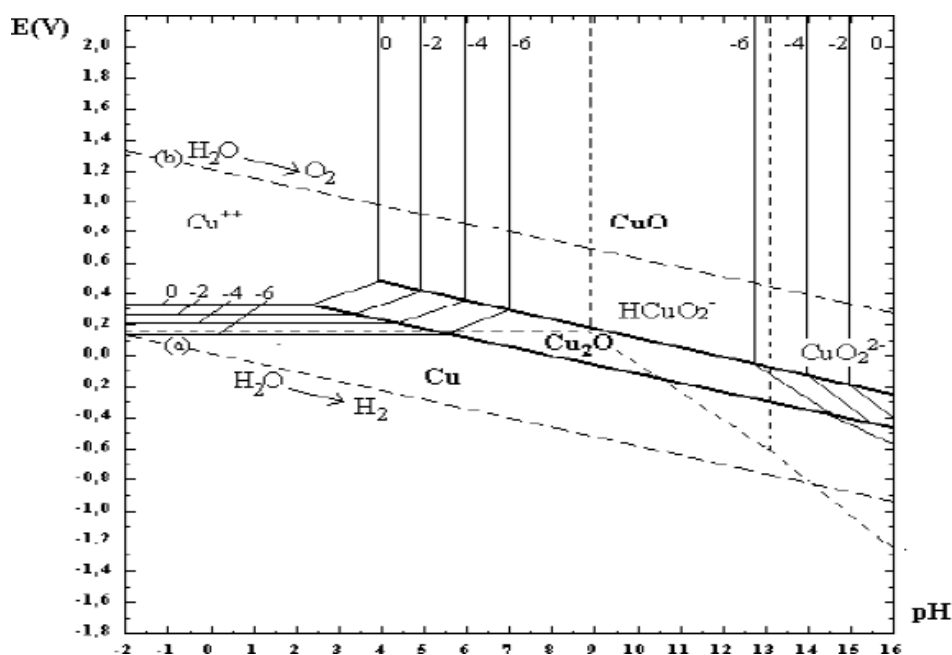


Figure II.2 Diagrammes d'équilibres tension-pH du système Cu-H₂O à 25 °C [3].

II.2.2. Propriétés physiques:

Les principales caractéristiques physiques du cuivre sont données dans le tableau (II.1) [2].

Le cuivre est relativement mou et ductile et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner, par exemple, les laitons et les bronzes [2].

Sa malléabilité ainsi que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre comme matériau conducteur par excellence des équipements électriques et électroniques [4].

Etat ordinaire	Solide
Masse volumique	8,96 g.cm ⁻³ (20°C)
Système cristallin	Cubique à face centrées
Dureté	3
Couleur	Rouge brun
Point de fusion	1084,62°C (congélation) ³
Point d'ébullition	2562 ° C
Energie de fusion	13,05 kJ.mol ⁻¹
Chaleur massique	380 j.kg ⁻¹ .k ⁻¹
Conductivité électrique	59,6× 10 ⁶ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ .k ⁻¹

Tableau II.1 Les principales caractéristiques physiques du cuivre.

II.3.Utilisation du cuivre [5]:

Le cuivre est le troisième métal le plus utilisé au monde après le fer et l'aluminium. Presque la totalité du cuivre est utilisé sous sa forme de corps simple, et parfois en alliages avec du laiton, du zinc, du bronze ou encore de l'étain.

II.3.1.En architecture:

Le cuivre a longtemps été utilisé en architecture, comme matériau de couverture étanche. Il était souvent utilisé dans la confection des toitures en forme de dôme. Il est entré dans la composition de nombreuse statue de la liberté, aux Etats-Unis.

II.3.2.En l'industrie:

Le cuivre est utilisé en industrie pour la réalisation de conducteurs électriques, grâce à sa forte conductivité. Par exemple, il est utilisé pour les électroaimants, les commutateurs et les relais électriques.

II.3.3. Une utilisation aussi domestique:

Une des utilisations majeures du cuivre est celle en plomberie. En effet, la totalité des tuyaux d'eau de nos maisons sont fait d'un alliage de cuivre. On le trouve aussi dans des instruments de musique. Une famille d'instruments à vent porte même le nom de " cuivre". Le cuivre est aussi utilisé en bijouterie, allié à d'autres métaux. Pour finir, le cuivre est présent dans tous nos porte-monnaie. En effet, les pièces de centimes sont constituées de cuivre, ce qui leur donne leur couleur rouge-orangée.

II.3.4. Usage médical:

On utilise le sulfate de cuivre II comme fongicide afin de stopper le développement des algues dans les piscines domestique. On utilise des isotopes radioactifs du cuivre, comme le cuivre 64 en radiographie car il fonctionne comme marqueur radioactif. Son action peut aussi être appliquée en radiothérapie pour le traitement du cancer.

II.4. Effet du cuivre sur l'environnement:

La production mondiale du cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus, de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se trouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humains. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissent de la végétation, feu de forêt et dispersion de gouttes d'eau de mer. Quelque exemple d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humain; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près de mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion

libre.

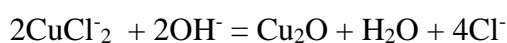
Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative sur l'activité des microorganismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé [6].

II.5. Comportement du cuivre vis-à-vis de la corrosion:

La majorité des métaux et des alliages placés au contact d'une phase liquide ou gazeuse dans des environnements variés peuvent présenter une susceptibilité plus ou moins élevée à la corrosion, et qui peuvent prendre suivant les cas un caractère uniforme ou localisé. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées.

II.5.1. Nature des espèces en solution chlorure neutre:

Lorsqu'on est en milieu chlorure neutre, on admet que le mécanisme global est le même qu'en milieu acide. Cependant, les ions CuCl_2 subissent ensuite une hydrolyse [7, 8, 9] et précipitent pour former Cu_2O selon la réaction suivante:



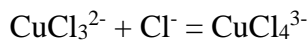
La constante d'équilibre, K, pour cette réaction à 25°C est :

$$K = [\text{Cl}^-]^4 / [\text{CuCl}_2]^2 [\text{OH}^-]^2 = 10^{20}$$

Il faut noter aussi que le premier oxyde qui se forme à la surface du cuivre, en milieu chlorure neutre, est l'oxyde de cuivre(1) Cu_2O . En augmentant le temps d'immersion, d'autres types d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre apparaissent à savoir CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O_3 .

L'effet de la concentration en ion Cl^- sur la dissolution anodique du cuivre a été étudié par Braun et Nobe [10]. Ils ont montré que si la concentration des ions chlorures est $>0,7 \text{ mol.L}^{-1}$

des complexes CuCl_3^{2-} et CuCl_4^{3-} se forme à partir de CuCl_2^- . Plus tard, Lee et Nobe [11] ont confirmé ces résultats en constatant que ces complexes peuvent être observés pour des concentrations $\geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$, selon un mécanisme mettant en jeu les équilibres suivant:



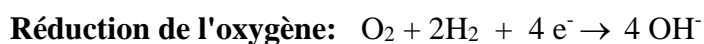
Pour la première étape, la constante d'équilibre est:

$$K = [\text{CuCl}_2^-] / [\text{Cu}^+] [\text{Cl}^-]^2 = 10^5$$

El-Warraky et coll [12] ont montré par spectroscopie de photoélectrons (XPS) que l'oxyde Cu_2O prédomine pour des concentrations en ions chlorure $\text{Cl}^- \leq 1 \text{ mmol.L}^{-1}$. À des concentrations en $\text{Cl}^- \geq 100 \text{ mmol.L}^{-1}$, CuCl est l'espèce qui prédomine.

II.5.2.Réactions cathodique de cuivre en milieu chlorure:

Très peu d'études [7, 13, 12,14] ont été réalisées dans la région cathodique. Les deux réactions à considérer sont la réduction de l'oxygène à potentiel voisin de E_{corr} en milieu neutre et celle de protons, en milieu acide dans un domaine plus négatif de potentiel.

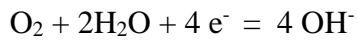


II.5.3.Corrosion du cuivre en milieu sulfate:

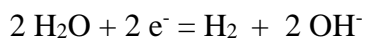
En ce qui concerne le comportement du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M, les observations reportées dans la littérature sont similaires à celles obtenues dans le cas du cuivre en milieu NaCl 3 %. Fiaud [15] a étudié la corrosion du cuivre en solution de sulfate de sodium 0,1 M alcalinisée à $\text{pH} = 12$. D'après lui, il y a d'abord croissance d'un film compact de Cu_2O puis d'un film poreux de ce même oxyde, et par oxydation superficielle des ions Cu^+ , d'un film CuO . Di Quarto et coll [16] ont étudié par photo électrochimie les films formés à la surface du cuivre au potentiel de corrosion dans des solutions aérées de Na_2SO_4 0,1M en fonctions du temps d'immersion et du pH . Ils lui ont attribués une semi-conductivité de type p pour des $\text{pH} \leq 3,5$ avec des valeurs de gap comprises entre 1,77 Ev et 1,86 Ev. Dans un domaine de pH compris entre 4 et 6, la couche semi-conductrice est de type n. d'après ces auteurs, le pH

détermine les propriétés semi-conductrices de Cu_2O . Nous n'avons pas relevé dans la littérature l'existence des complexes sulfatés solubles. En revanche, il existe a priori deux composés peu solubles: la brochantite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_{0,5}$ et l'antlérite $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$.

Les deux réactions cathodiques à considérer sont la réaction de l'oxygène dissous et/ou celle de l'eau [17].



Et/ou



Référence

- [1] Le Centre d'information du Cuivre, Laitons et Alliages «<http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre> ».
- [2] "Physical Constants of Organic Compounds", in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, David R. Lide, ed., CRC Press, Boca Raton, FL, (2005).
- [3] M. Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C, Gautier. Villars (1963).
- [4] V. Oteino-Alergo, N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schwepsberg, Corros. Sci. 41 (1999) 685.
- [5] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableau-periodique/metal-rouge.html>
- [6] D. Aurélien «Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par Escherichia coli et Cupriavidus metallidurans en colonnes de sable d'Hostun», Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [7] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, Journal of Applied Electrochemistry, 18 (1988) 374.
- [8] G. Killinçeker, H. Galip, Materials Chemistry Physics, 110 (2008) 380.
- [9] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza, Corrosion-NACE, 34 (1978) 396.
- [10] M. Braun, K. Nobe, Journal of Electrochemical Society, 126 (1979) 1666.
- [11] H.P. Lee, K. Nobe, Journal of Electrochemical Society, 133 (1986) 2035.
- [12] A. El-Warraky, H. A. El-Shayeb, E. M. Sherif, Anti-Corrosion Methods Materials, 51 (2004) 52.
- [13] B. Tribollet, J. Newman, Journal of Electrochemical Society, 131 (1984) 2780.
- [14] F. King, M. J. Quinn, C. D. Litke, Journal of Electroanalytical Chemistry, 385 (1995) 45.
- [15] C. Fiaud, Corrosion Science, Vol. 14 (1974) 261.
- [16] F. D. Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, Electrochimica Acta, 30 (1985) 315.
- [17] F. K. Crundwell, Electrochimica Acta, 37 (1992) 2101.
- [18] A. Simovonic. and all, *Chem.pap*, 68(2014)362-371.
- [19] M. Bouklah and all, *J. Corr. Sci*, 48(2006)2831-2842.
- [20] H. Kumar and all, *J. Chem*, 32(2020)153-160.
- [21] H. Kuang. and all, *J. Corr. Sci*, 165(2020)104813.
- [22] D. Yin. D and all, *J. Colloid Surf*, 591(2020)124516.
- [23] H. Otma and all, *Electrochi. Acta*, 48(2003)985-991.

- [24] R.Ga Sparac and all,*Journal Of The Electrochemical Society*,147(2000)548-551.
- [25] S.Q.Zhang and all,*J.Corr.Sci*,46(2004)3031-3040.
- [26] E.M.Sherif and all,*Electochimica acta*,51(2006)6556.
- [27] El-Sayed.M and all,*J.AppliedsurfaceScience*,252(2006)8615.
- [28] E.M.Sherif and all,*j.Corr.Sci*,48(2006)4056.
- [29] [El.Sayed.M and all,*j.Materials chemistry and Physics*,102(2007)231.
- [30] P.M.Niamien and all,*ISRN Material Science*,2012(2012)623754.

CHAPITRE III

Influence du 5-chlorobenzotriazole sur l'inhibition de la Corrosion du cuivre dans une solution de pluie acide

III.1.Introduction

La protection des métaux et des alliages de la corrosion atmosphérique (pluies acides), des inhibiteurs appropriés peuvent être appliqués. La corrosion du cuivre dépend fortement de la composition de l'électrolyte, qui est en contact avec la surface métallique. Le processus de corrosion du cuivre comprend la dissolution de ce dernier dans les zones anodiques locales et la réduction électrochimique de certaines espèces, par exemple, l'oxygène au niveau de la zone cathodique [1]. Lorsque les ions Cl^- sont présents dans la solution, cela conduit à créer des sites plus favorables à la corrosion.

L'utilisation des inhibiteurs organiques pour protéger les métaux de la corrosion est l'une des méthodes les plus importantes. Le mécanisme d'inhibition peut avoir lieu par deux processus: formation d'une couche mince protectrice via l'adsorption d'inhibiteur ou formation d'un précipité de l'inhibiteur sur la surface métallique[2] Le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion organiques ne sont pas généralement connus.

Basé sur des recherches antérieures, les inhibiteurs de corrosion les plus efficaces sont les molécules organiques hétérocycliques constituées d'un système π et / ou contenant des atomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre dans leur structures moléculaires [3-5] ainsi que des molécules à masse moléculaire élevés [6-9]. De nombreuses études ont montré que le meilleur effet inhibiteur de la corrosion du cuivre et ses alliages sont les acides aminés, [10,11] imidazoles, [12] benzotriazole et ses dérivés [13] et de nombreux autres. Ana T. et col [14] ont examiné 5-chlorobenzotriazole à diverses concentrations dans les solutions pluies acides de pH 2,42 et en présence d'ions chlorure, basée sur les méthodes électrochimiques, microscopie électronique à balayage (MEB) et dispersion d'énergie des rayons X(EDS).

Ce présent travail vise à examiner l'efficacité de 5 chlorobenzotriazole (5Cl-BTA) comme inhibiteur de corrosion du cuivre dans solutions de pluie acide avec une valeur de pH de 2,42 par les méthodes l'électrochimiques[14].

III.2.Partie expérimentale

Tous les tests électrochimiques du comportement du cuivre ont été conduites dans une solution de pluies acides (AR) pH 2,42, avec ou sans l'ajout du 5Cl-benzotriazole (Aldrich) (concentration 1×10^{-3} , 5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} mol / dm³). La solution de base de pluie acide composée de: 0,2 g / L Na₂SO₄, 0,2 g / L de NaHCO₃ (Hemos), 0,2 g / L de NaNO₃ (Merck) et de l'eau distillée. La valeur pH de la solution basique a été ajustée en ajoutant H₂SO₄. Les ions chlorure sous forme de NaCl ont été ajoutés à la solution de pluie acide à blanc et solution contenant 1×10^{-3} mol / dm³ Cl-BTA. L'électrode de travail était en cuivre d'une superficie de 0,49 cm². Cette électrode était préparée à partir d'un fil de cuivre, qui a été coupé et scellé avec une résine époxy. Avant chaque mesure, l'électrode en cuivre a été poli avec du papier verre (Al₂O₃ avec SiO₄) et 0,3 µm pâte d'alumine granulée (Buehler USA).

- Les mesures ont été faites dans un système à trois électrodes avec le calomel saturé électrode (SCE) comme référence et l'électrode de platine était l'auxiliaire.
- Les méthodes suivantes ont été utilisées: mesure de l'OCP pendant 30 min, voltampérométrie linéaire, voltamétrie cyclique, SEM et EDS.

La voltamétrie linéaire a été enregistrée à partir du OCP à $\pm 0,300$ V par rapport à SCE en dans la direction cathodique et anodique à une vitesse de balayage de 1 mV / s.

La voltamétrie cyclique était conduit dans la plage de potentiel de -1,000 à -1,000 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV / s. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante (298 K) dans des solutions aérées.

Les mesures d'impédances ont été effectuées à l'OCP. La gamme de la fréquence était de 100 kHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sont réalisées.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert(OCP)

Les valeurs du potentiel de circuit ouvert (OCP) de l'électrode de cuivre en solutions de pluie acide avec différentes concentrations de l'inhibiteur ont été enregistrées pendant 30 min. Les résultats sont présentés sur la figure (III.1).

Les résultats obtenus ont montré que la courbe enregistrée dans la solution de base se déplace vers valeurs plus positives à la fin de la période d'immersion. En présence de 5-chlorobenzotriazole, les valeurs d'OCP étaient décalées vers le sens positif à la fin de la mesure en comparaison avec la solution à blanc. Ce comportement pourrait être dû au fait que l'adsorption du 5Cl-BTA se produit sur des sites de l'électrode de cuivre, ce qui conduit à l'inhibition de corrosion des électrodes de cuivre [15].

Selon les résultats, le décalage de l'OCP est inférieure à 85 mV, et il peut être proposé que le 5Cl-BTA agit comme un inhibiteur de type mixte [16].

Les résultats présentés sur la figure III.1.b ont montré une dissolution évidente de l'électrode de cuivre en présence d'ions Cl^- dans la solution de pluie l'acide. De plus, en présence de 5-chlorobenzotriazole de concentration élevée l'OCP passe à des valeurs positives en raison de l'adsorption du 5Cl-BTA sur les sites actifs de l'électrode en cuivre.

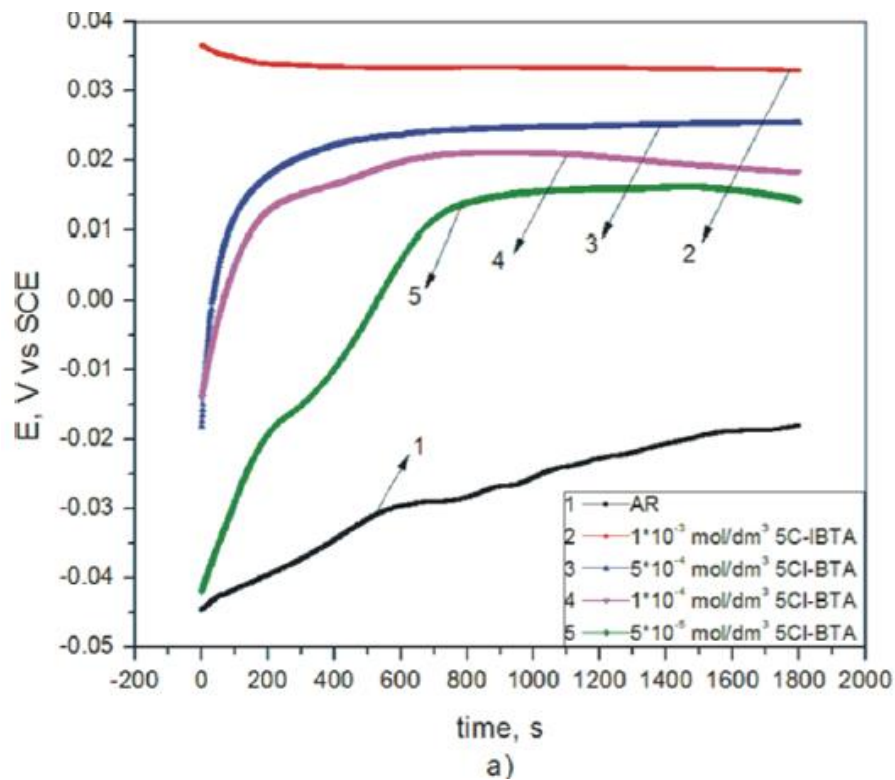
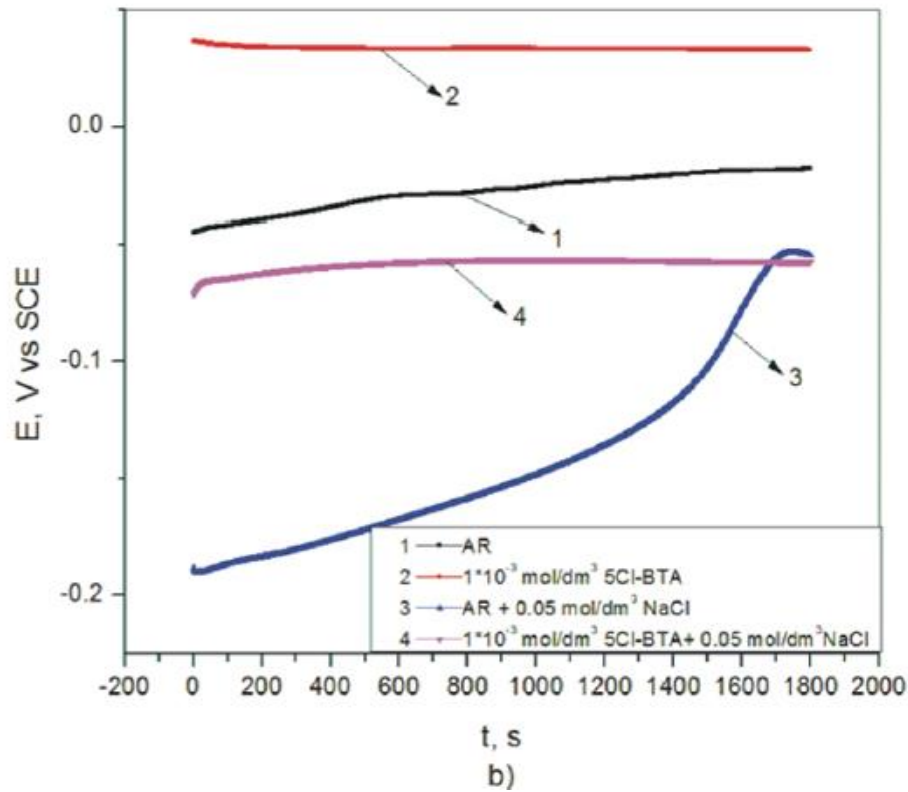


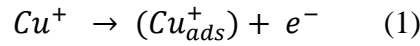
Figure III.1 OCP d'une électrode de cuivre (a) dans une solution de pluie acide (pH 2,42) avec et sans 5-chlorobenzotriazole et (b) avec addition de $0,05 \text{ mol/dm}^3$ NaCl dans une solution de pluie acide et la plus forte concentration de 5-chlorobenzotriazole, pendant 30 min [14].

III.3.2. Étude par voltamétrie cyclique

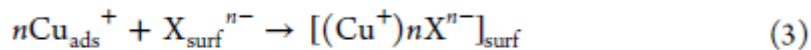
Des voltamogrammes cycliques ont été enregistrés afin d'obtenir plus d'informations sur la corrosion du cuivre dans les solutions de pluies acides et en présence de 5Cl-BTA.

Les voltamogrammes sont illustrés à la figure III.2.a et les résultats indiquent que, la présence de différentes concentrations de l'inhibiteur utilisé ont pour effet de réduire la densité de courant, et qui est particulièrement prononcée à concentrations plus élevées. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un film protecteur sur la surface du cuivre.

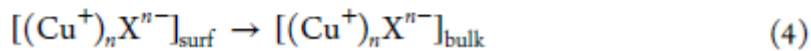
Selon la littérature, l'étape initiale de la corrosion du cuivre est la réaction de transfert de charge, ce qui conduit à la formation d'une espèce Cu^+ adsorbée (Cu_{ads}^+) [17].



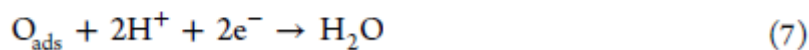
Par conséquent, à partir du mécanisme de réaction (éq 1), on peut conclure que l'électrode de cuivre peut produire des ions cuivreux dans la solution H_2SO_4 contenant de l'air, sur la base de laquelle il peut être supposé que les molécules de 5Cl-BTA forment un composé de coordination avec l'ion cuivreux [18]. L'espèce (Cu_{ads}^+) s'associe à une espèce anionique X^{n-} qui diffuse de la solution vers la surface de l'électrode.



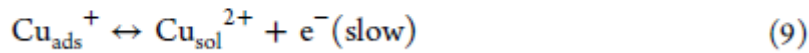
$(Cu^+)nX^{n-}$ then diffuses into the bulk solution



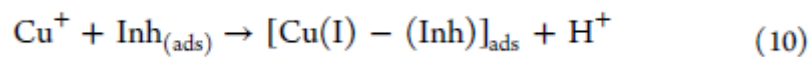
La réaction cathodique dans les solutions acides est la réduction de l'oxygène, qui peut être décrite par une diffusion d'oxygène à partir de la solution et adsorption à la surface de l'électrode.



En présence d'oxygène, la réaction cathodique est renforcée en raison de la réduction de l'oxygène, ce qui conduit à la corrosion du cuivre rapidement et formant un film d'oxyde poreux, qui est en bon contact électrique avec le métal sous-jacent [17,19,20]. La dissolution anodique du cuivre dans les milieux acides suit le mécanisme proposé suivant :



Contrairement au mécanisme d'électro-dissolution à deux électrons, en présence de 5Cl-BTA le cuivre électro-oxydé principalement en Cu^+ et est capable de former des complexes $[\text{Cu}(\text{I}) - (\text{Inh})]_{\text{ads}}$ légèrement solubles comme principaux produits d'électro-oxydation en présence d'une surface propre. Les équations 8 et 9 présentent la dissolution du cuivre dans une solution de pluie acide, mais en présence de 5Cl-BTA, cela peut participer à la formation du complexes $[\text{Cu}(\text{I}) - (\text{Inh})]_{\text{ads}}$, selon l'équation [21,22].



III.3.3. Courbes de polarisation

Les paramètres électrochimiques de corrosion ont été obtenus par courbes de polarisation potentiodynamique, qui sont montrées dans la Figure III.3. Toutes les mesures potentiodynamiques sont effectuées après les mesures OCP. D'après la figure III.3.a, on peut noter que l'ajout de 5-chlorobenzotriazole conduit à la diminution de la densité de courant pour toutes les concentrations appliquées par rapport à la solution à blanc. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur diminue la valeur de densité de courant. Cela mène à la conclusion que le 5Cl-BTA est adsorbé sur la surface de l'électrode et empêche les réactions cathodiques et anodiques. Le déplacement de E_{corr} est inférieur à 85 mV et l'inhibiteur peut être caractérisé comme un inhibiteur mixte, bien que le déplacement se fait vers des valeurs plus positives avec l'addition de l'inhibiteur.

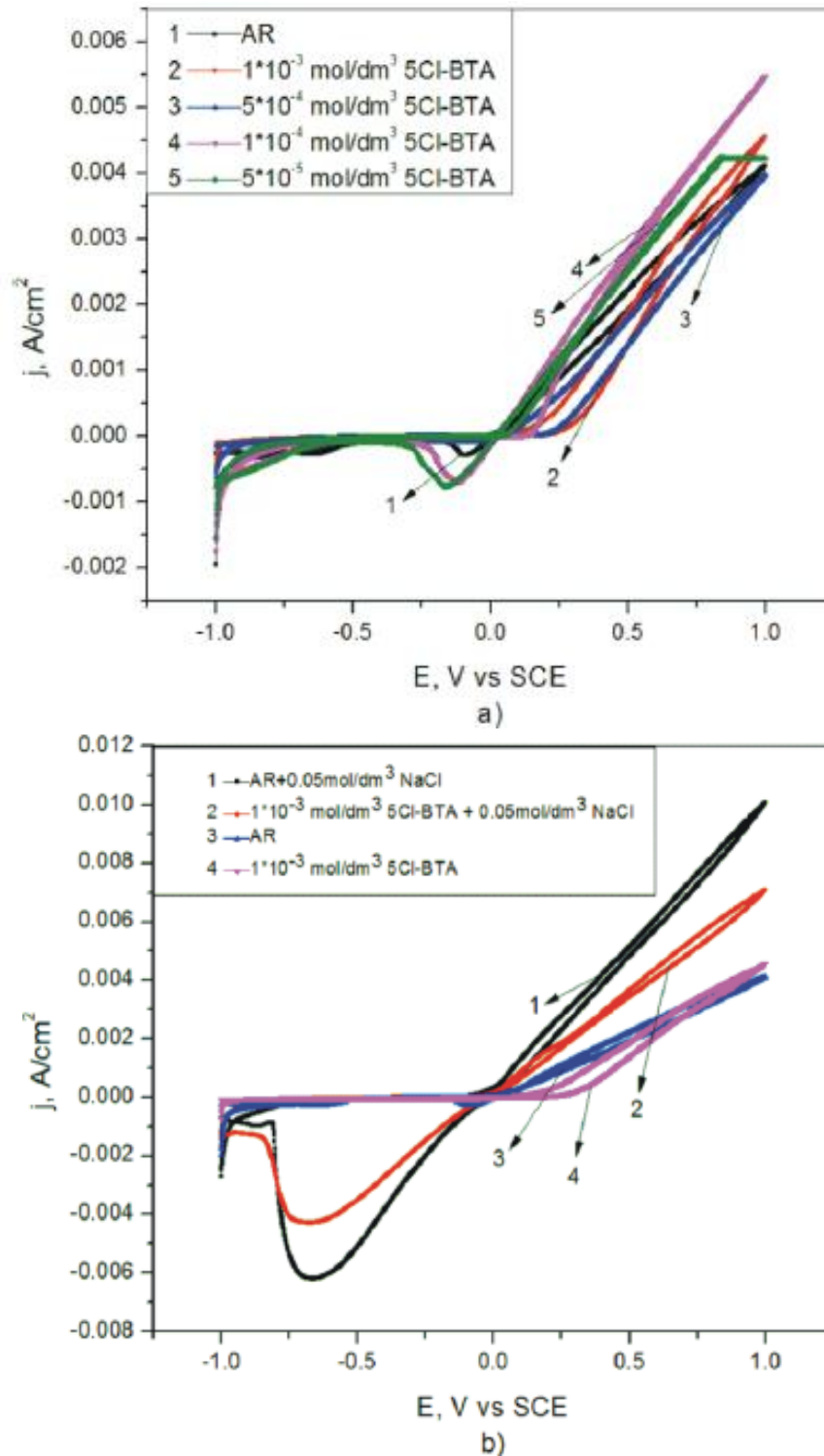


Figure III.2 Voltammogrammes cycliques de l'électrode de cuivre: (a) dans une solution de pluie acide et avec l'addition de différentes concentrations de 5-chlorobenzotriazole (b) et avec addition de 0,05 mol / dm³ de NaCl dans une solution de pluie acide et la concentration la plus élevée de 5-chlorobenzotriazole, vitesse de balayage 10 mV / s [14].

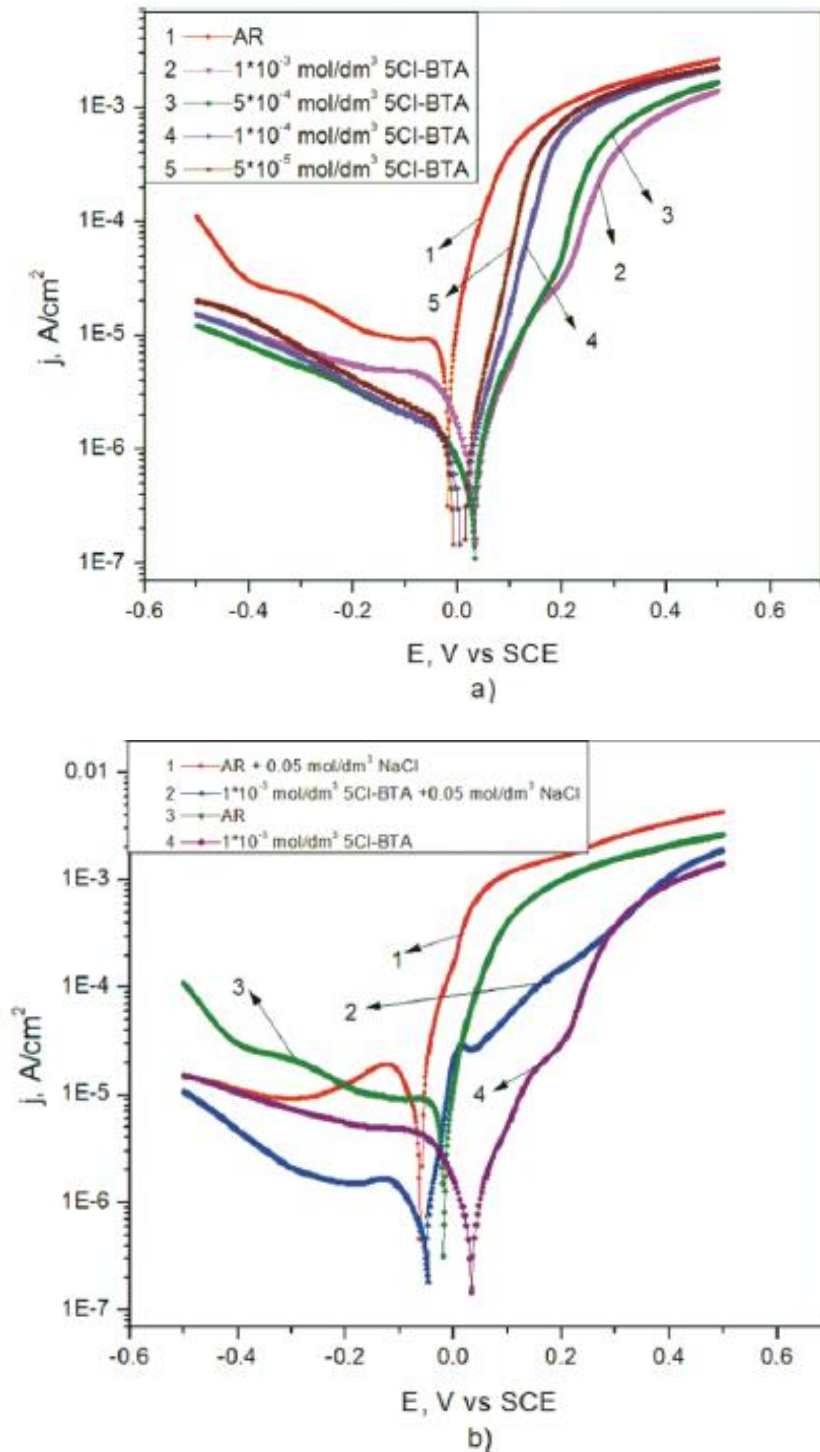


Figure III.3 Courbes de polarisation du cuivre (a) dans une solution de pluies acides et en présence de diverses concentrations de 5-chlorobenzotriazole,(b) dans une solution de pluie acide en présence de 5-chlorobenzotriazole et avec addition de 0,05 mol / dm³ de NaCl, vitesse de balayage 1 mV / s[14].

Sur la figure III.3.a, on peut voir que dans la solution à blanc, un petit pic de courant cathodique est apparu à environ $-0,06$ V /ECS. Ce pic peut être attribué au processus de réduction des produits de corrosion cuivrique formés pendant la période d'attente à E_{corr} et restant à la surface de l'électrode [23,24].

Les courbes de polarisation de la branche anodique ont montré que la pente de la courbe de polarisation anodique augmente fortement pour les valeurs de potentiel les plus positives. La désorption progressive des molécules 5Cl-BTA se produit et la densité de courant anodique augmente considérablement.

En présence des ions Cl^- dans la solution des pluies acides (Figure III.3.b), les courbes anodiques pour le cuivre sont en accord avec le comportement Tafélien avec inhibition simultanée des deux des réactions anodiques et cathodiques.

Dans la figure III.3.b, le pic de courant cathodique, apparu à environ $-0,217$ V par rapport à ECS est évident et pourrait être expliqué par la réduction des espèces cuivriques, qui se sont formées au cours de la période d'attente à E_{corr} et est resté à la surface du cuivre[24].

Les paramètres électrochimiques de la corrosion du cuivre dans la solution de pluie acide de : potentiel de corrosion (E_{corr}), courant de corrosion densité (j_{corr}), pentes de Tafel anodique (ba) et cathodique (bc), et l'efficacité d'inhibition (IE) calculés à partir des courbes potentiodynamiques sont présentés dans le tableau III.1, Les paramètres j_{corr} et E_{corr} ont été calculés à partir des droites de Tafel anodiques et cathodiques. L'efficacité de l'inhibition a été calculée selon l'équation suivante :

$$IE = ((j_{corr} - j_{inh})/j_{corr}) \times 100[\%]$$

(11)

Où j_{corr} et j_{inh} sont des densités de courant de corrosion pour les solutions de pluies acides et avec l'ajout de 5-chlorobenzotriazole respectivement.

Tableau III.1 Paramètres électrochimiques et inhibition Efficacité de l'électrode en cuivre dans une solution de pluie acide et avec l'ajout de différentes concentrations de Inhibiteur et avec NaCl[14].

Inhibiteur, mol/dm ³	E_{corr} V/ECS	j_{corr} $\mu A/cm^2$	ba V/dec	-bc V/dec	IE, %
Sans	-0.025	5.89	0.049	0.254	
1×10^{-3}	0.039	0.51	0.036	0.076	91.2
5×10^{-4}	0.028	0.57	0.052	0.154	90.2
1×10^{-4}	0.014	0.91	0.079	0.257	84.4
5×10^{-5}	0.008	0.97	0.075	0.205	83.4
Sans+NaCl	-0.060	8.60	0.045	0.113	
1×10^{-3} +NaCl	-0.053	0.70	0.033	0.183	91.8

III.3.4. La Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'examiner plus en détail l'influence du 5Cl-benzotriazole sur le comportement électrochimique du cuivre en solution de pluies acides, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été appliquée.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.4. Selon les données illustrées à la figure III.4, les paramètres EIS ont été obtenus par ajustement et peuvent être vu dans le tableau III. 2.

En analysant le diagramme Nyquist, on remarque que le diamètre du demi-cercle augmente lorsque $1 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3$ de 5Cl-BTA est ajouté à la solution blanc, indiquant la diminution de la corrosion [25]. De plus, l'apparition de L'impédance de Warburg dans une région de basse fréquence indique que le processus de corrosion est contrôlé par transfert de charge mixte et diffusion en solution[25], c'est-à-dire la diffusion de l'oxygène dissous ou d'autres produits corrosifs sur surface l'électrode [26] ou la diffusion d'espèces de cuivre solubles [27].

Après l'ajustement des données expérimentales. À partir de ce circuit équivalent, R_s représente la résistance de la solution, R_f est la résistance du film inhibiteur protecteur formé sur la surface du cuivre, et R_{ct} est la résistance de transfert de charge, C_f est la capacité du film tandis que C_{dl} est une capacité de la double couche, W signifie impédance de Warburg . Selon les données présentées dans le tableau III.2, on peut voir que l'introduction de l' inhibiteur dans une solution de pluie acide conduit à une diminution des valeurs C_f et C_{dl} et les valeurs R_{ct} et R_f augmentent avec l'ajout de 5Cl-BTA.

L'efficacité d'inhibition est calculée via l'équation [28]:

$$\% IE = [(R_p - R_p^0) / R_p] \times 100$$

où R_p^0 et R_p ($\Omega \text{ cm}^2$) représentent la résistance ($R_p = R_f + R_{ct}$) de cuivre en solution de pluies acides sans et avec addition de 5Cl-benzotriazole.

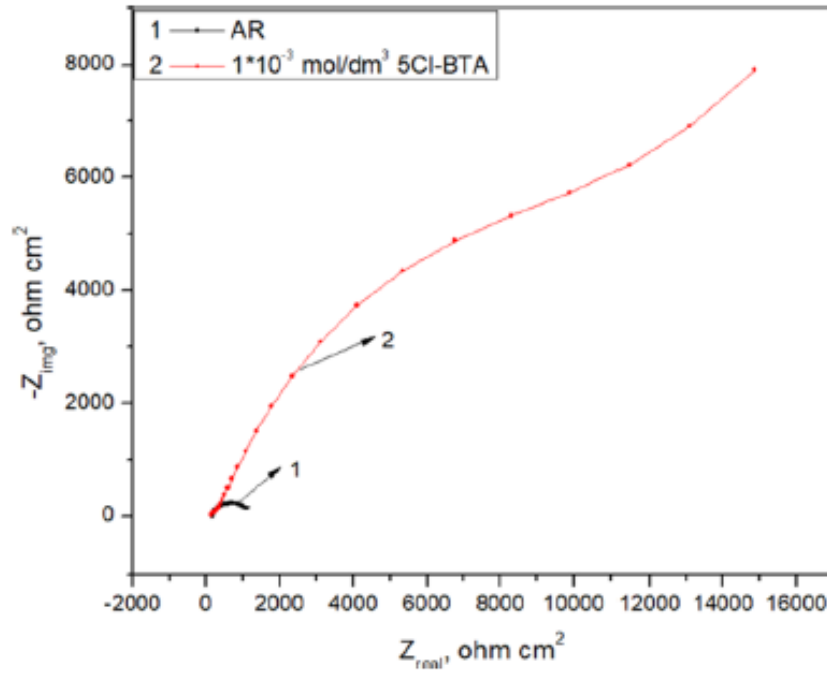


Figure III.4 Diagrammes de Nyquist pour le cuivre dans une solution de pluies acides et dans le présence de 5Cl-benzotriazole [14].

Tableau III. 2 Paramètres d'impédance dérivés de tracés pour le cuivre dans la solution des pluies acides et avec l'ajout de 1×10^{-3} mol / dm³ 5Cl-BTA

Inhibiteur, mol/dm ³	R_s , Ω cm ²	R_f , Ω cm ²	R_{ct} , Ω cm ²	W , Ω^{-1} cm ⁻²	C_f , μF cm ⁻²	C_{dl} , μF cm ⁻²	IE, %
Sans	167.2	400.6	500.4	32	7.30×10^{-7}	3.82×10^{-6}	
1×10^{-3}	176	892.3	129.1	1660	5.16×10^{-8}	1.08×10^{-6}	90.05

III.3.5. Microstructure électronique

Afin d'observer la morphologie de la surface du cuivre dans une solution de pluies acides pH 2,42 et en présence de 1×10^{-3} mol / dm³ 5-chlorobenzotriazole avec l'ajout de 0,05 mol / dm³ de NaCl, la microscopie à balayage électronique était appliqué (MEB). De plus, pour la détermination des éléments présents à la surface du cuivre, en solution non inhibée et en solution inhibée, la technique EDS a été appliquée.

Selon la Figure(III.5), il est évident que le cuivre dans une solution de pluies acides était dégradé en raison de la dissolution du métal dans des milieux agressifs. Cependant, lorsque l'inhibiteur était présent dans la solution (Figure III.6), la surface du cuivre était relativement plus lisse. Ce comportement peut être expliqué par l'adsorption de 5-chlorobenzotriazole à la surface du cuivre et inhibition de la corrosion du cuivre. D'après la figure (III.6), on peut observer que la surface en cuivre a été fortement endommagée en raison de l'ajout d'ions Cl⁻ dans la solution à blanc. Néanmoins, avec l'ajout de l'inhibiteur (Figure III.7), la surface du cuivre était beaucoup plus lisse, ce qui a conduit à une conclusion que l'inhibiteur était adsorbé sur la surface métallique.

L'analyse EDS conduite de la surface du cuivre après immersion dans une solution de pluie acide (pH 2,42) détecte Cu et O (figure III.5), on pourrait donc conclure que les produits de corrosion du cuivre, tels que Cu₂O et CuO, se sont formés [28].

Lorsque l'inhibiteur est ajouté à la solution de base, avec des concentrations de 1×10^{-3} mol / dm³ (Figure III.6), un pic C, dérivé de l'inhibiteur organique, a également été détecté avec les pics de Cu et O.

Lors de l'ajout de NaCl dans une solution de pluie acide, en plus des pics de Cu et O, le spectre EDS (Figure III.6) a montré un pic Cl comme une conséquence du complexe soluble Cl₂⁻ et une couche en CuCl sur la surface du cuivre. La figure (III.7) montre l'analyse EDS pour le cuivre dans une solution de pluie acide en présence de l'inhibiteur et NaCl, en plus des pics Cu, O et Cl, le pic N, qui est le dérivé du 5-chlorobenzotriazole, est également détecté.

Les Images du MEB et les spectres EDS ont prouvé que le 5-chlorobenzotriazole pourrait être utilisé comme inhibiteur de corrosion du cuivre dans les solutions de pluie acide, pH 2,42 et de même lorsque les ions Cl⁻ sont présents en solution. Ces résultats sont en accord avec les mesures électrochimiques.

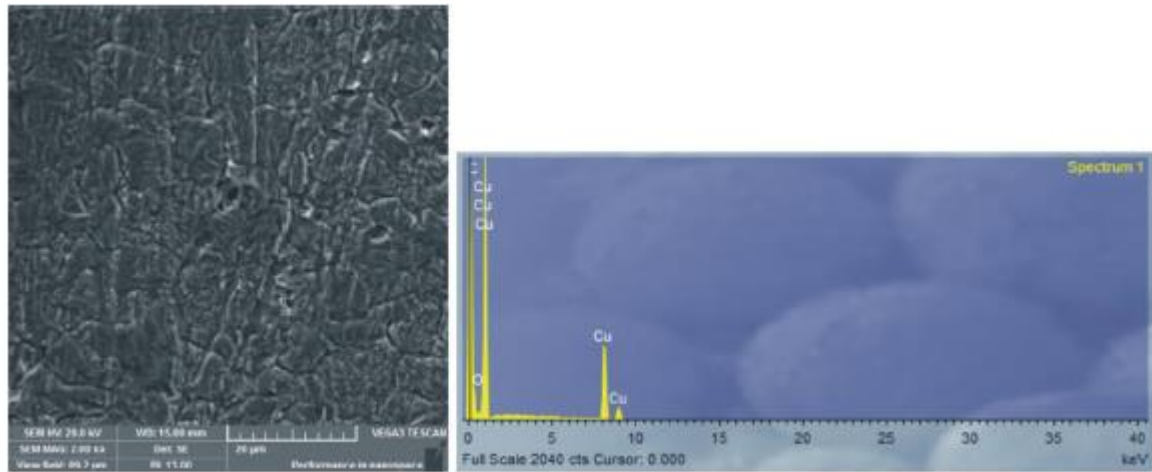


Figure III.5 Image MEB et spectre EDS de la surface du cuivre après 48 h dans une solution de pluies acides [14].

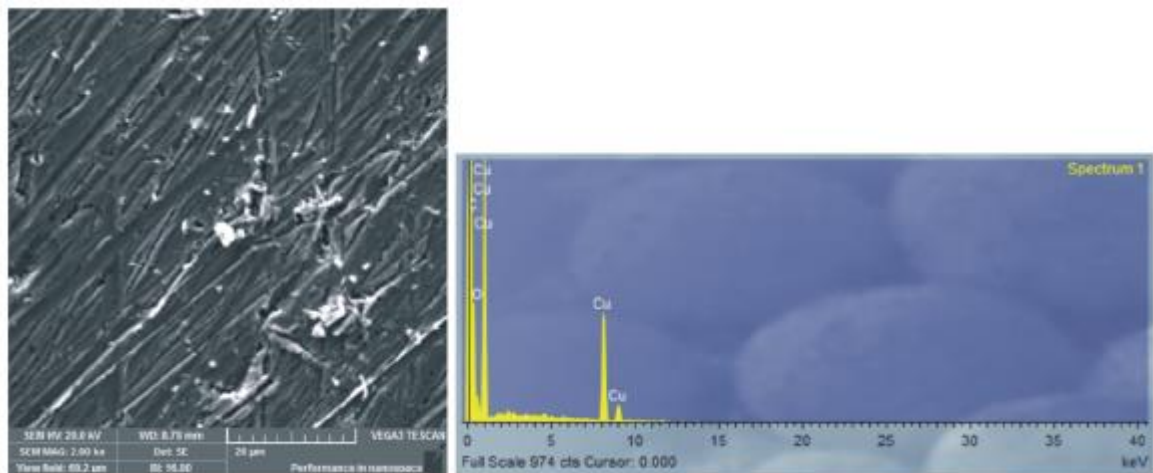


Figure III.6 Image MEB et spectre EDS de la surface du cuivre après 48 h dans une solution de pluie acide avec addition de 0,05 mol / dm³ NaCl [14].

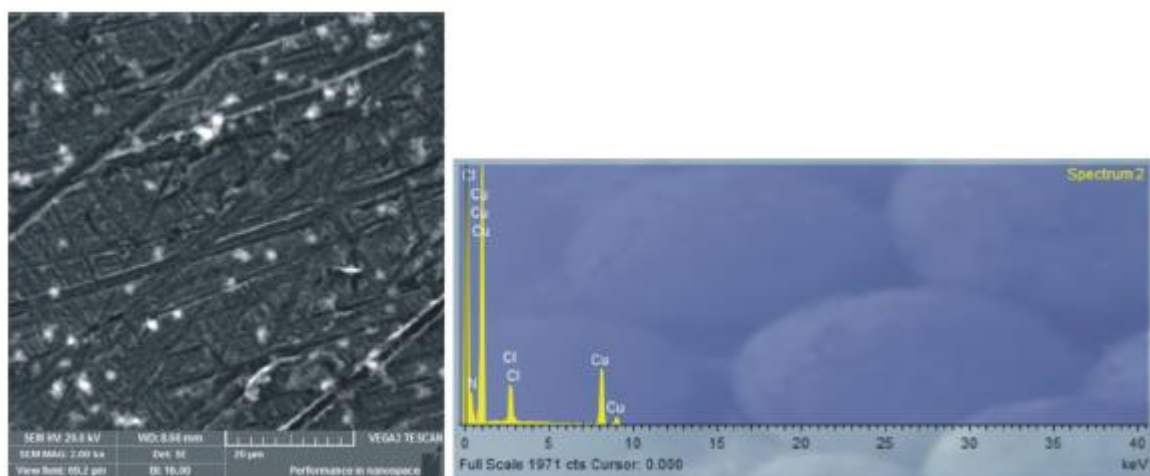


Figure III.7 Image MEB et spectre EDS de la surface du cuivre après 48 h dans une solution de 5-chlorobenzotriazole 1×10^{-3} mol / dm³ avec addition de 0,05 mol / dm³ NaCl [14].

Références

- [1] Al-Mobarak, N. A.; Khaled, K. F.; Hamed, M. N. H.; Abdel-Azim, K. M.; Abdelshafi, N. *S.Arabian J. Chem.* 2010, 3, 233–242.
- [2] Scendo, M. *Corros. Sci.* 2007, 49, 3953–3968.
- [3] S.M.A Hosseini and all, *J.Corr.Sci*,51(2009)728-732.
- [4] P.C.Okafor and all,*J.Corr.Sci*,51(2009)850-859
- [5]A.S.Faouda and all,*J.Corr.Sci*,51(2009)868-875.
- [6] Maayta.A and all,*J.Corr.Sci*,46(2004)1129-1140.
- [7]Petrovic.M and all,*Chem.Pap*,66(2012)664-676.
- [8] Ridhwan.A.M and all,*J.Electrochem.Sci*,7(2012)8091-8104.
- [9] Kokalj.A and all,*J.Am.Chem.Soc*,132(2010)16657-16668.
- [10] Simovonic.A and all,*Chem.pap*,68(2014)362-371.
- [11] Badawy.W.A and all,*J.Electrochim.Acta*,51(2006)4181-4189.
- [12] Zhang.Y.N and all,*J.AlloysCompd*,462(2008)240-243.
- [13] Stupnišek-Lisac.E and all,*j.Corr*,54(1998)713-720.
- [14] T.Simonovic and all,*J.Acs Omega*,5(2020)12832-12841.
- [15] Sherif, E.-S. M.; Erasmus, R. M.; Comins, J. D. *Electrochim. Acta* 2010, 55, 3657–3663.
- [16] Oguzie, E. E.; Li, Y.; Wang, F. H. *Electrochim. Acta* 2007, 53, 909–914.
- [17] Magaino, S. *Electrochim. Acta* 1997, 42, 377–382.
- [18] Tan, B.; Zhang, S.; Qiang, Y.; Li, W.; Li, H.; Feng, L.; Guo, L.; Xu, C.; Chen, S.; Zhang, G. *J. Mol. Liq.* 2020, 298, 111975.
- [19] Otmačić, H.; Stupnišek-Lisac, E. *Electrochim. Acta* 2002, 48, 985–991.
- [20] Yan, C. W.; Lin, H. C.; Cao, C. N. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2815–2821.
- [21] Benali, O.; Larabi, L.; Harek, Y. J. *Saudi Chem. Soc.* 2010, 14, 231–235.
- [22] Zhang, Y. N.; Zi, J. L.; Zheng, M. S.; Zhu, J. W. *J. Alloys Compd.* 2008, 462, 240–243.
- [23] Saifi, H.; Bernard, M. C.; Joiret, S.; Rahmouni, K.; Takenouti, H.; Talhi, B. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 120, 661–669.

- [24] Moretti, G.; Guidi, F. *Corros. Sci.* 2002, 44, 1995–2011.
- [25] Amin, M. A.; Khaled, K. F. *Corros. Sci.* 2010, 52, 1194–1204.
- [26] Li, C.-c.; Guo, X. Y.; Shen, S.; Song, P.; Xu, T.; Wen, Y.; Yang, H. F. *Corros. Sci.* 2014, 83, 147–154.
- [27] Wei, N.; Jiang, Y.; Liu, Z.; Ying, Y.; Guo, X.; Wu, Y.; Wen, Y.; Yang, H. *RSC Adv.* 2018, 8, 7340–7349.
- [28] Solomon, M. M.; Umoren, S. *A Measurement* 2015, 76, 104–116.

CONCLUSION

Conclusion

Le 5-chlorobenzotriazole agit comme inhibiteur mixte, selon la polarisation potentiodynamique des mesures. Les résultats obtenus dans cette recherche suggèrent que le 5Cl-BTA est un bon inhibiteur; il diminue le taux de la réaction anodique et cathodique, et l'efficacité d'inhibition la plus élevée était de 91,2%. L'effet inhibiteur du 5-chlorobenzotriazole s'explique par la formation de la couche sur la surface du cuivre. La stabilité de la couche protectrice augmente avec la concentration d'inhibiteur. Le balayage à microscope électronique et l'analyse à dispersion d'énergie des rayons X a confirmé que sur la surface de l'électrode, une couche protectrice était formée. Le 5Cl-BTA a montré de bonnes caractéristiques inhibitrices même lorsque les ions Cl^- étaient présents dans les solutions examinées.