

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIC 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

Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Molécule et Matériaux Inorganique

Par:

Mouissa Fadhila

THEME

*Etude théorique et expérimentale de l'inhibition de
corrosion du cuivre dans un milieu acide par des
molécules a base de thiocyanate*

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. Ferhat Mahmoud</i>	M.C. (B)	<i>président</i>
<i>Mr. Bourzegue Mohamed Tahar</i>	M.A. (B)	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Hamdi Ahmed</i>	M.A. (A)	<i>Encadreur</i>

Année Universitaire 2015/2016

Remerciement

Par-dessus tout, je tiens à remercier Dieu le miséricordieux, le Très-don, et la compassion pour tout.

Je suis reconnaissant à plusieurs personnes qui me les ont aidé au cours de la période où je rédigeais cette thèse. Ma sincère gratitude et l'appréciation va à mon superviseur de recherche Professeur .Hamdi Ahmed pour son aide, des conseils et des encouragements qui me ont aidé tout au long de mes études.et j'ai remerce les jurys Pr Ferhat Mahmoud, et Pr. Bourzegue Mohamed Tahar De même, je dois Pr. Saidat Baker et Pr.Taouti Med Benabedallah pour ses conseils, l'aide et la patience. Honnêtement, sans leur soutien et la confiance de la finalisation de ce projet aurait été difficile, pour ne pas dire impossible.

Je tiens également à ma sincère gratitude à tous mes professeurs qui me ont aidé dans mes études.

Dernière, mais non le moindre, je remercie mes parents qui ne manquait jamais de me encourager. Ma gratitude va à ma famille qui a beaucoup contribué à l'avancement de ce travail. Pour tous mes amis pour leur soutien et leur encouragement.

Dédicace

Ce travail est dédié à toutes les personnes évaluées qui ont encouragé et m'a soutenu dans mes études.

Pour mes parents dont la patience, la confiance et l'amour sont très essentiel pour ma vie comme ils l'ont été à mon éducation.

Pour toutes mes sœurs et frères adorés, et toute ma famille.

A tous mes chers amis Hazia et Mariem, Imane, Fatima.

Liste de figure :

Chapitre I		
Figure I.1	Schéma E-pH pour le cuivre dans l'eau de mer de salinité 35‰ et à 25 °C (en supposant une activité de 10^{-4} ions cuivreux et cuivriques en solution), d'après Bianchi et Longhi	10
Figure I.2	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	14
Chapitre II		
Figure II.1	électrode de cuivre	19
Figure II.2	Représentation d'une polisseuse ESC GT	20
Figure II.3	La cellule électrochimique en verre pyrex a trois électrodes	21
Figure II.4	Electrode au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS)	21
Figure II.5	Potentiostat/ Galvanostat PGP201	22
Figure II.6	le descriptif des tests potentiodynamique	23
Figure II.7	courbe $\log i = f(E)$ et droites de tafel	26
Chapitre III		
Figure III.1	les Spectre infra rouge de $Zn(SCN)_2$ $Zn(SCN)_2(An)_2$, $Zn(SCN)_2(Tu)_2$	30
Figure III.2	: Diagramme de diffraction des RX expérimental (bleu) et de référence (rouge) pour le composé $Zn(SCN)_2$	33
Figure III.3	Spectre RX de $Zn(SCN)_2(An)_2$	33
Figure III.4	Spectre RX de $Zn(SCN)_2(Tu)_2$	34
Figure III.5	Courbe de potentiel libre du cuivre sans inhibiteur	35
Figure III.6	Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans différentes concentrations de Br-TBA(a), $Zn(SCN)_2$ (b), $Zn(SCN)_2(An)_2$ (c), $Zn(SCN)_2(Tu)_2$ (d) dans 0.5MHCl et 1N HNO_3 , à température ambiante	37
Figure III.7	Dispositif expérimental	41
Figure III.8	Les plaques de cuivre après 15 jours	43
Figure III.9	Diagrammes de Nyquist expérimentaux du cuivre dans des concentrations 100 et 200PPM	45
Figure III.10	Diagramme de Nyquist simulé, correspondant à l'électrode de	

	cuivre sans et avec inhibiteur de concentration différent 100 et 200 PPM	48
	Chapitre IV	
Figure IV.1	Interface du logiciel matériel studio «v.7»	53
Figure IV.2	courbes d'optimisation d'énergie des cations étudiés : Br-TBA(a), KSCN(b), aniline(c), thiourée(d), avant de les mettraient en contact avec surface du cuivre (111).	57
Figure IV.3	Courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption de Br-TBA disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111).	58
Figure IV.4	courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption de Thiocyanate, disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111).	59
Figure IV.5	Courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption d'aniline, disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111) d'aniline	59
Figure IV.6	courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption du Thiourée et disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111)	60

Liste de tableau :

Chapitre I		
Tableau. I.1	Principaux facteurs de corrosion	07
Tableau I.2	Types de composés étudiés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre	16
Chapitre III		
Tableau III.1	L'analyse de courbe d'IR de $Zn(SCN)_2$	31
Tableau III.2	L'analyse de courbe d'IR de $Zn(SCN)_2(Aniline)_2$	31
Tableau III.3	L'analyse de courbe d'IR de $Zn(SCN)_2(Thiourée)_2$	32
Tableau III.4	paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du (Br-TBA) à différentes concentrations et à température ambiante	38
Tableau III.5	paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du $(Zn(SCN)_2)$ à différentes concentrations et à température ambiante	38
Tableau III.6	paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du $(Zn(SCN)_2(An)_2)$ à différentes concentrations et à température ambiante	39
Tableau III.7	paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du Th^+ $(Zn(SCN)_2)$ à différentes concentrations et à température ambiante	39
Tableau III.8	les valeurs de la résistance de polarisation du cuivre dans 0.5M et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration	46
Tableau III.9	les valeurs de simulation du cuivre de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration	48
Tableau III .10	circuit électrique équivalent à l'interface cuivre /électrolyte, sans et avec l'ajout d'inhibiteur	49
Chapitre IV		
Tableau IV.1	les molécules utilisées	55

Liste des abréviations :

An	Aniline
Br-TBA	Bromure de Tétra-Butyle-Ammonium
CFC	Cubique face centre
CPE	L'élément à phase constante
ECS	Electrode au calomel saturé (électrode de référence)
ECS 200GT	Polisseuse manuelle à trois vitesses (plateau 200mm)
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
KSCN	Le thiocyanate de potassium
Tu	Thiourée
PGP 201	Potentiostat Galoniostat Potentiomètre
PGZ 402	Potentiostat Galoniostat Impédancemètre

Sommaire :

Introduction générale	02
Chapitre I	
I.1) Introduction	05
I.2) Définition de corrosion	05
I.3) Les différents types de corrosion	05
I.4) Facteurs de la corrosion.....	06
I.5) Cuivre	07
I.6) Le milieu agressif.....	09
I.7) Le comportement électrochimie de cuivre dans un milieu chloruré	10
I.8) Moyens de protection contre la corrosion	11
I.9) Les inhibiteurs de corrosion.....	12
I.10) Conclusion	17
Chapitre II	
II.1) Introduction	19
II.2) Matériau utilise	19
II.3) L'électrolyte	20
II.4) Montage pour mesures électrochimique	20
II.5) Méthodes électrochimiques	23
II.5.1) Les méthodes électrochimiques stationnaires	24
II.5.2) La spectroscopie d'impédance électrochimique	26
Chapitre III	
III.1) Introduction	29
III.2) Synthèse et caractérisation	29
III.2.1) Synthèse	29
III.2.2) Caractérisation des inhibiteurs	30
a) La spectroscopie infrarouge	30
b) Diffraction de rayon X	32
III.3) Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu chlorure.....	34
III.4) teste d'immersion	41
III.5) Test par spectroscopie d'impédance électrochimique	43
III.6) Modélisation de l'interface	46
III.7) Conclusion	49
Chapitre IV	
IV.1) Introduction	52
IV.2) Matériels et méthodes	52
Logiciel utilisé.....	52
IV.3) Calcul de l'énergie et détermination des sites d'adsorption	53
IV.4) Résultat et discussion.....	55
IV.4.1) Les molécules utilisées	55
IV.4.2) Calcul de l'énergie d'adsorption	58
IV.5) Conclusion.....	62
Conclusion general	64
Référence bibliographique	
Resume	

La corrosion des métaux et alliages sont un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables. Pour le métal de cuivre et ses alliages sont très largement utilisés des matériaux pour leurs excellentes conductivités électriques et thermiques dans de nombreuses applications telles que l'électronique et dans la fabrication de circuits intégrés et dans la canalisation de refroidissement et du chauffage. Le cuivre est un métal relativement noble, nécessitant de forts oxydants pour sa corrosion ou dissolution. La dissolution chimique et dépôt électrolytique sont les principaux procédés utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques. La solution corrosive le plus largement utilisé contient de l'acide hydrochlorure et l'acide nitrique.

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie des traitements telle que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu par ajout d'inhibiteur de corrosion. Dans cette étude on a synthèse d'inhibiteur à base de thiocyanate.

Les thiocyanate est plus utilise comme inhibiteur L'effet des ions thiocyanate sur la corrosion de cuivre en acide perchlorique [1] La polarisation anodique du cuivre dans la solution neutre de thiocyanate a été étudiée [2] Les produits chimiques utilisés a été de catégorie analytique. La préparation des solutions et de la surface d'électrode et le procédé général ont été décrits ailleurs [3, 4].

Dans cette projet on étudie la corrosion du cuivre dans milieu acide et utilise d'inhibiteur a base thiocyanate pour diminuer ce phénomène, on a utilise de quatre inhibiteur **Br-TBA** et les autres ont été synthèses au laboratoire (Zn(SCN)_2 , $\text{Zn(SCN)}_2(\text{Aniline})_2$, $\text{Zn(SCN)}_2(\text{Thiourée})_2$).

Nous avons employé des techniques électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de nos inhibiteurs, le

mode d'action, ainsi que certains paramètres propres à la corrosion. Et aussi, on a essayé d'approfondir la compréhension du mode d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique, et cela dans la partie de simulation.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

Le chapitre 1 : résume des notions générales sur la corrosion (définition, type, facteur), le cuivre (propriétés, alliage), les inhibiteurs de corrosion et les principaux travaux bibliographiques concernant la lutte contre le phénomène de corrosion du cuivre.

Le chapitre 2: présente les conditions expérimentales (préparation des électrode, polissage, électrolyte), techniques électrochimiques utilisées.

Dans **le troisième chapitre** nous exposons les résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. Il est divisé en deux parties :

La première partie est une étude du mode de synthèse des inhibiteurs étudiés et leurs caractéristiques physico-chimiques obtenues par les différentes méthodes spectroscopiques d'analyse (IR, RX) et la deuxième partie est une étude du comportement électrochimique du cuivre en présence et en absence d'inhibiteurs par des courbes des polarisations et la méthode de l'impédance.

Dans **le quatrième chapitre** on a réalisé une simulation pour calculer les valeurs d'énergies d'adsorption de nos molécules sur la surface de cuivre au niveau moléculaire par l'intermédiaire du logiciel Materials studio V7.0. L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

I.1) Introduction :

Le cuivre est un élément naturellement présent dans la nature, et très employé dans l'industrie car il possède des bonnes propriétés (conducteur d'électricité, thermique..), il est utilisé dans fabrication de fil d'électricité, l'électronique, dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), et de consommation (ustensiles de cuisine...), Alors le cuivre est métal essentiel mais il expose à problème important est la corrosion. C'est résultat d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux (cuivre). Dans ce chapitre nous allons présenter quelques notions principales sur la corrosion, et étude la protection de cuivre par inhibiteur.

I.2) Définition de corrosion :

La corrosion du latin <corrodera> signifie ronger, attaquer. la corrosion est interaction physique-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînent des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal. [5]

I.3) Les différents types de corrosion :

Plusieurs concepts ont été appliqué pour classer la corrosion, grâce à interaction complexe entre le produit et son environnement différent système de classification ont été développé pour classer la corrosion au point de type d'attaque (pH du milieu, température, pression), la vitesse d'attaque la morphologie d'attaque (composition de l'alliage, procédé d'élaboration, impuretés) ou la propriété de l'environnement qui peut être change dans le processus [6]

La plus importante classification de corrosion est uniformes, corrosion par piqûres, caverneuse, intergranulaire, et ceux qui l'accompagnent mécanique-corrosion sous contrainte et fatigue de la corrosion, les deux derniers sont les plus redoutés, la plupart

des échecs proviennent de la corrosion par piqûres, corrosion uniforme se produit presque toujours dans la pratique mais conduit rarement à l'échec. Il peut être pris en général qu'il y a huit types de corrosion:

1. Corrosion uniforme
2. Corrosion galvanique
3. Corrosion par piqûres
4. Corrosion caverneuse
5. Corrosion sélective
6. Corrosion intergranulaire
7. Corrosion érosion
8. Corrosion sous contrainte

La corrosion est regroupée à trois groupes :

Groupe 1 : ceux facilement identifiés par examen visuel comme la corrosion uniforme, galvanique, par piqûres.

Groupe 2 : ceux qui peuvent nécessiter de moyen examen supplémentaire forme, comme sélective, Corrosion intergranulaire

Groupe 3 : ceux qui devraient normalement être vérifiés par microscopique, microscope électronique à balayage ou optique. Ou même si elles sont parfois visibles à l'œil nu. [6]

I.4) Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent de plusieurs facteurs divisés en quatre groupes, ils sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau. I.1: Principaux facteurs de corrosion [7].

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentration du réactif ▪ Présence d'oxygène ▪ pH du milieu ▪ Température ▪ Pression ▪ Additions des inhibiteurs 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Composition de l'alliage ▪ Procédé d'élaboration ▪ Impuretés ▪ Traitement mécaniques ▪ Additions protectrices 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Etat de surface ▪ Forme de pièces ▪ Sollicitations mécaniques ▪ Emploi d'inhibiteurs ▪ Procédé d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Température ▪ Modification des revêtements protecteurs ▪ Tension mécanique ▪ Vieillessement

I.5) Cuivre

Le cuivre est un métal rougeâtre très ductile et malléable, en plus d'être un excellent conducteur d'électricité. Il possède aussi une bonne résistance aux intempéries et de bonnes caractéristiques mécaniques. Il ternit et se couvre de vert-de-gris [8]



I.5.1) Propriétés :

Le cuivre pur est plutôt mou, malléable et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevée qui lui confère des usages variés. Sa malléabilité permet de le déformer facilement pour en faire des tuyaux. Le cuivre est également

nécessaire à la vie : c'est un oligo- élément. Il possède aussi une bonne résistance aux intempéries et de bonnes caractéristiques mécaniques. [8]

I.5.2) Application :

Le cuivre est le troisième métal le plus utilisé au monde après le fer et l'aluminium, le cuivre sert à fabriquer des pièces de monnaie et aussi des armes, des tuyaux, mais aussi des fils électriques. Canalisations sanitaires, installations de chauffages, toitures et façades de bâtiments, radiateurs de voitures, cartes électroniques. [8]

I.5.3) Alliages de cuivre :

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'air, de même que dans l'eau chaude ou froide avec des vitesses d'écoulement ne dépassant pas 1 m/s. Il résiste aussi en milieu acide car il possède un potentiel plus noble que l'hydrogène. Par contre il se corrode en présence d'oxydants ayant un potentiel standard supérieur. Le tableau suivant indique les principales familles d'alliage de cuivre [7]

Famille	Compose	Exemples	Nom
Laiton	Cu-Zn	Cu-30Zn	Laiton jaune
		Cu-30Zn-1Sn	Laiton d'amiante
		Cu-40Zn-0.75Sn	Laiton naval
Bronze	Cu-Sn	Cu-Sn-P	Bronzes au phosphore
		Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn	Bronzes-aluminium
		Cu-Si-Sn	Bronzes au silicium
Cuivre-Nickel	Cu-Ni	Cu-30Ni-2Fe	Monal
		65Cu-18Ni-17Zn	Cuivre-nickel-zinc

Les laitons (Cu-Zn) ont un comportement à la corrosion semblable à celui du cuivre. On ajoute parfois en faibles quantités de Sn, As, Sb, ou P pour diminuer la sensibilité à une attaque de corrosion sélective. [7]

Les bronzes (Cu-Sn) contenant de l'aluminium résistent mieux à la corrosion-érosion que le cuivre et les laitons. [7]

Les alliages de Cu-Ni résistent généralement bien en milieu salin neutre contrairement aux laitons, ils ont une sensibilité réduite à la corrosion sans contrainte.

Cupro-aluminiums : alliages cuivre-aluminium de 4 à 14 %Al [7] Bonnes propriétés mécaniques, combinées avec à une bonne résistance à la corrosion marine, corrosion sous contrainte [7]

I.6) Le milieu agressif :

- L'acide nitrique: HNO_3 L'acide nitrique est un acide fort, très oxydant qui attaque le cuivre et la plupart des métaux en dégageant des vapeurs nitreuses extrêmement toxiques. Il est pratiquement totalement dissocié dans l'eau selon : C'est un liquide incolore qui se solidifie à $41,59^\circ\text{C}$ et qui bout à $84,1^\circ\text{C}$. Il est préparé industriellement par oxydation de l'ammoniac [9]

- Le chlorure d'hydrogène HCl, un fumant, le gaz hautement toxique qui est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther Le métal se corrode dans du chlorure d'hydrogène pour former un film de chlorure de métal. Ce film a un effet protecteur à des températures intermédiaires, mais le film se volatilise à des températures plus élevées et la surface se corrode à nouveau pour former un autre film [10]

I.7) Le comportement électrochimie de cuivre dans un milieu chloruré :

Les diagrammes de Pourbaix les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH des solutions les Pourbaix ont établi des diagrammes potentiel-pH qui :

- **Corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.
- **Passivité** : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- **Immunité** : le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

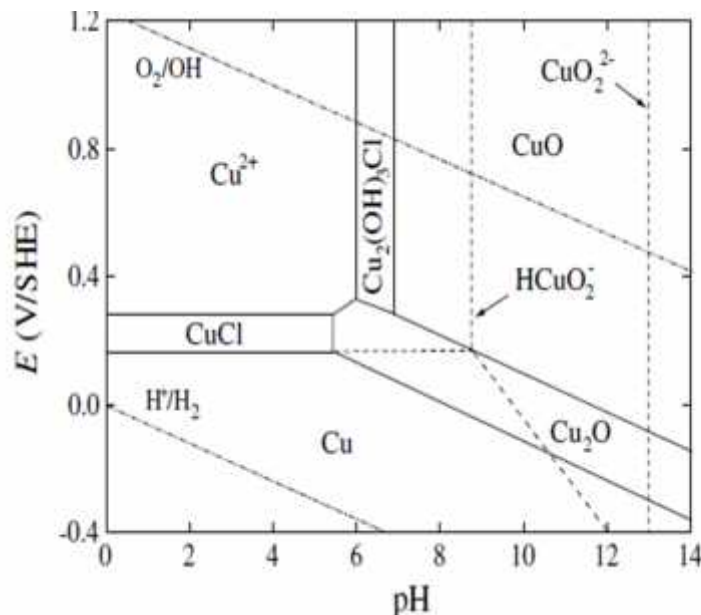
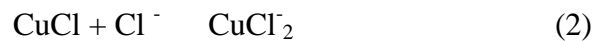


Figure I.1 : Schéma E-pH pour le cuivre dans l'eau de mer de salinité 35‰ et à 25 °C (en supposant une activité de 10^{-4} ions cuivreux et cuivriques en solution), d'après Bianchi et Longhi [11]

Les diagrammes de Pourbaix qui indiquent les domaines d'existence ou de prédominance des différentes formes (ions, complexe, précipité, métal) d'un élément (cuivre). Le cuivre est thermodynamiquement instable dans l'eau à un pH faible aux présences de concentrations élevée de chlorure, le cuivre dans en solution chlorure ca former de chlorure cuivreux CuCl suivant la réaction (1) :



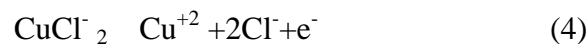
A cours la concentration de l'ion chlorure augmente sa forme de complexe de chlorure Cuivreux CuCl₂ est formé par la réaction (2) :



le produit de corrosion CuCl peut être réduit partiellement comme il décrit dans la réaction (3), couche de sel et augmente, ce qui signifie qu'il existe une concurrence entre la dissolution et la précipitation de cuivre sur le film [7]



La dissolution du complexe chlorure cuivreux (l'oxydation de Cu(I) à Cu(II)) qui montre la réaction (4) :



Lorsque le pH augmente l'ion Cu⁺² est précipité en Cu(OH)₂ Pratiquement, l'hydroxyde se déshydrate spontanément pour former CuO.[11]

I.8) Moyens de protection contre la corrosion :

Pour lutter contre la corrosion il y'a plusieurs moyennes on action sur matériaux métalliques (il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion), utilisent des revêtements et méthode utilise pour isoler le métal à l'électrolyte, la 2^{ème} méthode utilisée est la protection cathodique (soit par insère un

courant ou une l'anode sacrificait), il existe une autre méthode de protection par addition d'inhibiteur .le but de cette étude est de mettre a lumière sure de moyenne de protection par utilise d'inhibiteur.

I.9) Les inhibiteurs de corrosion

I.9.1) Définition

Par définition, un inhibiteur de la corrosion c'est une substance chimique qui, quand on ajoute en faible concentration dans l'environnement, qui réduit la vitesse de corrosion [8]

I.9.2) Efficacité d'un inhibiteur :

Un inhibiteur est efficace si son degré d'inhibiteur (rendement d'inhibiteur) qui caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur est maximal

$$EI\% = \frac{i_0 - I}{i_0}$$

Où I_0 et I désignent respectivement les densités de courant en absence et en présence de l'inhibiteur. L'efficacité d'inhibition dans une application donnée dépend de la structure moléculaire des inhibiteurs et leur concentration.

I.9.3) Propriétés de l'inhibiteur :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;

- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux. [13]

I.9.4) Les classes d'inhibiteur

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

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) [12]
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques anodiques ou mixtes) [14]
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film [14]
- par domaine d'application [14]

a) Nature des molécules de l'inhibiteur :

a.1) Les inhibiteurs organiques : sont des substances organiques servent en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans les environnements acides. Ces inhibiteurs sont adsorbés sur la surface du métal et donc de ralentir la vitesse de corrosion. Une molécule d'inhibiteur organique comprend généralement une partie hydrophobe non polaire qui contient principalement des atomes de carbone et d'hydrogène, et une ou plusieurs hydrophiles des groupes fonctionnels tels que $-NH_2$ (Amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate) ou leurs dérivés .

a.2) Les inhibiteurs Inorganiques : les molécules inorganiques sont utilisées en milieu alcalin, et rarement utiliser en milieu acide, il y a deux classes en inhibitrices non passivantes et inhibitrices passivantes. chromates (CrO_4^{-2}) et nitrites, (NO_2^-) . Molybdates (MoO_4^{-2}) et les nitrates (NO_3^-) Les inhibiteurs oxydants les plus puissants (chromates et nitrites) sont toxiques et leur utilisation est réglementée.

b) Par influence sur les réactions électrochimiques partielles (Mécanismes d'action électrochimique) : D'après leurs influences sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles. On différencie trois types d'inhibiteurs

b.1) Anodique: diminue la densité de courant partiel anodique et déplace E_{corr} dans le sens (+).

b.2) cathodique: diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace E_{corr} dans le sens(-)

b.3) mixte : diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le E_{corr} . [10]

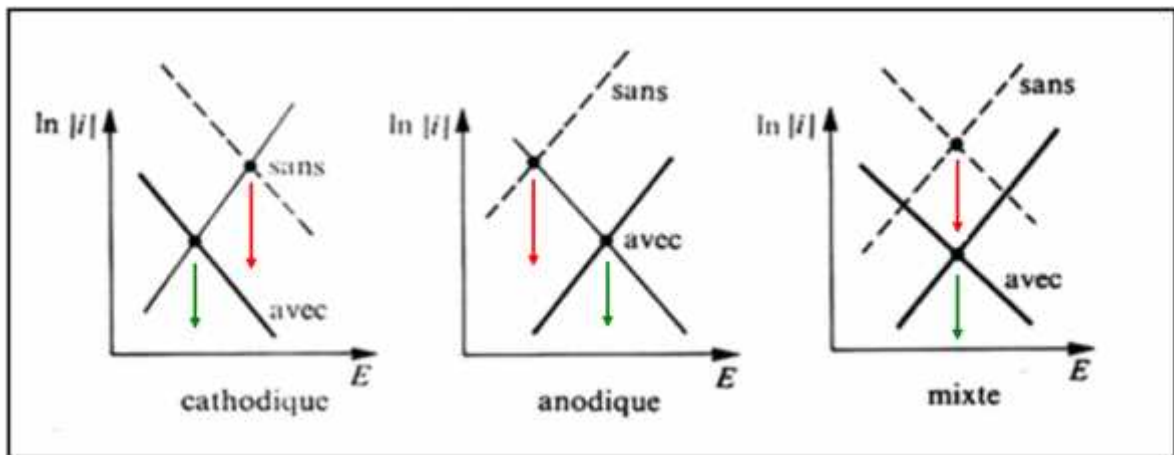


Figure I.2 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

c) Par mécanismes d'inhibition : après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par :

c.1) Adsorption : 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.

c.2) Passivation : certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

c.3) Précipitation : D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles.

c.4) Elimination de l'agent corrosif : L'inhibition par élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés, elle se pratique notamment dans les circuits fermés d'eau chaude des centrales thermiques. [14]

d) Domaine d'application : souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

d.1) en milieu aqueux : les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement

d.2) 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 la corrosion. Les inhibiteurs de corrosion pour peintures comprennent les pigments inorganiques et des molécules organiques telles que par exemple des dérivés de l'acide tannique.

d.3) En milieu atmosphérique : des inhibiteurs en phase gazeuse sont généralement des composés organiques de bas poids moléculaire ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés absorbent de la phase gazeuse sur la surface du métal et de réduire ainsi la vitesse de la corrosion atmosphérique.

Le tableau suivant peut exprimer quelque inhibiteur de cuivre dans différents milieux

Tableau I.2: Types de composés étudiés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre

Les types d'inhibiteurs	Milieu corrosive	référence
Le benzotriazole et les composés analogues	5% NaCl, H ₂ S, NH ₄ Cl, à NaOH, , eau de refroidissement	[15]
carbamates	0.1N H ₂ SO ₄ , HCl et HNO ₃	[15]
anilines	H ₃ PO ₄ , HNO ₃	[15]
cyclohexylamine	eau de refroidissement, HNO ₃	[15]
thiourées	0.25N NaCl, l'acide trichloracétique HCl	[15]
1, 2,4-triazole	Cuivre pur 0.2M de NH ₄ Cl	[16]
Purine et l'adénine	Cuivre pur 0.5M de NaNO ₃	[17]
Tryptophane	Cuivre pur 0.5M d'acide sulfurique gazeux	[18]
Capsaïcine	Cuivre pur 3.5% NaCl	[19]
Xanthate d'éthyle	Cuivre pur 1M NaCl	[20]
Dithiouracil (DTUr)	Cuivre pur 3% NaCl	[21]
L'acide trithiocyanurique	Cuivre pur 3% NaCl	[22]
Glutathione	Cuivre pur 0.5M de HCl	[23]
L-Méthionine sulfone	Cuivre pur 1 M de HNO ₃	[24]
Acide glutamique	Cuivre pur 0.5M de HCl	[25]
Cystéine	Cuivre pur à acide nitrique	[26]
phénylalanine	Cuivre pur 8M acide phosphorique	[27]
Tyrosine	Cuivre pur O ₂ Saturation H ₂ SO ₄	[28]
Dodécyl sulfate d'ammonium tensio-actif	Cuivre pur 1% glycine et H ₂ O ₂ 5%	[29]
Le sulfate d'ammonium et de dodécyle	Cuivre pur à glycine et H ₂ O ₂	[30]

Les amines et les dérivés azoles sont très utilisés comme inhibiteurs de la corrosion du cuivre et de ses alliages en milieu acide [31]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules du type organiques qui contiennent de groupe polaire ou hétéroatome (N, O,

S). L'efficacité d'inhibition des acides aminés a été augmentée par l'addition des anions, tels que l'iodure, et des cations tels que Zn^{+2} [32]. Après l'étude on conclut que l'inhibiteur d'amine est un inhibiteur efficace pour la corrosion du cuivre en milieu acide.

I.10) Conclusion :

Le cuivre pur et ces alliages réagissent facilement avec le milieu corrosif (milieu acide ou milieu alcalin) pour former un composé stable. Ce composé est appelé produit de corrosion et la surface métallique est corrodée.

Afin de protéger il y a plusieurs méthodes, l'utilisation des inhibiteurs est le moyen le plus utile, le choix des inhibiteurs peut être basé sur les différents mécanismes, le milieu corrosif et la nature de métal.

Dans cette étude on a synthétisé des inhibiteurs à base de thiocyanate et en suite on a examiné l'efficacité de la corrosion du cuivre.

II.1) Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans cette étude. Description de matériau, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montages effectués. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées.

II.2) Matériau utilise :

Notre travail est consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre (Cu).

Les échantillons utilisés sont obtenus à partir des tiges en cuivre pur qui sont employées comme des connecteurs d'électricité dans les transformateurs de haute tension.

La tige du cuivre a été découpée en petits morceaux sous forme cylindrique et en suite enrobés par la résine « Epoxy » afin d'obtenir une surface circulaire de 0.5cm^2 (figure II.1).



Figure II.1 : électrode de cuivre

Avant chaque essai électrochimique, il faut faire un polissage mécanique de l'électrode de cuivre, à l'aide d'une polisseuse **ESC 200 GT**, en utilisant du papier abrasif (1000, 2000, 4000).



Figure II.2 : Représentation d'une polisseuse ESC GT

II.3) L'électrolyte :

Notre milieu corrosif, est un mélange de deux acides une solution de chlorure d'hydrogène HCl (0.5M), et l'acide nitrique HNO₃ (1M).le rapport volumique (2/1).

II.4) Montage pour mesures électrochimique :

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre Pyrex à trois électrodes (figure II.4) :

- Electrode de travail en cuivre Cu, de surface 0.5cm²;
- Electrode auxiliaire en platine (1cm²);
- électrode de référence au calomel saturée (ECS). Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure (I) ; Hg₂Cl₂. Le système électrochimique de l'électrode est constitué de : Hg / Hg₂Cl₂ / Cl⁻, KCl saturé (figure II.5)



Figure II.3 : La cellule électrochimique en verre pyrex a trois électrodes

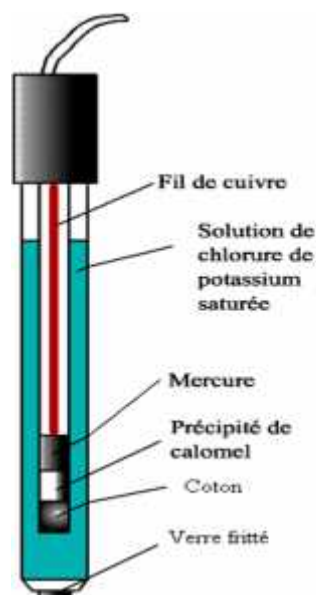


Figure II.4: Electrode au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS) [33]

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un montage potentiostat/galvaostat (PGP201)(figure II.6), piloté par le logiciel **Voltmaster1**(figure II.7).les courbes intensité-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface métal/solution sont obtenues en mode potentiodynamique ; avec un potentiel appliqué à l'échantillon qui compris entre **-600** et **400** mV par rapport à l'électrode de référence ECS, avec une vitesse de balayage de 60 mV/min. cette vitesse a été choisie

pour maintenir un balayage relativement faible de façon à avoir le régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes. Les pentes de *Tafel* cathodique (b_c) et anodique (b_a) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de *Tafel* anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion.



Figure II.5 : Potentiostat/ Galvanostat PGP201



Figure II.6 : le descriptif des tests potentiodynamique.

pour les mesures d'impédance électrochimique, en utilisant un montage constitué d'un potentiostat/galvanostat (**PGZ 402**), commandé par logiciel **Voltmaster 4**. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel anodique, a été choisie d'une façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV crête à crête). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont de 100kHz et 10mHz en prenant 10 points par décade. Il y'a plusieurs méthodes pour étudier la corrosion, mais on a utilisé deux méthodes (méthode de polarisation et méthode EIS).

II.5) Méthodes électrochimiques :

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses

de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...). Ils sont classés en deux grandes catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

II.5.1) Les méthodes électrochimiques stationnaires :

Dans les méthodes électrochimiques stationnaires les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps où que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints.

a) Méthode à potentiel libre (d'abandon), courbe $E=f(t)$: [34]

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egaleme nt désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié.

b) Courbes de polarisation :

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

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

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en oeuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique [35]:

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel la (figure II.7) suivant montrant de courbe de tafel

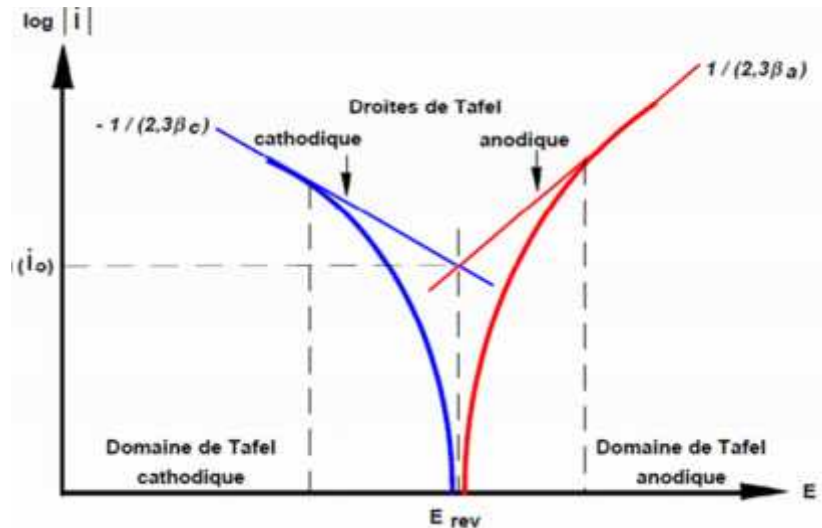


Figure II.7: courbe $\log |i| = f(E)$ et droites de Tafel.

Pour effectuer des mesures exploitables dans une cellule électrochimique, il faut à la fois une faible constante de temps et une faible chute ohmique. La chute ohmique est définie comme la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence suite au passage d'un courant dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et la contre-électrode [36].

II.5.2) La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également

sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \emptyset par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

[37]

III.1) Introduction :

Ce chapitre ressemble les résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude. Et pour cela on a fait apparaître le pouvoir inhibiteur de la corrosion du cuivre dans un mélange de deux acides HCl 0.5M et HNO₃1N ,par quatre inhibiteurs ,un inhibiteur commercial Bromure de tetrabutylammonium (Br-TBA),et trois inhibiteurs synthétisés au laboratoire, le thiocyanate de zinc (Zn(SCN)₂), dithiocyanate dianiline-zinc(II)Zn(SCN)₂(An)₂ ,dithiocyanate dithiourée-zinc(II) (Zn(SCN)₂(Tu)₂).l'efficacité inhibitrice de ces composés a été évaluée par le traces des courbes intensité-potentiel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

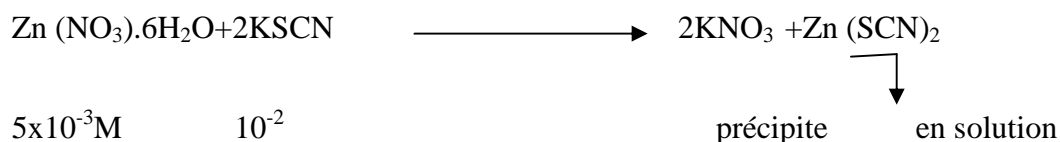
III.2) Synthèse et caractérisation :

III.2.1) Synthèse :

a) Synthèse de Zn(SCN)₂:

Ce composé peut être préparé, suivant plusieurs procédures.

Lorsqu'on fait réagir le nitrate de zinc hexahydraté, Zn(NO₃).6H₂O, (5x10⁻³ mol dans 10ml de MeOH), avec thiocyanate de potassium KSCN (10⁻² mol dans 10 ml de MeOH), le mélange de deux solutions nous donne rapidement un précipité de KNO₃, la solution qui résulte de cette opération est lentement évaporée à la température ambiante pendant deux jours



b) Synthèse Zn(SCN)₂(An)₂:

Cette composé peut être préparé de la même méthode de préparation de Zn(SCN)₂, on réagit le nitrate de zinc hexahydraté (5x10⁻³) avec thiocyanate de potassium dans

solvant de méthanol ,après de filtrer le précipité de KNO_3 , on ajoute de l'aniline (10^{-2}M) à la solution .

c) Synthèse de $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Tu})_2$:

Cette compose peut être préparé, même méthode de préparation de $\text{Zn}(\text{SCN})_2$, on réagir le nitrate de zinc hexahydraté (5×10^{-3}) avec thiocyanate de potassium dans solvant de méthanol ,après filtrer le précipité de KNO_3 , on ajoute de thiourée (10^{-2}M) à la solution .

III.2.2) Caractérisation des inhibiteurs :

a)La spectroscopie infrarouge :

Est une méthode pour identifier et quantifier les types des liaisons, c'est une technique analytique simple et rapide. Le diagramme ci-dessus présent le spectre d'IR.

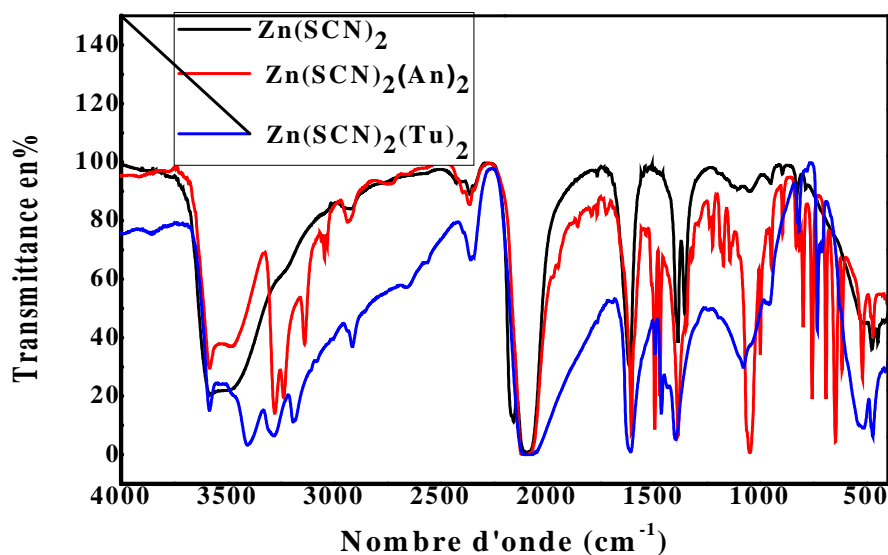


Figure III.1 : les Spectre infra rouge de $\text{Zn}(\text{SCN})_2$, $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{An})_2$, $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Tu})_2$

L'analyse des courbes :

★ Courbe de Zn(SCN)_2 **Tableau III.1** : L'analyse de courbe d'IR de Zn(SCN)_2

Bande (cm^{-1})	Type	Type de liaison
2164-2093	Forte	C N
1625,7	Moyenne	C=N
2Bande vers 1395-1334	Moyenne	C=S

★ Courbe de $\text{Zn(SCN)}_2(\text{An})_2$ **Tableau III.2**: L'analyse de courbe d'IR de $\text{Zn(SCN)}_2(\text{Aniline})_2$

Bande (cm^{-1})	Type	Type de liaison
3585	Moyenne et large	N H
2bande vers 3267-3117	Moyenne	C H (sp^2)
2084	Forte et fin	C N
1589	Forte et fin	C=N
1475	Forte et fin	C=S
742-636	Moyenne et fin	Aromatique monosubstituée

★ Courbe de $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Tu})_2$ **Tableau III.3:** L'analyse de courbe d'IR de $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Thiourée})_2$

Bande (cm^{-1})	Type	Type de liaison
3390	Forte et large	N H
2093	Forte et large	C N
1616	Forte et Fin	C=N
1387	Forte et fin	C=S
1069	Moyenne et fin	C N

Après les l'analyse des courbes on remarque que les trois molécules est la même avec les courbes d'infra rouge de référence, et les trois courbes sont identique mais il y'a en différents des quelque bondes.

b) Diffraction de rayon X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et les paramètres cristallographiques, on utilise cette méthode pour caractérisons les produits obtenus par la synthèse chimique.

Diffraction de rayon X de l'inhibiteur de $\text{Zn}(\text{SCN})_2$:

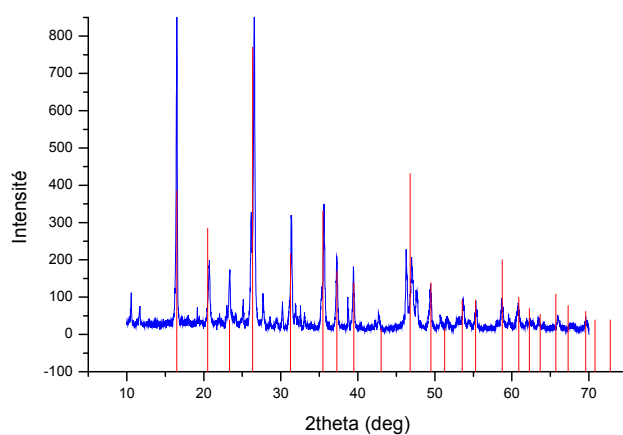


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des RX expérimental (bleu) et de référence (rouge) [01-0637] pour le composé Zn(SCN)₂

Diffraction de rayon X de l'inhibiteur Zn(SCN)₂(An)₂ :

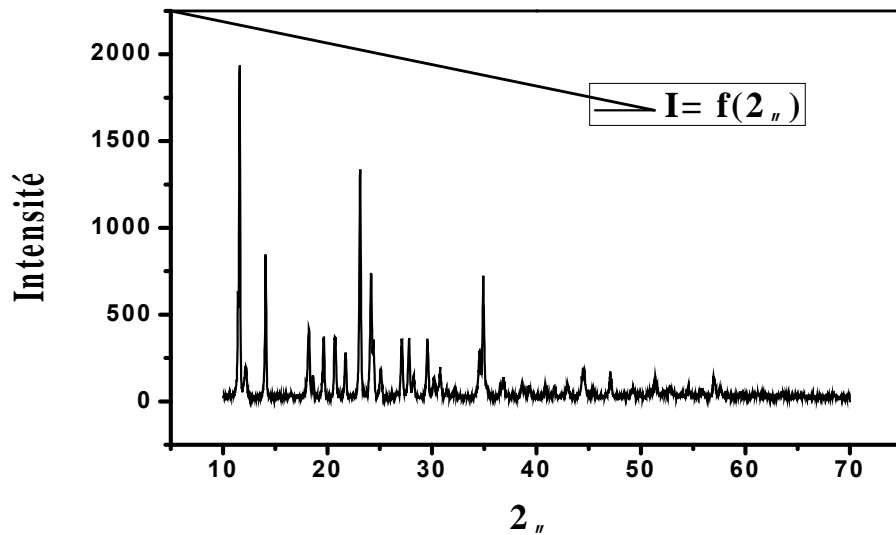


Figure III.3 : Spectre RX de Zn(SCN)₂(An)₂

Diffraction de rayon X de l'inhibiteur Zn(SCN)₂(Tu)₂ :

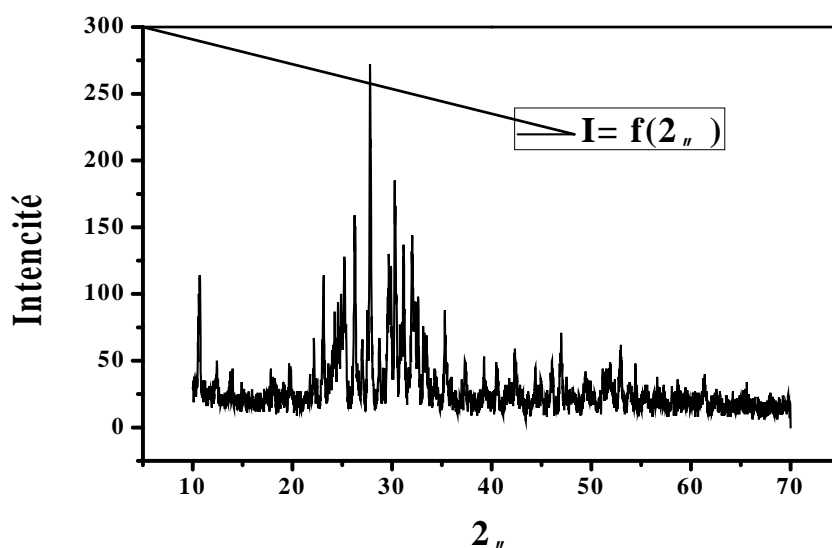


Figure III.4 : Spectre RX de $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Tu})_2$

La recristallisation est un moyen très courant pour purifier les produits obtenus par des synthèses chimiques. Pour $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ la comparaison entre le spectre de diffraction des rayons X sur poudre et le spectre de référence [38] montre le résultat parfait de cette synthèse, Il existe deux variétés connus de thiocyanate de zinc, la structure cristalline de la variété qui synthétisé par la méthode ci-dessus n'est pas identifié par ce que il est très difficile d'obtenir des monocristaux.

Et pour les deux autres composés ses diffractogrammes ne sont pas indexées dans la banque des données. $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{An})_2$ est bien cristallisé par rapport de $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Tu})_2$.

III.3) Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide:

III.3.1) Le potentiel d'abandon :

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail (Cu) et le milieu (0.5HCl et 1N de HNO_3).

La figure (III.5) présente l'évaluation du potentiel libre du cuivre dans notre milieu à la température ambiante 25 °C

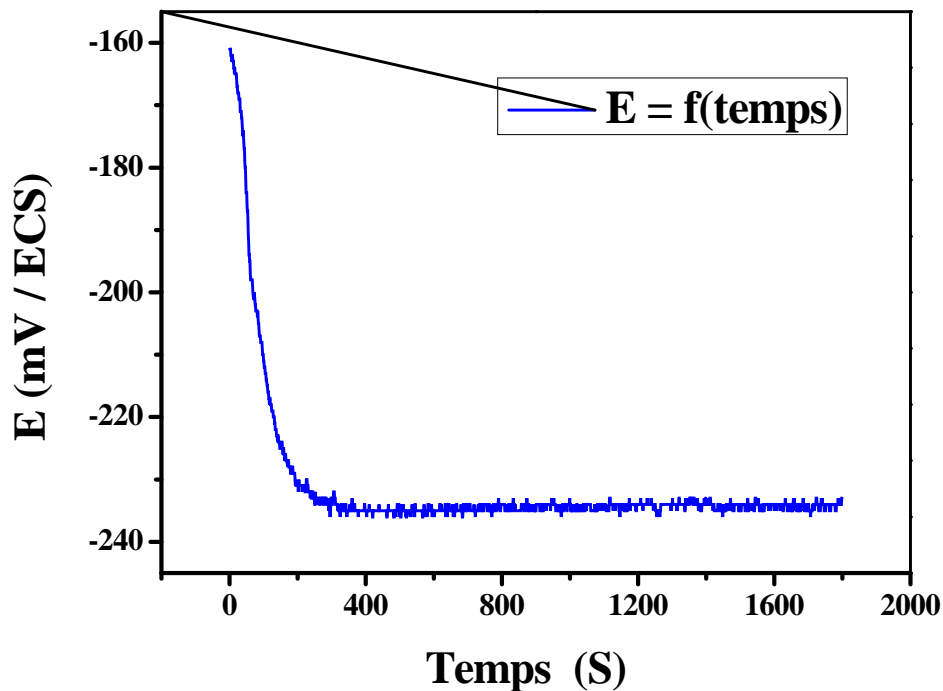
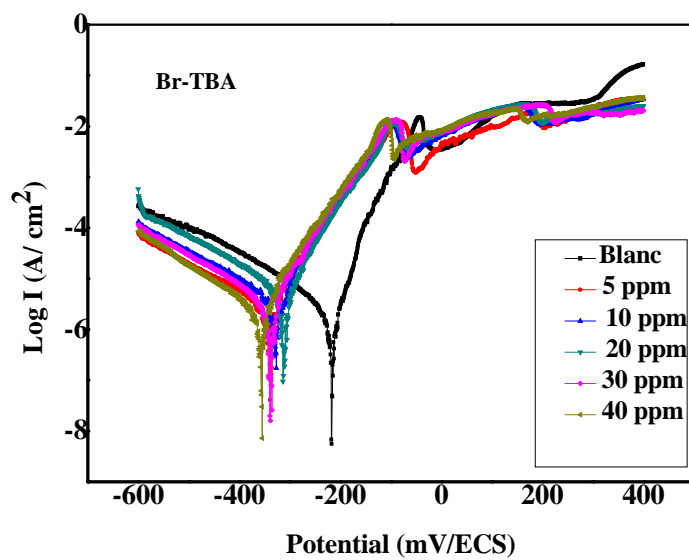


Figure III.5 : Courbe de potentiel libre du cuivre sans inhibiteur

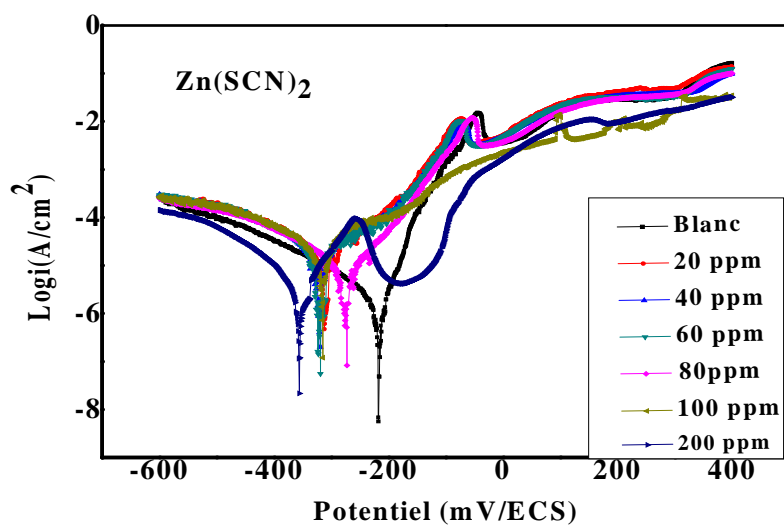
Le potentiel de corrosion diminue pendant les 5 premières minutes puis se stabilise à des valeurs comprise entre -234 et -235.6 mV. Donc le tout temps d'immersion avant chaque essai de polarisation a été fixé à 30 minutes.

III.3.2) Influence de la concentration de l'inhibiteur :

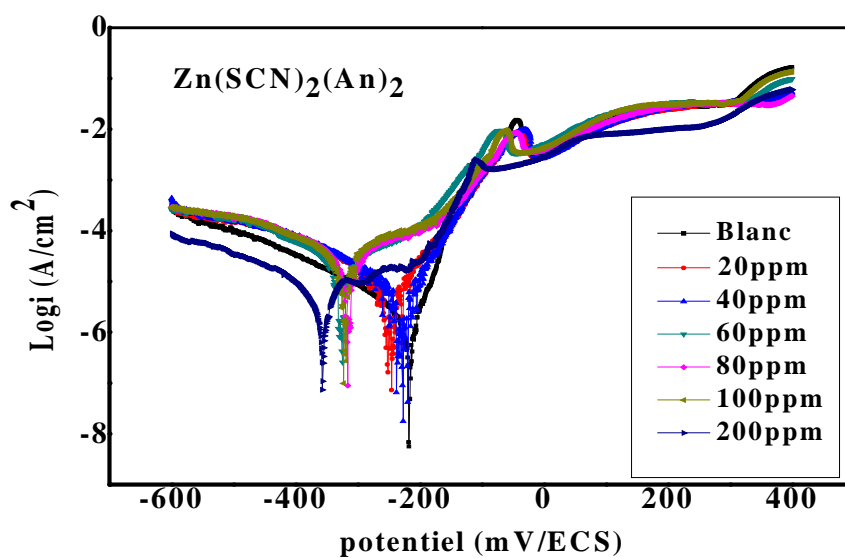
Les courbes de polarisation représentant le comportement du cuivre en milieu (0.5M HCl et 1N HNO₃), en absence et en présence des inhibiteurs utilisés à différentes concentration de **5ppm** jusqu'à **200ppm**, après un temps d'immersion de 30 min, sont représentées à l'échelle logarithmique dans la figure (fig.III.6)



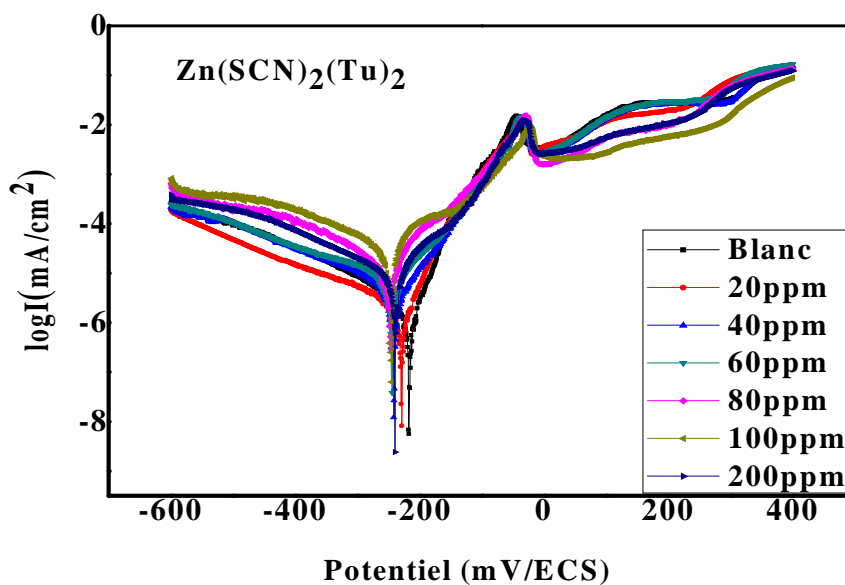
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.6 : Courbes de polarisation obtenues pour le cuivre immergé dans différentes concentrations de Br-TBA(a), Zn(SCN)_2 (b), $\text{Zn(SCN)}_2(\text{An})_2$ (c), $\text{Zn(SCN)}_2(\text{Tu})_2$ (d) dans 0.5M HCl et 1N HNO_3 , à température ambiante.

Les tableaux suivants, regroupent les valeurs des paramètres électrochimiques du cuivre déterminées après le traçage des droites de Tafel tel que: le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les coefficients de Tafel anodique (a) et cathodique (c), la résistance de polarisation (R_p).

Tableau III.4: paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du (Br-TBA) à différentes concentrations et à température ambiante

Test	$E(i=0)$ (mV/ECS)	R_p (K /cm^2)	I_{corr} (mA/cm ²)	a (mV/dec)	c (mV/dec)	E_{inh} (%)
Sans	-218.6	8.81	0.0057	49.7	-204.3	/
7 ppm	-346.0	5.66	0.0033	66	-202.4	42.1
10 ppm	-333.6	7.27	0.0032	57.3	-129.2	43.85
20 ppm	-312.2	5.23	0.0030	52.1	-112.5	47.36
30 ppm	-335.7	18.14	0.0029	58.4	-159.8	49.12
40 ppm	-357.8	7.58	0.0028	65.9	-189.2	50.87

Tableau III.5 : paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du (Zn(SCN)₂) à différentes concentrations et à température ambiante

Test	$E(i=0)$ (mV/ECS)	R_p (K /cm^2)	I_{corr} (mA/cm ²)	a (mV/dec)	c (mV/dec)	E_{inh} (%)
Sans	-218.5	8.82	0.0057	49.7	-204.3	/
20ppm	-317.1	1.02	0.0036	131.6	-170.4	36.84
40ppm	-321.4	1.36	0.0035	83.8	-94.2	38.59
60ppm	-321.5	3.49	0.0034	50.1	-94.2	40.35
80ppm	-316	2.77	0.0034	61.9	-84.2	40.35
100ppm	-316.3	0.29	0.0033	68.6	-124.5	42.10
200ppm	-356.9	5.14	0.0021	56.7	-53.1	63.15

Tableau III.6: paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du $(\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{An})_2)$ à différentes concentrations et à température ambiante

Test	$E(i=0)$ (mV/ECS)	R_p (K / cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	a (mV/dec)	c (mV/dec)	E_{inh} (%)
Sans	-218.6	8.82	0.0057	49.7	-204.3	/
20ppm	-250.8	0.038	0.0045	66.3	-90.7	21.05
40ppm	-231.8	17.77	0.0043	60.4	-89.4	24.56
60ppm	-286.8	2.30	0.0034	151.9	-141.1	40.35
80ppm	-317.5	1.09	0.0027	169.8	-176.5	52.63
100ppm	-321.8	0.93	0.0026	150.1	-193.2	54.38
200ppm	-357.6	4.14	0.0013	183.6	-114.3	77.19

Tableau III.7: paramètres électrochimiques du cuivre sans et avec addition du Th+ $(\text{Zn}(\text{SCN})_2)$ à différentes concentrations et à température ambiante

Test	$E(i=0)$ (mV/ECS)	R_p (K / cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	a (mV/dec)	c (mV/dec)	E_{inh} (%)
Sans	-218.6	8.82	0.0057	49.7	-204.3	/
20ppm	-230.2	8.44	0.00513	56.9	-315.8	10
40ppm	-242	4.56	0.0051	53.1	-211.4	10.52
60ppm	-246.8	2.66	0.0047	65.5	-104	17.54
80ppm	-236.5	1.12	0.0042	42.3	-77.1	26.31
100ppm	-246.8	0.9	0.0036	69.9	-98.6	36.84
200ppm	-241.8	1.74	0.0030	42.7	-118.2	47.36

L'analyse de ces courbes (fig. III.6) et les résultat dans les tableaux précédents (III.4 à III.7), montre en plus du déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives avec l'augmentation progressive de la concentration de l'inhibiteur qui implique un inhibiteur de type cathodique et pour cela on remarque aussi la diminution du courant de corrosion et résulte l'augmentation de courant partiel anodique et

diminution du courant partiel cathodique ,jusqu' une efficacité inhibitrice maximale qui correspond à une concentration de (200ppm).d'après ces résultats le $(\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{An})_2)$ est le meilleur inhibiteur de la corrosion du cuivre parmi les autres inhibiteurs avec une efficacité de 77.19%.

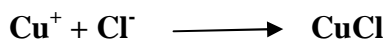
La réaction cathodique qui se produit sur la surface de cuivre en $0.5\text{MHCl}+1\text{NHNO}_3$ est la réduction de l'oxygène, puisque le Cu est plus noble ($E^\circ = +0.34\text{V}$) que H^+ de la série électromotrice, une réaction cathodique autre que le déplacement de H^+ doit expliquer la dissolution en métal. C'est aisément disponible en termes de reduction O_2 :



Tandis que, la réaction anodique se produit par la dissolution du cuivre dessus en deux étapes comme suite :



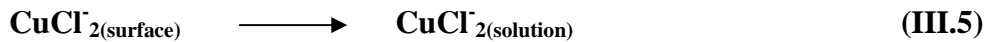
Le Cu^+ résultant, qui augmente le courant (**fig III.6**), réagit avec du Cl de la solution pour former le CuCl sur la surface de cuivre :



Le CuCl protège partiellement la surface et les résultats de cuivre en diminuant le courant à une valeur minimale (**jmin**), et transforme en raison de l'augmentation du potentiel au complexe cuivreux de chlorure, CuCl_2 , menant à une région courante limiteuse (**jlim**). [39]



Selon Bacarella et Griss, si le CuCl_2 est adsorbé sur la surface, alors il se dissoudra dans la solution ou s'oxydera plus loin aux ions cupriques comme suit :



La diminution considérable du courant cathodique, et anodique, et la variation négative des valeurs du potentiel de corrosion, avec la présence et l'augmentation de la concentration en inhibiteur (fig. III.6) sont principalement dus à la diminution des réactions cathodiques et anodiques par l'intermédiaire de l'adsorption des molécules de chaque inhibiteur sur la surface de cuivre.

III.4) teste d'immersion :

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure III.7 et comprend le matériel suivant : - échantillons en cuivre (**plaque du cuivre 1cm et 2cm**),

- 4 Bêcher,

- fil en nylon,

- fil de potence,

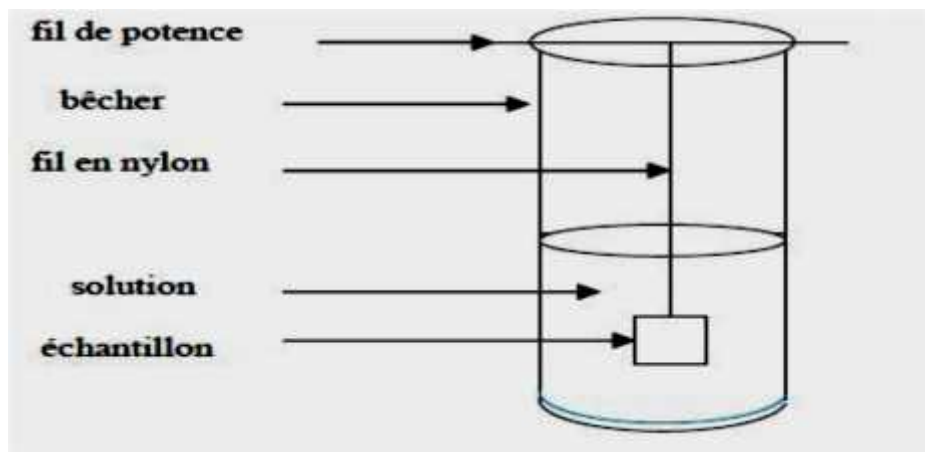


Figure III.7 : Dispositif expérimental

On utilise 4 béchers :

L'électrolyte est 0.5M de HCl dans 100 ml de l'eau distillée,

Bécher1 : Il contient une solution de chlorure d'hydrogène 0.5M de HCl,

Bécher2 : Il contient (0.5M de HCl+200ppm de Br-TBA)

Bécher3 : Il contient (0.5M de HCl+200ppm de $Zn(SCN)_2$)

Bécher4 : Il contient (0.5M de HCl+200ppm de $Zn(SCN)_2(Tu)_2$)

Après ça on couvre les béchers par du papier aluminium

La durée d'immersion a été fixée à 15 jours pour tous les tests.

Après 15 jours, on retire l'échantillon, puis nettoie à l'eau distillée. .

Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage on observe l'effet qui se produit à la surface du cuivre, la figure suivante présente les plaques de cuivre après 15 jours,



Figure III.8 : Les plaques de cuivre après 15 jours.

On observe après 15 jours les plaques et solution change :

Sans inhibiteur : le cuivre prend une couleur jaune et la solution bleu foncée qui montre la présence d'un excès d'ions Cu^{+2} ,

Br-TBA : le cuivre prend une couleur jaune foncée et la solution bleu claire qui montre la présence d'ions Cu^{+2} en faible concentration.

Zn(SCN)₂ : le cuivre prend une couleur marron claire et la solution transport qui montre ne pas change.

Zn(SCN)₂(Tu)₂ : le cuivre prend une couleur marron foncée un dépôt et la solution transport qui montre ne pas change.

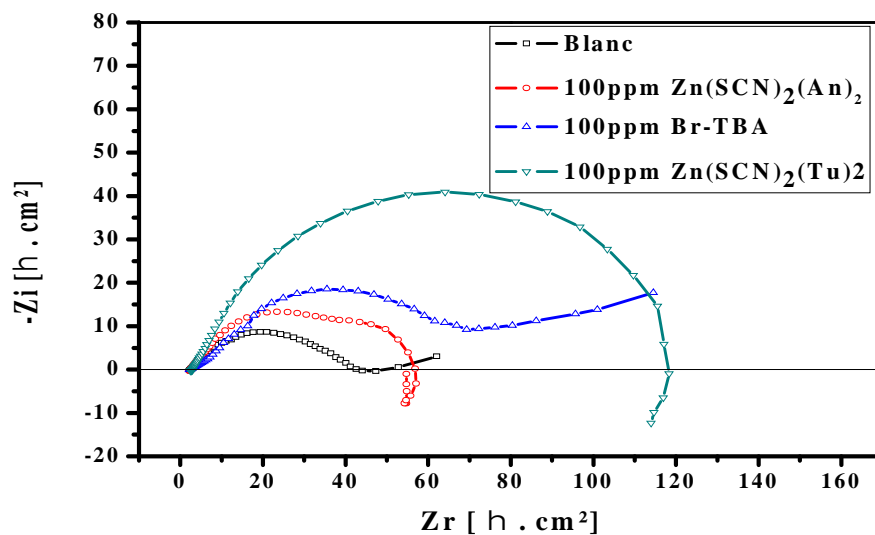
III.5) Test par spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les mesures d'impédance sont effectuées dans des conditions de circuit fermé en milieu acide, **0.5M** de HCl, avec une électrode de référence au calomel saturé (**ECS**) et électrode axillaire (Pt). Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 1 heure d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur

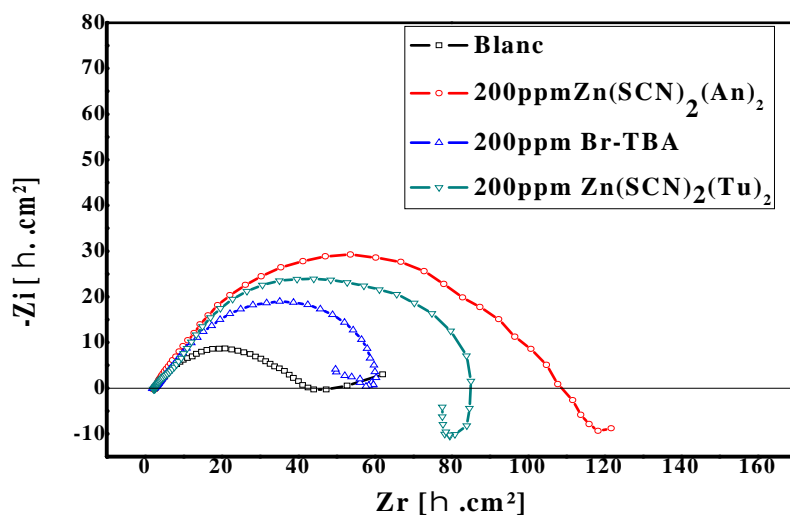
A. Condition opératoires :

- ✓ Domaine de fréquence : 100KHz à 10mHz
- ✓ Amplitude : 10mVolts
- ✓ Potentiel imposé : 0mV
- ✓ Surface de l'électrode de travail : 0.5cm^2
- ✓ Electrolyte : solution de HCl 0.5M

La figure III.9 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface cuivre/solution, obtenus au potentiel choisi dans le milieu 0.5 M du cuivre, sans et avec l'ajout d'inhibiteur.



(a)



(b)

Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist expérimentaux du cuivre dans des concentrations 100 et 200PPM.

Le tableau suivant présente les valeurs de la résistance de la solution et la résistance de polarisation obtenus pour la solution corrosive sans inhibiteur et à des concentrations 100 et 200ppm. Ces résultats sont également reportés dans ce tableau III.7, ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle et qui est déterminée par la **relation III.7** :

$$IE\% = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} \times 100 \quad (III.7)$$

R_p et R_p° : sont les résistances de polarisation avec et sans inhibiteur respectivement

Tableau III.8 : les valeurs de la résistance de polarisation du cuivre dans 0.5M et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration

Concentration en (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE%
Blanc	2.523	37.66	/
Zn(SCN) ₂ (An) ₂	100	2.619	45.97
	200	2.687	102.4
Zn(SCN) ₂ (Tu) ₂	100	3.254	119.5
	200	3.058	86.81
Br-TBA	100	3.340	70.86
	200	2.940	64.56

L'analyse des résultats présentes dans le tableau III.7 ,montre que résistance polarisation augmentation avec l'addition d'inhibiteur et l'efficacité du film protecteur formé sur la surface de cuivre augmente comme Zn(SCN)₂(An)₂,mais on remarque l'inverse pour l'autre inhibiteur Zn(SCN)₂(Tu)₂ et Br-TBA, le plus efficacité inhibitrice maximale observée chez le Zn(SCN)₂(Tu)₂ sur le cuivre, qui est de 68.48% ,et qui correspond à une résistance de polarisation qui dépasse 119.5 Ω / cm^2 .

III.6) Modélisation de l'interface :

Dans cette partie, nous allons chercher les circuits équivalents aux interface cuivre/électrolyte en absence et en présence d'inhibiteur, une demi-cercle tordu obtenu pour le cuivre nu, qui peut être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (2), que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [40]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (2)$$

Z_{CPE} : Élément à phase constante; C : Capacité; j : Nombre complexe;

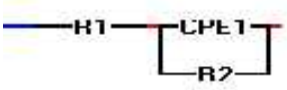
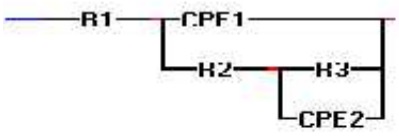
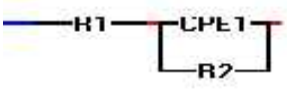
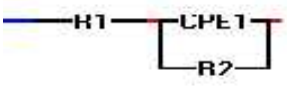
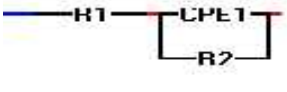

ω : Pulsation; α : Déphasage.

Le CPE devient la capacité quand le coefficient de déphasage est égal à 1.

$$Z_{dc} = \frac{-j}{C\omega}$$

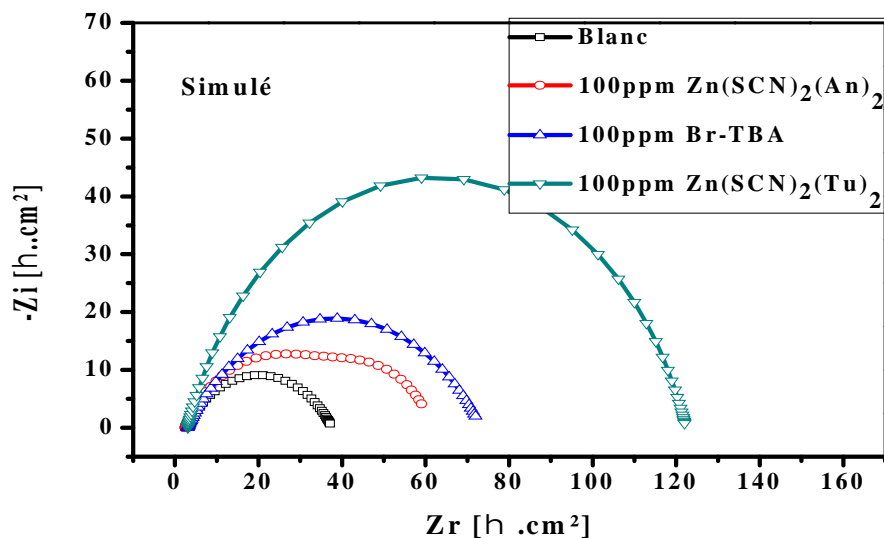
La figure (III.10) et présente les diagrammes de Nyquist simulé de l'interface cuivre/solution, sans et avec l'ajout d'inhibiteur.

Tableau III .10: circuit électrique équivalent à l'interface cuivre /electrolyte, sans et avec l'ajout d'inhibiteur

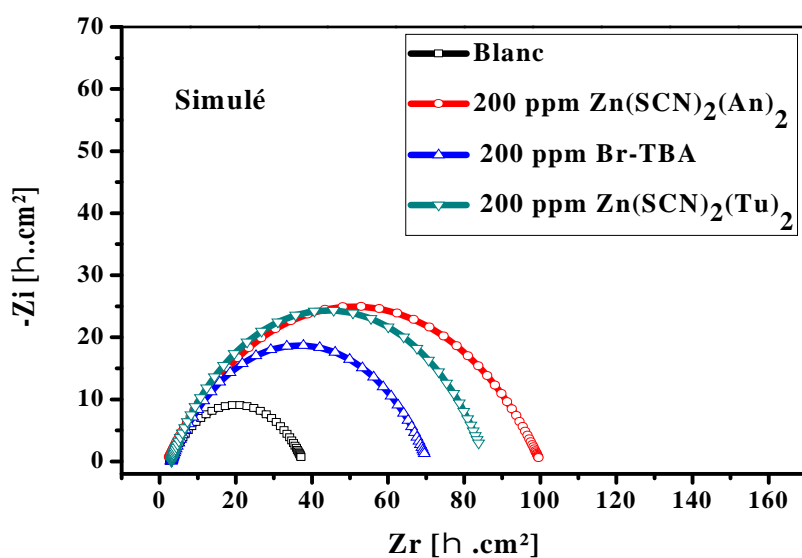
Inhibiteur en ppm		Circuit électrique
Sans inhibiteur		
An+Zn(SCN) ₂	100	
	200	
Th- Zn(SCN) ₂	100	
	200	
Br-TBA	100	
	200	

Pour le circuit équivalent on utilise des simples circuits sauf l'inhibiteur de Zn(SCN)₂(An)₂ on utilisé de circuit a plusieurs éléments pour la simulation car la courbe de Nyquist présenté deux boucle capacitives.

La figure (III.10) et présente les diagrammes de Nyquist simulé de l'interface cuivre/solution, sans et avec l'ajout d'inhibiteur.



(a)



(b)

Figure III.10 : Diagramme de Nyquist simulé, correspondant à l'électrode de cuivre sans et avec inhibiteur de concentration différent 100 et 200 PPM.

Tableau III.9 : les valeurs de simulation du cuivre de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration

Concentration (ppm)	en	R_{solution} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE1	CPE2	n_1	n_2
Blanc		2.5707	35.113	0.0038	/	0.607	/
Zn(SCN) ₂ (An) ₂	100	2.4675	46.82	0.004	0.102	0.658	0.72
	200	2.0618	98.683	0.0004	/	0.69	/
Zn(SCN) ₂ (Tu) ₂	100	3.0477	119.22	0.0004	/	0.799	/
	200	3.0806	82.484	0.0033	/	0.679	/
Br-TBA	100	3	70.36	0.0028	/	0.628	/
	200	3	67.418	0.002	/	0.799	/

L'examen des graphes (fig. III.10) et (tabl. III.9) montre que la résistance de transfert de charge (résistance de polarisation) augmente par rapport à celle de sans inhibiteur. Ceci confirme que l'inhibiteur est inhibe la corrosion de notre échantillon cuivre.

III.7) Conclusion :

Nous nous sommes intéressés, à l'étude de l'inhibition, par nos quatre inhibiteurs utilisés le Br-TBA, le Zn(SCN)₂, Zn(SCN)₂(An)₂, le Zn(SCN)₂(Tu)₂, qui synthèse au laboratoire, par polarisation potentiodynamique, et en suite on a testé la stabilité des films formes, par la méthode d'impédance électrochimique dans un différente concentration d'inhibiteur.

L'étude de l'influence de la concentration d'inhibiteur, a été observée pour le Zn(SCN)₂(An)₂, où elle atteint une valeur de **77.19%**, pour une concentration **200ppm**, et on observe que l'inhibiteur teste ont effet protecteur et en peut classes de l'ordre suivant :

Zn(SCN)₂(An)₂ > Zn(SCN)₂ > Br-TBA

Les mesures d'impédance ont montré qu'avec l'augmentation de la résistance de polarisation, l'efficacité inhibitrice augmente, jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur maximale, passant par une valeur minimale de $37.66 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ pour le cuivre nu, puis atteindre une valeur maximale d'environ $119.5 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ pour le $\text{Zn}(\text{SCN})_2(\text{Tu})_2$ assurant par ce fait une inhibition très satisfaisante de 68.48%.

Les résultats de la modélisation électrique obtenus confirment que l'adsorption d'inhibiteur sur surface du cuivre, conduit à la formation d'un film protecteur qui entraîne l'augmentation de la résistance de polarisation.

IV.1) Introduction :

Les modélisations et les simulations atomiques, commencent à devenir importantes dans le domaine de l'inhibition de corrosion. Nouvelles recherches, des efforts de développement, ainsi que des nouvelles possibilités d'utiliser la chimie assistée par ordinateur dans l'étude du comportement des inhibiteurs de corrosion sur les surfaces des métaux. Dans la dernière décennie, la chimie quantique s'est devenue une méthode effective pour étudier la relation entre la structure moléculaire, et ses propriétés inhibitrices.

L'approche de la mécanique quantique peut être capable de prédire des structures moléculaires qui présentent de plus meilleurs inhibiteurs de corrosion, car les interactions, entre la surface du métal et les inhibiteurs, ne sont pas bien assimilés. Pour cela, une compréhension à l'échelle moléculaire des interactions métal/inhibiteur, est extrêmement désirable, qui peut donner des aperçus sur le design d'inhibition avec des propriétés supérieures. [41]

Des travaux précédents ont étudié la simulation de l'adsorption d'inhibiteur sur la surface (111) du cuivre, en employant la technique de simulation Monté Carlo. Pour cela nous allons tenter de calculer l'énergie d'adsorption de certaines molécules, on va utiliser le logiciel **Materials Studio (v7.0)**, qui va nous permettre de calculer l'énergie d'adsorption de ces inhibiteurs.

IV.2) Matériels et méthodes :**✓ Logiciel utilisé :**

Logiciel de simulation de la science des matériaux nommé **Materials studio**, développé par **American Accelrys [42]**. C'est un logiciel flexible client-serveur, qui apporte à l'ordinateur quelques simulations avancées, et des technologies de modélisation

des matériaux. Il nous permet facilement, de créer et étudier des modèles de structures moléculaires, exploiter des graphes pour présenter les résultats. son intégration avec les outils standards de l'ordinateur, facilite la communication avec ces données.

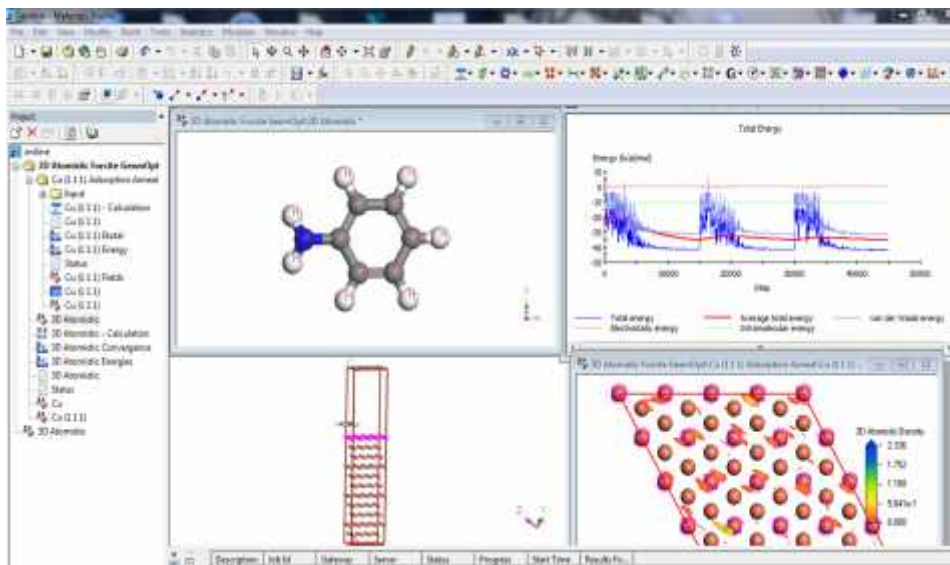


Figure IV.1 : Interface du logiciel matériel studio «v.7»

IV.3) Calcul de l'énergie et détermination des sites d'adsorption :

Un site d'adsorption à faible énergie est déterminé en effectuant une recherche Monté Carlo du volume du système substrat|adsorbat, durant cette recherche, la température est lentement diminuée. Ce processus est répété autant de fois, pour identifier davantage sites à énergie minimale. Au cours de la simulation, les molécules de l'adsorbat sont aléatoirement tournées, et déplacées au tour de la surface du substrat. La disposition est acceptée ou rejetée suivant les règles de sélection de la méthode Monté Carlo.

Le processus de simulation Monte Carlo tente de trouver l'énergie la plus basse pour l'ensemble du système. Les structures de l'adsorbat (molécule d'inhibiteur) sont réduites au minimum jusqu'à ce qu'ils répondent à certains critères spécifiés. La méthode Metropolis Monte Carlo utilisée dans cette simulation, les échantillons configurations

dans un ensemble en générant une chaîne de configurations, par exemple m, n, ... l'étape qui transforme la configuration m à n est un processus en deux étapes [43].

Premièrement, une configuration d'essai est générée avec une probabilité P_{mn} . Ensuite, soit la configuration proposée, n, est admis avec une probabilité P_{mn} ou de la configuration initiale, m est retenu avec une probabilité $1-P_{mn}$. La probabilité globale de transition, P_{mn} , est ainsi obtenue à partir de l'équation 2 [43]:

$$P_{mn} = P_{mn} \cdot P_{mn}$$

La probabilité d'une configuration, m, dans l'ensemble canonique est donnée par l'équation. IV-3 :

$$P_m = C e^{-\beta E_m} \quad IV - 1$$

Où C est une constante de normalisation quelconque, β est la température réciproque, et E_m est l'énergie totale de la configuration m.

La température réciproque est donnée par:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad IV - 2$$

Où k_B est le constant de Boltzmann et T la température absolue

L'énergie totale de la configuration m est calculée en fonction de la somme suivante [44, 45]:

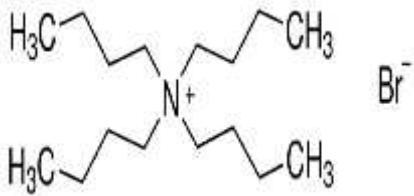
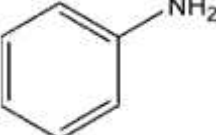
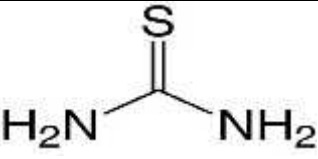
$$E_m = E_m^{AA} + E_m^{AS} + U_m^A \quad IV - 3$$

Où E_m^{AA} est l'énergie intermoléculaire entre les molécules de d'inhibiteur, E_m^{AS} est l'énergie d'interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal, et U_m^A est l'énergie intramoléculaire totale des molécules d'inhibiteur. L'énergie intramoléculaire d'inhibiteur n'est pas comprise que sa structure est fixe pendant toute la simulation; par conséquent, cette contribution de l'énergie est fixe et disparaît, puisque seules les différences d'énergie jouent un rôle dans les calculs du code Adsorption Locator.

IV.4) Résultat et discussion:

IV.4.1) Les molécules utilisées : regroupées dans le tableau IV.1 :

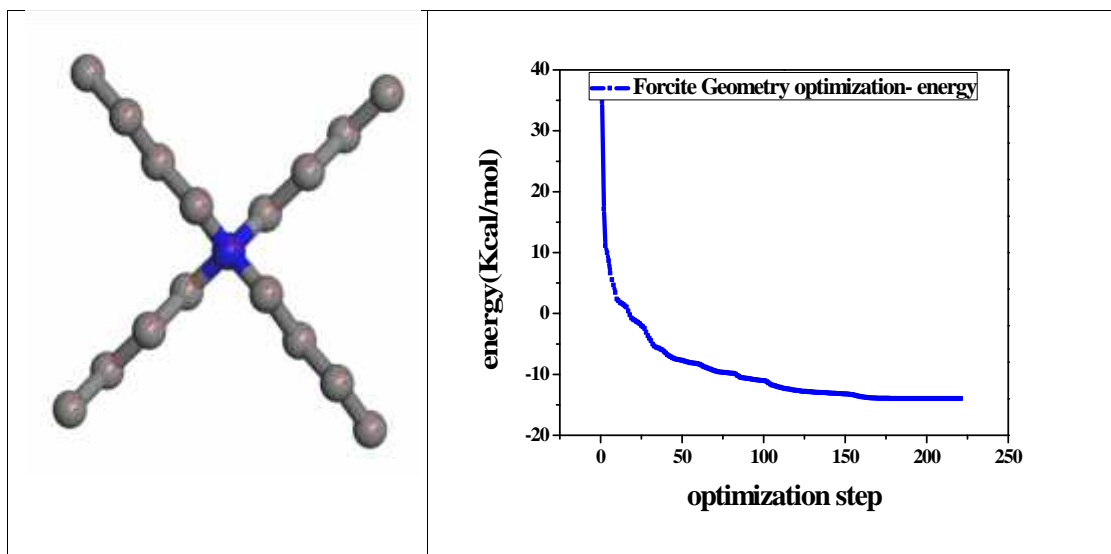
Tableau IV.1 : les molécules utilisées

Nom	symbole	Formule brute	Formule développée
Bromure de tétra-Butyl-Ammonium	Br-TBA	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NBr}$	
Le thiocyanate de potassium	KSCN	KSCN	$\text{K}^+ \text{ } ^-\text{S}-\text{C}-\text{N}$
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	
Thiourée	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	

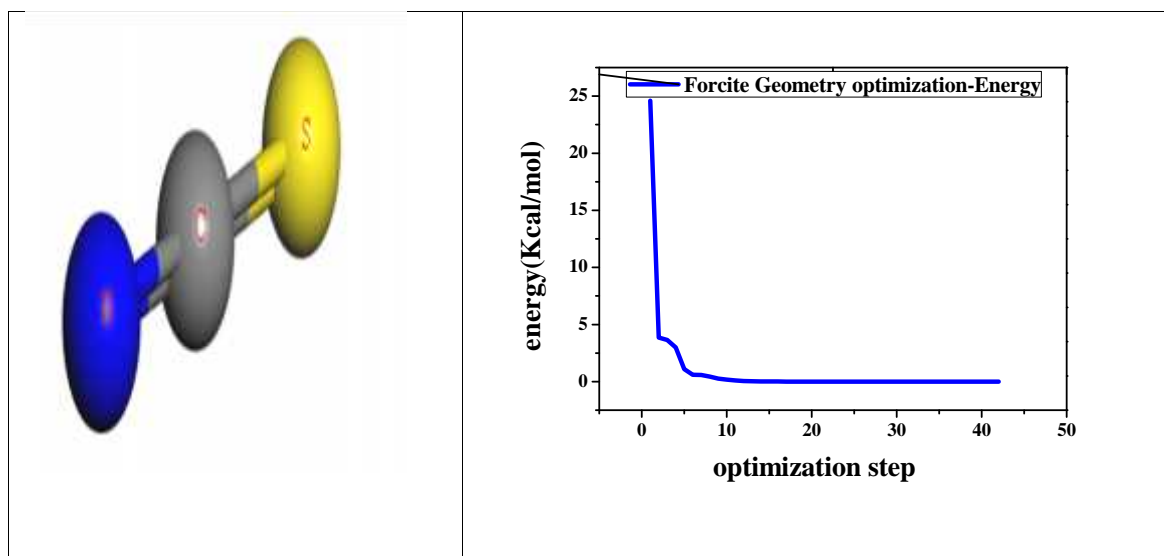
- ✓ Le réseau Cuivre :(111) ;
- ✓ structure de cuivre :(CFC) ;
- ✓ Le nombre de couches est : 6 dans la structure ;
- ✓ l'épaisseur du vide soit suffisamment grande : (15Å) ;

Les figures IV.2 suivante montre les courbes d'optimisation d'énergie des molécules d'inhibiteurs avant de mettraient sur la surface métallique.

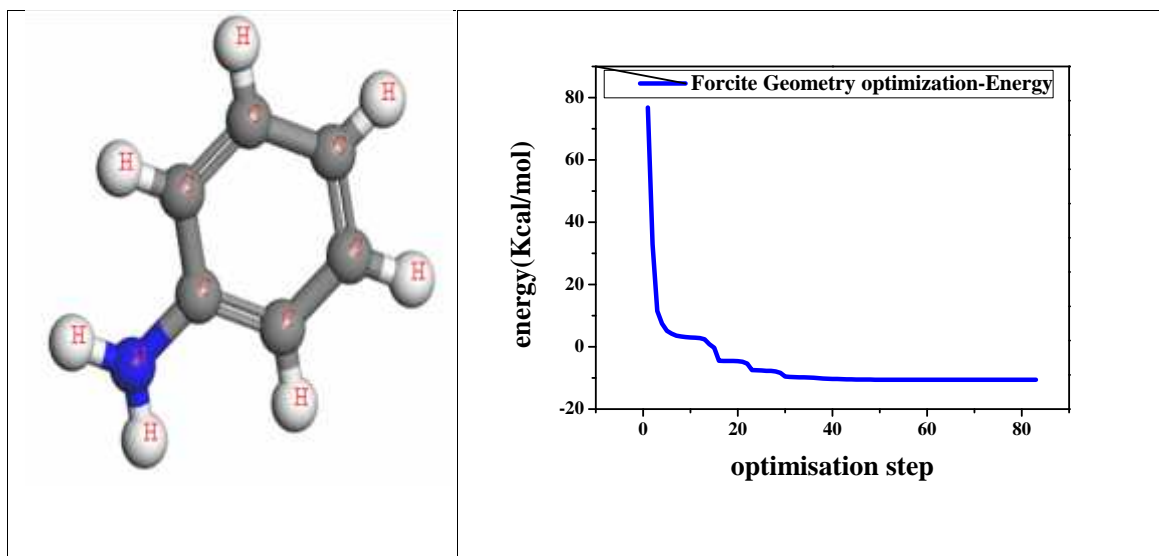
a) Le molécule de Br-TBA :



b) L'anion de thiocyanate :



c) La molécule de aniline :



d) La molécule de thiourée :

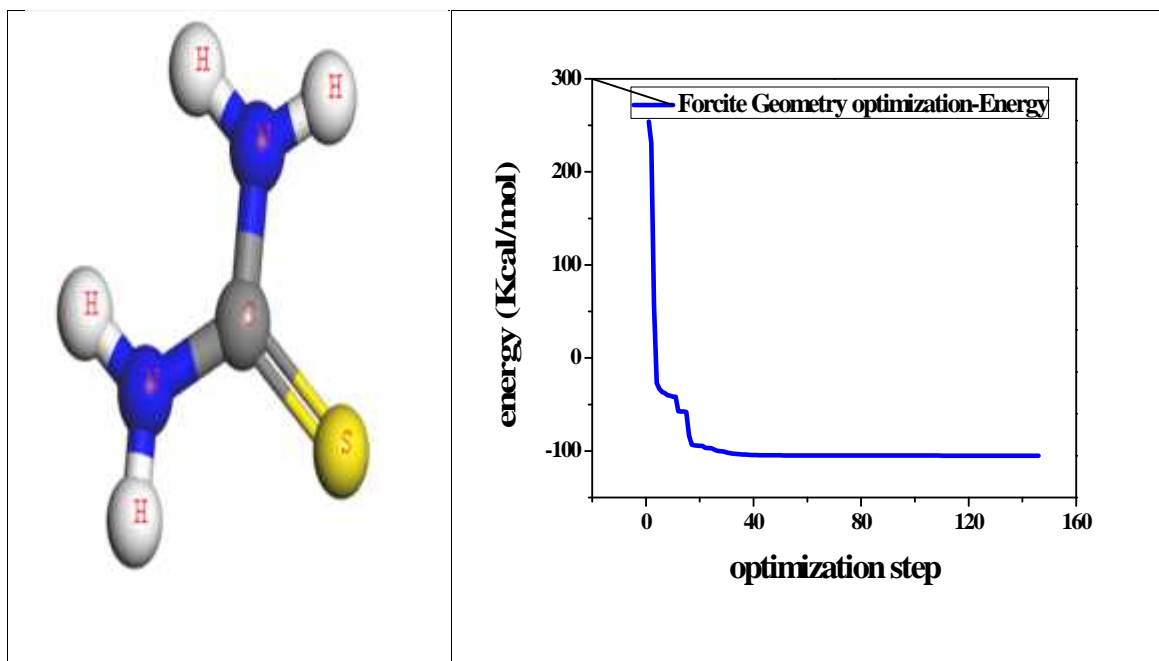


Figure IV.2 : courbes d'optimisation d'énergie des cations étudiés : Br-TBA(a), KSCN(b), aniline(c), thiourée(d), avant de les mettraient en contact avec surface du cuivre (111).

L'analyse de ces courbes permet de remarquer que le cation du (Thiourée) correspond à l'optimisation d'énergie la plus minime (-105Kcal/mol), tandis que l'anion (SCN) correspond à celle la plus efficace qui a passé d'environ (4.10^{-6} Kcal/mol), cette valeur représente l'énergie maximale par rapport aux autres molécules .de ce fait, on peut conclure que le (thiourée) est le plus stable parmi tous les cations étudiés.

Cette optimisation est réalisée à l'aide d'un processus itératif, où les coordonnées atomiques sont ajustées jusqu'à ce que l'énergie totale d'une structure soit minimisée [46].

IV.4.2) Calcul de l'énergie d'adsorption :

Technique de simulation Monte Carlo aidé à trouver les sites d'adsorption préférentiels sur la surface de cuivre par trouver les sites d'adsorption à basse énergie.

Les figures suivantes montrent l'énergie totale, les densités de sites d'adsorption préférentiels des molécules étudiés sur surface de cuivre(111), et la disposition optimale d'adsorption de ces molécules.

A) Le molécule de Br-TBA :

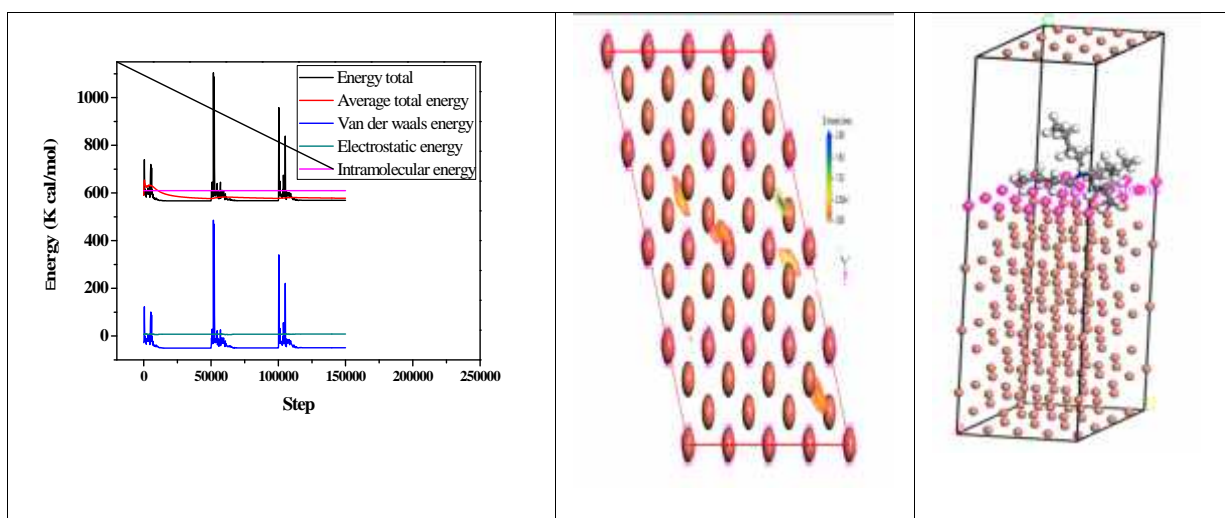


Figure IV.3 : Courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption de Br-TBA disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111).

B) l'anion SCN⁻ :

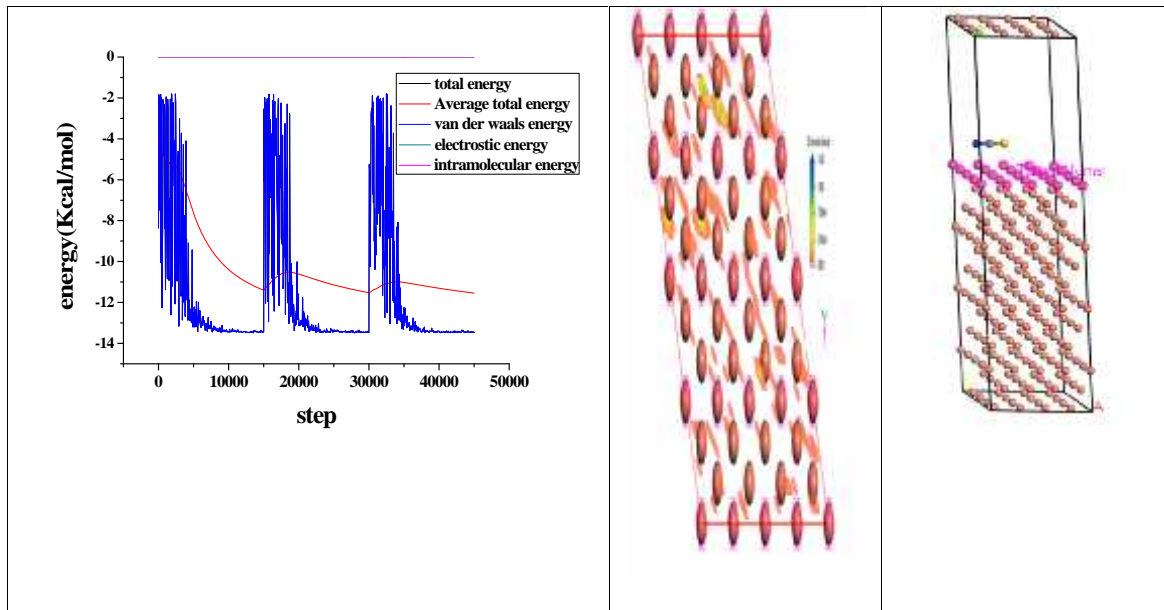


Figure IV.4: courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption de Thiocyanate, disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111).

C) la molécule de Aniline :

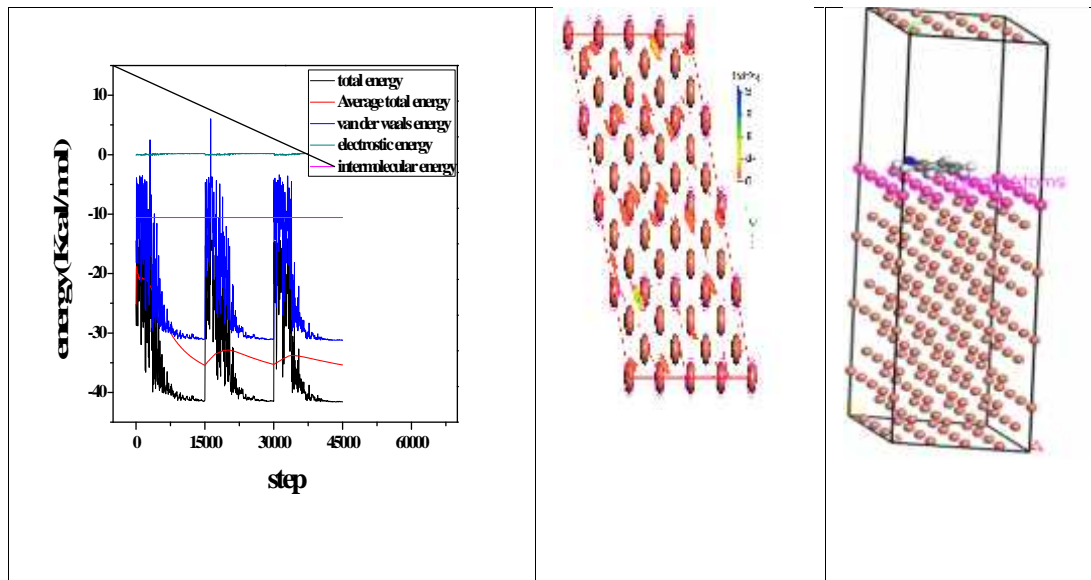


Figure IV.5: Courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption d'aniline, disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111) d'aniline

D) la molécule de thiourée :

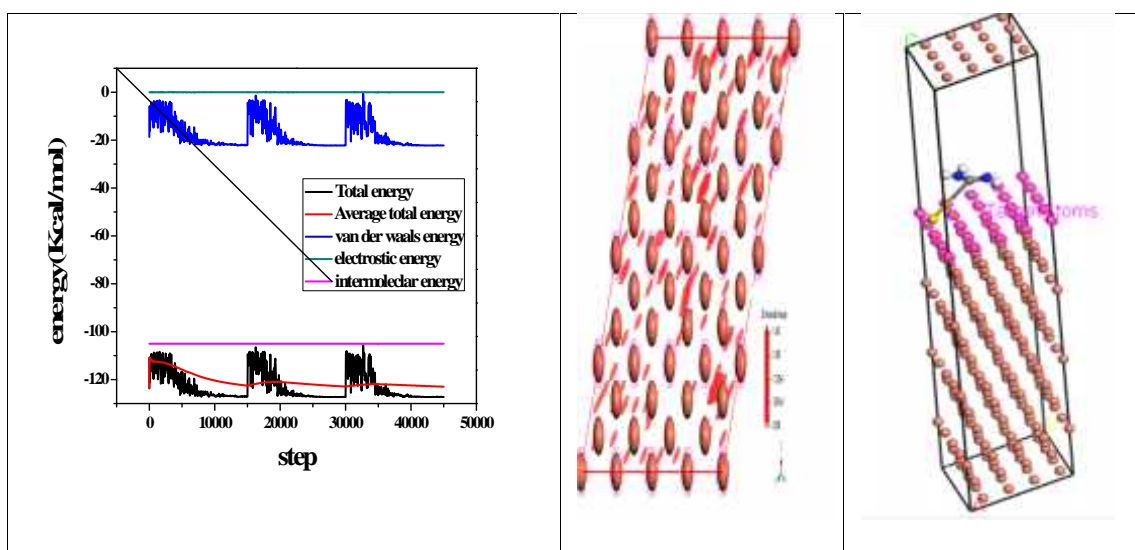


Figure IV.6: courbes de l'énergie totale et densités de sites d'adsorption du Thiourée et disposition optimale d'adsorption sur surface de cuivre(111)

L'analyse des courbes précédentes nous a permis de constater que les diverses énergies calculées lors de simulation selon un processus itératif de 3 cycles, chaque cycle comprend 50000 pas. Ces courbes présentent quelques similitudes notamment vis-à-vis leur allure, ainsi que la forme générale. On remarque que la contribution de l'énergie intermoléculaire égale l'énergie totale pour Br-TBA et molécule de thiourée, tandis que l'énergie de van der Waals égale l'énergie total pour le SCN⁻, est pour l'aniline l'énergie total est la somme de l'énergie Van der Waals et énergie intermoléculaire,

Les figures précédentes montrent les densités d'adsorption prévues des molécules sur la surface de cuivre (111). Comme on peut apercevoir à partir de ces figures, ces molécules présentent une habilité à être adsorbés sur la surface du cuivre, avec des densités d'adsorption relativement élevées. Les dispositions sont éparpillées sur la surface de manières différentes, suivant la molécule considéré.

Les tableaux suivante représentent les énergies totales et les énergies d'adsorption, mais on s'intéresse surtout à l'énergie d'adsorption, qu'est égale à l'énergie dégagée (ou bien consommée) lorsque les molécules sont adsorbés sur le substrat et on trouve aussi les dispositions optimales des divers molécules, qui correspondent à chaque disposition.

Inhibiteur	Energie Totale (kcal/mol)	Energie d'adsorption (kcal/mol)	Energie d'adsorption (kJ/mol)
Br-TBA	-81.0846	-691.04	-2893.2
Zn(SCN) ₂	-13.4898	-13.4898	-56.47
Aniline	-41.6802	-31.104	-130.22
Thiourée	-127.76	-22.463	-94.40

On remarque que le SCN⁻ correspond à l'énergie d'adsorption la plus supérieure (-13.4898), tandis que Br-TBA correspond à l'énergie d'adsorption la plus minime et Br-TBA (-691.04).

Les études computationnelles aident à trouver inhibiteur conformation et d'adsorption des sites les plus stables pour une large gamme de matériaux. Cette information peut nous aider à approfondir les connaissances sur le système de la corrosion, comme le point le plus probable d'adsorption, la densité d'adsorption de l'inhibiteur et l'énergie de liaison de la couche adsorbé.

Les résultats des simulations sont presque en accord avec les résultats expérimentaux, parce qu'ils suivent le même d'efficacité inhibitrice, sauf pour le Br-TBA, car on a trouvé qui est le plus efficace avec une énergie d'adsorption minimale, par contre on a trouvé qui est le moins efficace dans les résultats expérimentaux.

Cette simulation nous montre que le Br-TBA est le plus efficace grâce à sa longue chaîne, ce qui conduit à un taux de recouvrement de surface plus grand que les autres

inhibiteurs et aussi parce que son cation possède l'énergie d'adsorption la plus minime [47], ce qui implique l'adsorption la plus spontanée par rapport aux autres molécules.

Br-TBA> Aniline> Thiourée>KSCN

IV.5) Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une simulation de l'adsorption des différents molécules de nos quatre inhibiteurs en étude sur une surface de cuivre (111), à l'aide du logiciel « Materials Studio v.7 ». Cette simulation a permis de déterminer les sites d'adsorption à basse énergie, en calculant l'énergie d'adsorption, et de constater que l'énergies d'adsorption diminue avec l'augmentation de la taille de molécule, ce qui nous a permis de conclure que les résultats expérimentaux sont témoignés par ces résultat.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail, dans sa première partie, à l'étude de l'inhibition de la corrosion de cuivre, par des synthèses d'inhibiteur organique, dans un milieu acide de 0.5M en HCl+1N de HNO₃, par polarisation potentiodynamique et méthode de l'impédance.

A partir des résultats obtenus par les deux techniques électrochimiques dans un milieu acide et par l'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion au niveau de l'électrode de cuivre.

Les courbes de polarisation montrent que les inhibiteurs testés sont de type cathodique, ils modifient le potentiel de corrosion de cuivre (déplacement cathodique). Le pouvoir protecteur des films formés par ces inhibiteurs augmente avec la croissance de la concentration. La concentration optimale obtenue est 200ppm, qui donne une protection de (77.19%) pour Zn(SCN)₂(An)₂, est plus efficace par rapport aux autres inhibiteurs. La spectroscopie d'impédance électrochimique nous donne des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global avec les mécanismes réactionnels mis en jeu. À une concentration de 100ppm de Zn(SCN)₂(Tu)₂, l'efficacité de l'inhibiteur est de 68.48%, cette protection est obtenue à partir d'un mécanisme d'adsorption à la surface de métal, qui on montre ce phénomène pour l'inhibiteur dans les diagrammes de Nyquist, ils sont bloqués les sites actifs et par conséquent diminuant les courants de corrosion.

Les résultats de la simulation sont presque en accord avec les résultats expérimentaux, et confirment, pourquoi ces composés sont caractérisés par un pouvoir inhibiteur élevé. Ces résultats permettent de conclure que le bromure de tétra-butyle-ammonium est plus efficace grâce à sa longue chaîne alkyl, et aussi parce que son cation possède l'énergie d'adsorption la plus basse, avec un taux de recouvrement de surface plus grand que les autres inhibiteurs.

- [1]: V. K. Altukhov, I. K. Vorontsov, I. K. Marshakor and T. N. Klepinina, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 18 (1975) 1338.
- [2]: S. M. Mayanna and T. H. V. Setty, *Indian J. Chem.*, 10 (1972) 295.
- [3]: K. V. Urea, H. B. Rudresh and S. M. Mayanna, *Indian J. Chem.*, 15A (1977) 674.
- [4]: R. P. Russel and A. White, *J. Ind. Eng. Chem*, 19 (1927) 116
- [5]: Féron.d, millet.j.corrosion et anticorrosion généralités, in "anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et ouvrages industriels", Paris. Presses polytechnique et universitaires romandes, p.25-26.
- [6]: C. Horst, S. Tetsuya, and S. Leslie, "Corrosion," in Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer, 2006, p. 613-614
- [7]: S.Bensaada, corrosion, p.09-56
- [8]: L.Fonderie,les métaux au fil de l'histoire,1958.P.10-11
- [9]: G, Jacque, chimie le minimum à savoir, Paris.EDP sciences.2003.P.58
- [10]: G.D Bruce et A.B Divid, Handbook of corrosion data, USA.ASM international.1995.P.462
- [11]: G. Bianchi, P. Longhi, *Corrosion Science* 13 (1973) 853.
- [12]: P.Roberge, Handbook of corrosion engineering, USA.Mc Graw-hill companies, 2000, P.833-834-836.
- [13]: B.hayet, inhibition de la corrosion en milieu acide par la dérivés de dithioacétal de cétène, constantine.l'université Mentouri, 2011, p. 5.
- [14]: D.landlot, corrosion and surface chemistry of metals, Paris, first edition EPFL.Press .2007.P.545_448.

- [15]: N.Huynh, the inhibition of copper corrosion in aqueous environments with heterogellic, 2004, p.23.
- [16]: P.G.Fox and P.A.Bradley, *corros.Sci.* 20 (1980) 643.
- [17]: M. Scendo, *corros. Sci.* 50(6) (2008) 1584.
- [18]: G.Moretti and F. Guidi, *corros. Sci.*, 44(2002) 1995.
- [19]: P.Wang, D. Zhang, R. Qiu, Y. Wan, and J.Wu, *corros. Sci.* 80(2014) ,366.
- [20]: M. Scendo, *Corros. Sci.* 47(2005) 1738.
- [21]: A.Daflali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, and S.Kertit, *Corros. Sci.* 45(2003) 1619.
- [22]: S. Hong, W. Chen, Y. Zhang, H.Q. Luo, M. Li, and N.B.Li, *Corros.Sci.* 66 (2013) 308.
- [23]: Zhang D-Q, Cai Q-R, He X-M, Gao L-X, Kim GS, *Corros.Sci.* 51(2009) 2349.
- [24]: K.F.Khaled, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3225.
- [25]: Zhang, D.-Q., Xie, B., Gao, L.-X., Cai, Q.-R., Joo, H.G., Lee, K.Y, vol. 520(1) (2011) 356.
- [26]: Barouni, K., Bazzi, L., Albourine, A, *Annales de Chimie: Science des Matériaux*, vol.35(6) (2010) 333.
- [27]: Abdel Rahman.H.H, Moustafa.A.H,E, Awad.M.K, *Int.J.Electorchem. Sci*, vol.7(2012) 1266.
- [28]: Amin, M.A., Khaled, K.F, *Corrosion Science*, vol.52 (4) (2010)1194.
- [29]: Hong, Y., Patri, U.B., Ramakrishnan, S., Roy.,Babu, S.V, *Journal of Materials Research* ,vol.20(12) (2005) 3413.
- [30]: Hong, Y., Roy, D., Babu, S.V, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8(11) (2005) G297-G300.
- [31]: M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Blériot, *Revue des sciences de l'eau*, 8(1995) 57.
- [32]: D.-Q. Zhang, X.-M. He, Q.-R. Cai, L.-X. Gao, G. S. Kim, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1193.
- [33]: <http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Ressources/lic2/chimie/chi-exp/materiel/electrod-ecs.htm>.

- [34]: Laidi Babouri, étude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, Mémoire de Magister, L'université du 20 aout 1955 Skikda.2008.p 53.
- [35]: Ouici Houari Boumediene, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, thèse de doctorat, Université Abou bekr belkaid.Tlemcen. 2013. p24-25.
- [36]: Monsieur Dao Trinh, Devleppement de la technique de microscopie électrochimique à balayage en mode courant alternatif : mécanismes et cinétiques réactionnels, thèse doctorat, Unversité Pierre et Marie Curie-ParisVI, october 2011.p.26.
- [37]: mezhoud bilel, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, thèse de magister, Université Mentouri-Constantine. 2011. p.34.
- [38]: Banque de données de diffractomètre références [01-0637] pour le thiocyanate de zinc, et [74-2055] pour le nitrate de potassium.
- [39]: Bedroui Amel, Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre dans milieu chlorure, par des halogénures de tétra alkyle ammonium, Mémoire de Magister, Université de Laghouat, 2014-2015.p.61.
- [40]: Morakchi k, Hamel A, Zazoua A, Kherrat R,univeriste Badji Mokhtar,B.P., Annaba,Algerie,*Revue des énergie renouvelables* vol:11N°3(2008) 375.
- [41]: Lis.L, Wang Y.G, et al, *Corrosion Science*, Dio 10.1016/S0010-938X (99)00014-1(1999)1769.
- [42]: Yyzhen Mo, Hui Zhang, Jiachu Xu, *Journal of chemical and pharmaceutical research*, 2014 6(6):1534.
- [43]: Z.Shi, A.Aterns, *Corros.Sci*, 53 (2011)226.
- [44]: Khaled K.F, Abdel-Shafi N.S, *Int.j.Electrochem.Sci*, 6(2011)4077.
- [45]: Ermer O, *Springer Berlin Heidelberg*, vol 27(1976)161.
- [46]: le «Help» du logiciel Materials Studio.
- [47]: K.F.Khaled, *Electrochem Acta* 54(2009)4345.

:

الهدف من هذه الدراسة هو تقدير مدى فاعلية التثبيط ضد تآكل النحاس في محلول حمضي لمزج من حمض الكلور و حمض الأزوت بواسطة مثبتات من عائلة التيوسينات المعدنية التي تم تحضيرها بالمختبر ودراسة خصائصها بواسطة الأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء $Zn(SCN)_2(Tu)_2$, $Zn(SCN)_2(An)_2$, $Zn(SCN)_2$ إضافة الى المركب التجاري بروميد رباعي بانثيل امونيوم حيث قمنا بمقارنة فاعلية المركبات وذلك باستعمال طرق القياس جهد الاستقطاب الديناميكي و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية من أجل تحديد سلوك كل مركب أثناء عملية تثبيط التآكل. أثبتت النتائج المتحصل عليها من استكمال مستقيمات تافل على منحنيات الاستقطاب أن المركب « $Zn(SCN)_2(An)_2$ » يتميز بخاصية التثبيط العالية حيث تتجاوز % 77,19 عند تركيز 200مغ/لتر. كما تمت دراسة آليات التثبيط و فاعليتها بالنسبة للمركبات الأربعة نظرياً بالمحاكاة مونت كارلو حيث بينت هذه الدراسة انسجام النتائج المتحصل عليها بطرق القياس المستعملة.

الكلمات الرئيسية: التيوسينات , تآكل , تثبيط , النحاس جهد الاستقطاب الممانعة الكهروكيميائية , و المحاكاة.

Abstract:

This study is conducted around the corrosion inhibition of a copper in a mixture acidic solution of HCl and HNO₃ by an inhibiting formulation thiocyanates-based that was composed, synthesized, and characterized from DRX and IR at the laboratory. On the other hand, a comparative study was adopted to check the efficiency of the compounds Zn (SCN)₂(Tu)₂, Zn(SCN)₂ (An)₂, Zn(SCN)₂ and bromide of tetra-pentyl-ammonium. Steady-state current-voltage curves were combined with, electrochemical impedance spectroscopy to characterize the inhibiting properties of each compound and to optimize the concentration of the compounds. The results found proved that Zn(SCN)₂ (An)₂ was the most effective inhibitor. The later is effective of at 77, 19% with a concentration of 200 ppm. Nonetheless, the effectiveness of inhibiting and the mechanism of inhibition of the four examined inhibitors were discussed from a theoretical study by Monte-Carlo simulation. The results obtained, however, starting from simulation; polarization and impedance are in accordance.

Keywords: Thiocyanates, Corrosion - Inhibition, Copper, Polarization, EIS, MC Simulation

Résumé :

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion du cuivre dans un mélange de deux acides HCl et HNO₃ par une formulation inhibitrice à base de thiocyanates métalliques qui synthétisés et caractérisés au laboratoire par DRX et IR, nous avons étudié de façon comparative l'efficacité des composés Zn (SCN)₂(Tu)₂, Zn(SCN)₂ (An)₂, Zn(SCN)₂ and bromide of tetra-pentyl-ammonium. Le tracé des courbes de polarisation, et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisés. Afin d'optimiser la concentration et de caractériser le mode d'action de chaque inhibiteur. Les résultats obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel ont montré que le Zn(SCN)₂ (An)₂ est le plus efficace, son efficacité d'inhibition (77,19%) peut atteindre à une concentration de 200ppm. L'efficacité inhibitrice et le mécanisme d'inhibition des quatre inhibiteurs examinés ont été discutés avec une étude théorique par simulation Monte-Carlo entre les inhibiteurs. Les résultats obtenus à partir de la simulation, polarisation et d'impédance sont en bon accord.

Mots-clés: Thiocyanates, Corrosion- Inhibition, Cuivre, Polarisation, SIE, MC Simulation.